

**OBTENCIÓN DE CARBON ACTIVADO A PARTIR DE RESIDUOS DE LIMONCILLO
(*Cymbopogon citratus*) MEDIANTE ACTIVACIÓN CON ÁCIDO FOSFÓRICO**

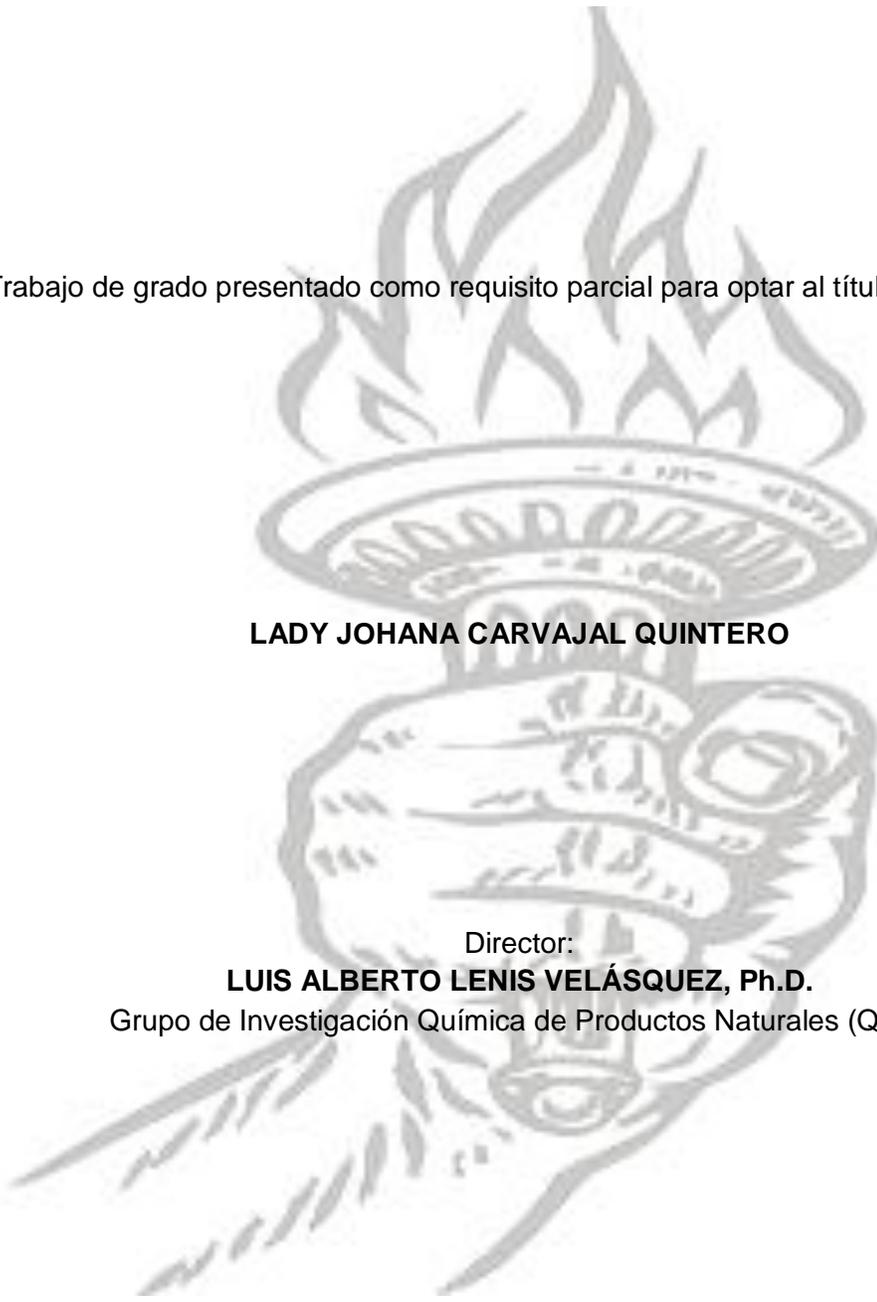
LADY JOHANA CARVAJAL QUINTERO



**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2015**

**OBTENCIÓN DE CARBON ACTIVADO A PARTIR DE RESIDUOS DE LIMONCILLO
(*Cymbopogon citratus*) MEDIANTE ACTIVACIÓN CON ÁCIDO FOSFÓRICO**

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de Química



LADY JOHANA CARVAJAL QUINTERO

Director:

LUIS ALBERTO LENIS VELÁSQUEZ, Ph.D.

Grupo de Investigación Química de Productos Naturales (QPN)

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYAN
2015**

Nota de Aceptación

Director _____
Ph.D. Luis Alberto Lenis Velázquez

Jurado _____
Ph.D Olga Lucia Hoyos

Jurado _____
Ph.D Ricardo Benítez Benítez

Fecha de sustentación: Popayán, 09 de abril del 2015

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría que estas líneas sirvan para expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que con su ayuda han colaborado en la realización de mis estudios.

Inicialmente agradecerle a Dios por guiarme como persona y como profesional, por bendecirme y nunca desampararme, regocijándome siempre en su sagrado manto.

Un muy especial agradecimiento a mi madre motor de mi vida, la cual a pesar de la circunstancias siempre estuvo acompañándome y apoyándome durante todos estos años, a mi hermano-padre Jorge que sin el no hubiera podido realizar mis estudios, gracias por tu apoyo moral y económico, a mis hermanos Iván, Karina y Ginna, acompañantes y guías de mi vida, apoyo incondicional, a mi prima hermana Lorena porque siempre creyó en mí y siempre me ha aceptado con mis errores, y en general a toda mi familia por su gran amor y acompañamiento incondicional.

Inmensamente agradecida con cada uno de los profesores del departamento de química por instruirme en mi formación académica y personal, en especial al Dr. Luis Alberto Lenis director de tesis, gracias por su orientación, el seguimiento y la supervisión continua de la misma, pero sobre todo por la motivación y el apoyo recibido a lo largo de estos años.

Especial reconocimiento merece el interés mostrado por mi trabajo y las sugerencias recibidas de la profesora y amiga Olga Lucia Hoyos, con la que me encuentro en deuda por el ánimo infundido y la confianza en mi depositada. También agradecerle al profesor Ricardo Benitez, por toda la ayuda recibida.

Quiero hacer extensiva mi gratitud a mis compañeros de carrera y amigos del alma, Carolina Coronell, Evelin, Edier, Victoria, Leidy alvira, Marcela, Leidy herrera, personas con las que se compartió tristezas y alegrías y sobre todo conocimientos, gracias por su amistad, cuentan conmigo siempre.

También quiero agradecer a compañeros y compañeras de universidad que siempre de alguna forma estuvieron prestos a colaborar en lo que más pudieran, Omar portilla, Paola sotelo, Lisbeth Benavides.

Un agradecimiento especial a dos hombres que fueron pilares de vida en el transcurso de estos años, a mi amigo y hermano del alma Jeyson, sin ti nada de esto sería posible, infinitamente agradecida por tu apoyo incondicional, y a Bernardo quintero, amigo y compañero de experiencias que nunca me dejo sola, me colaboro y apoyo siempre, mil gracias.

Finalmente gracias al grupo de investigación QPN y a cada uno de los laboratorios y grupos de investigación que permitieron que realizara mis análisis, laboratorio de bajas temperaturas, GIPEL, Catálisis.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
Resumen	10
Capítulo 1 Generalidades	
1.1 Introducción	12
1.2 Planteamiento del problema	14
1.3 Objetivos	15
1.3.1 Objetivo general	15
1.3.2 Objetivos específicos	15
Capítulo 2 Antecedentes	
2.1 Aplicaciones del carbón activo	17
2.1.1 Médicas	17
2.1.2 Disminución de emisiones en fase líquida	17
2.1.3 Disminución de emisiones en fase gaseosa	17
2.1.4 Recuperación y como catalizador	18
2.2 Estructura y características de los carbones activados	18
2.3 Mecanismo de adsorción	21
2.4 Procesos de obtención del carbón activo	23
2.4.1 Materias primas	23
2.4.2 Métodos de activación	25
2.5 Propiedades y técnicas de caracterización	26
2.5.1 Humedad	26
2.5.2 Cenizas	27
2.5.3 Densidad	27
2.5.4 Tamaño de malla	27
2.5.5 Índice de yodo	27
2.5.6 Índice de azul de metileno	28
2.5.7 Análisis elemental	28
2.5.8 Espectroscopia infrarroja (FTIR)	28
2.5.9 Análisis termogravimétrico	28
2.5.10 Isotermas de adsorción de nitrógeno	29
2.5.11 Microscopia electrónica de barrido	30
2.6 Limoncillo (<i>Cymbopogon citratus</i>)	30
2.6.1 Composición química de la planta	31
2.6.2 Aceite Esencial	32
2.7 Procesos de extracción del aceite esencial	33
2.8 Estudios previos sobre el residuo de limoncillo	36
2.9 Importancia Industrial	36
2.9.1 Composición del residuo	36
Capítulo 3 Sección Experimental	
3.1 Reactivos	38
3.2 Equipos	38
3.3 Recolección del material vegetal	39
3.3.1 Adecuación del material vegetal	39
3.3.2 Análisis proximal de las hojas de limoncillo	40
3.4 Extracción del aceite esencial del limoncillo	40

TABLA DE CONTENIDO

3.4.1 Caracterización del aceite esencial	41
3.5 Adecuación del residuo de limoncillo	41
3.6 Caracterización química del residuo	42
3.6.1 Análisis proximal	42
3.6.2 Determinación de carbono y materia orgánica	42
3.6.3 Análisis de estabilidad térmica	42
3.7 Obtención del carbón activo	43
3.7.1 Diseño de experimentos	43
3.7.2 Activación química	43
3.7.3 Pirólisis	44
3.8 Caracterización del Carbón activo	44
3.8.1 Análisis termogravimétrico (TGA)	44
3.8.2 Contenido de Humedad y cenizas	44
3.8.3 Análisis FT-IR	45
3.8.4 Adsorción del azul de metileno	45
3.8.5 Análisis elemental	46
Capítulo 4 Resultados y análisis	
4.1 Análisis proximal de las hojas del limoncillo	48
4.2 Extracción del aceite esencial	49
4.3 Caracterización del aceite esencial	50
4.4 Caracterización del residuo del limoncillo	51
4.4.1 Análisis proximal y contenido del carbono	51
4.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA)	53
4.5 Activación del material precursor	54
4.5.1 Efecto de la temperatura	55
4.5.2 Efecto de La relación de impregnación y concentración del ácido fosfórico	55
4.6. Caracterización del carbón activo	56
4.6.1 Análisis termogravimétrico (TGA)	56
4.6.2 Humedad y Cenizas	62
4.6.3 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)	63
4.6.4 Capacidad de adsorción con azul de metileno	68
4.6.5 Análisis elemental	72
Conclusiones y recomendaciones	74
Referencias Bibliográficas	78

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Superficie de un carbón activo con los grupos funcionales más frecuentes	19
Figura 2. Planta de Limoncillo	30
Figura 3. Limoncillo como cultivo de barrera	39
Figura 4. Hojas del limoncillo	39
Figura 5. Equipo destilador con reservorio tipo clevenger	41
Figura 6. Residuo del limoncillo homogenización	42
Figura 7. (a) Montaje procedimiento de impregnación. (b) baño de arena par control de temperatura.	43
Figura 8. (a) Equipo de agitación magnética, (b) Comparación de decoloración de la solución de azul de metileno en las 8 muestras de carbón activo	45
Figura 9. Curvas TGA y DTG de la pirolisis del residuo del limoncillo en atmosfera de nitrógeno	54
Figura 10-17. Análisis TGA y DTA para los carbones activados C.A 001, C.A 002, C.A 003, C.A 004, C.A 005, C.A 006, C.A 007, C.A 008	57
Figura 18-25. Espectros de infrarrojo de los carbones activados C.A 001, C.A 002, C.A 003, C.A 004, C.A 005, C.A 006, C.A 007, C.A 008	64
Figura 26. Barrido para determinar la longitud de onda del Azul de metileno	68

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Reporte de otros estudios de material precursor lignocelulosico para obtención del carbón activo	24
Tabla 2 Composicion química del limoncillo	31
Tabla 3 Ventajas y desventajas de procesos de extracción de aceite esencial	35
Tabla 4 Diseño de experimentos de extracción del aceite esencial	40
Tabla 5 Codificación de los carbones activos	43
Tabla 6 Puntos y volumen tomados para la curva de calibración de azul de metileno	45
Tabla 7 Composicion proximal de la hoja secada al aire	48
Tabla 8. Diseño experimental y resultados de extracción del aceite esencial de limoncillo	50
Tabla 9 Propiedades físicas del aceite esencial de limoncillo	50
Tabla 10 Análisis proximal y contenido de carbono del residuo de limoncillo	51
Tabla 11 Comparación de humedad, cenizas y carbono entre residuos lignocelulosos	52
Tabla 12 Características físicas de los Carbones activos frente a rangos típicos de carbones activos comerciales	62
Tabla 13 Datos obtenidos para la curva de calibración del Azul de Metileno	69
Tabla 14 Relación de condiciones de activación con adsorción de azul de metileno	71
Tabla 15 Análisis y porcentaje de rendimiento para los carbones activados con mayor adsorción	72

LISTA DE GRAFICAS

Grafica 1 Curva de calibración Azul de metileno	69
Grafica 2. Comportamiento del C.A (C.A 001-C.A 004), en la adsorción del Azul de metileno	70
Grafica 3. Comportamiento del C.A (C.A 005-C.A 008), en la adsorción del Azul de metileno	70

RESUMEN

El carbón activado es un material absorbente que presenta alta porosidad y superficie interna, características por las cuales se utilizan en diferentes procesos, como la descontaminación de agua, recuperación de solventes, control de emisiones, decoloración de líquidos, eliminación de olores, soportes catalíticos, entre otros. Estos carbones activos pueden obtenerse de material vegetal o mineral, del primero se utilizan generalmente los desechos agroindustriales, como los huesos, cuescos, endocarpios y demás partes que se consideran residuos, dándole así un valor agregado a estos y de cierta forma contribuyendo a disminuir la contaminación ambiental.

En el presente trabajo se indican los resultados de la caracterización físico-química del carbón activado obtenido a partir del residuo las hojas de limoncillo, obtenido después de la extracción vía arrastre por vapor de agua del aceite esencial presente en ellas.

La obtención del aceite esencial se realizó en un equipo de destilación con un reservorio tipo Clevenger mediante arrastre de vapor con agua y se determinaron condiciones de extracción con un diseño de experimentos de dos variables, la masa del material vegetal (150 y 75g) y el tiempo de extracción (1.5 y 3h). Con esto se pudo establecer que aproximadamente a la hora y media se ha alcanzado la extracción de la mayor proporción de aceite esencial sin importar la cantidad de material vegetal utilizado, obteniéndose como resultado un porcentaje de rendimiento de aceite extraído de 1.2% el cual se encuentra dentro de los valores reportados por otros autores.

La composición proximal y de contenido de carbono de las hojas de limoncillo indicó que es un precursor adecuado para la obtención de carbón activado.

El residuo obtenido fue sometido a una activación química con ácido fosfórico en concentraciones 30 y 60%, en el cual se controló la relación de impregnación (1.5, 1.8) y la temperatura de activación (300°C y 400°C), seguida de una pirolisis en un horno modificado en atmósfera inerte, controlando en este la temperatura, tiempo de pirolisis y flujo de nitrógeno, este procedimiento se realizó bajo un diseño de experimentos 2³, obteniéndose así 8 muestras.

El contenido de humedad (5.2-10.4%) y cenizas (5.15-8.13%) se encuentran dentro de los rangos permitidos para carbones activos comerciales, con los termogramas realizados se obtuvo que a temperaturas superiores de 300°C los carbones activos obtenidos son estables térmicamente. se observó con los espectros IR los grupos funcionales presentes en la superficie de las muestras presentándose para estas las bandas similares para otros estudios, la capacidad de adsorción se realizó en un espectrofotómetro UV en el cual se analizó la adsorción de los carbones activos sometiéndolos a agitación con una solución de concentración inicial de 200 ppm de azul de metileno, luego de 48 horas la solución presentaba una concentración final de 2.734 ppm, del análisis elemental se obtuvieron los contenidos N(1.3), C(47.38), H(2.56), S(0.00), y por diferencia el contenido de O(47.76).

CAPITULO 1

GENERALIDADES

INTRODUCCION

En la búsqueda de un nivel de vida mejor y de lograr un mayor desarrollo, en las últimas décadas el hombre ha aumentado el consumo de los recursos naturales y por ende una mayor producción de residuos de todo tipo, unos años atrás, los controles de estos eran muy pocos, dándose así un aumento en grandes dimensiones, contaminando zonas que hoy en día necesitarían grandes inversiones para su recuperación.

El manejo de los residuos producidos y el compromiso ambiental es uno de los propósitos primordiales de las industrias, ya que con esto se puede mejorar el balance económico del proceso productivo, además lo convierte en una estrategia comercial muy importante, dentro del sector industrial puesto que se ha dado el aumento en la demanda de productos afables con el medio ambiente. Esto ha dado también un gran impulso al desarrollo de tecnologías que disminuyan el volumen de residuos y que sean de menor peligrosidad, para ello los principios de la química verde promueven el uso de materias primas renovables o la transformación de los procesos industriales.

En la actualidad se utilizan diversas tecnologías para procesos que disminuyan estos agentes contaminantes, entre ellas está la reducción y eliminación de gases y de materia particulada; tratamientos del agua de consumo humano y de las aguas residuales, eliminación y purificación de sustancias y partículas contaminantes de las aguas negras, la desulfuración de los gases de chimenea etc. **[1]**. Estos procesos muestran ser desventajosos en la medida de que requieren equipos costosos y/o la necesidad de sustancias químicas altamente tóxicas.

El carbón activo es un absorbente comúnmente utilizado en procesos de descontaminación y retención de desechos tóxicos, con una alta eficiencia, pero sus campos de aplicación están limitados debido a su alto costo.

Existen procesos agroindustriales en donde se generan residuos y subproductos de bajo costo como el endocarpio del café, la cascarilla de arroz, el endocarpio del olivo, el residuo vegetal de la menta entre otros, materiales lignocelulosos con propiedades útiles para la producción de carbón activado, características que los convierte en una buena alternativa para proporcionarle valor agregado y además de obtener una solución económica y medioambiental. **[2-3]**

En Colombia existen procesos industriales en donde se generan desechos que han sido estudiados para la producción de carbón activo por ser ricos en carbono, tales como el endocarpio de la yuca, del coco, de la naranja, el residuo vegetal del café, cascarilla de arroz entre otros y debido a que la demanda de carbón activo en los últimos años ha sido del orden de 900–1300 T/año, del cual la mayor parte es abastecida por importaciones de países como Holanda, México y Brasil **[1]**. La obtención de carbón activado a partir de residuos de limoncillo se convierte en una

buena alternativa no solo para disponer de un carbón activo a un menor costo sino para proporcionarle valor agregado al residuo. Además de fomentar la producción del aceite esencial y de proporcionar un beneficio al medioambiente con el manejo de los residuos, que evitaría la acumulación de estos o las emisiones del transporte asociado a su eliminación, permitiendo su valorización.

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El carbón activado es un material absorbente que presenta alta porosidad y superficie interna, características por las cuales se utilizan en diferentes procesos como la descontaminación de agua, recuperación de solventes, control de emisiones, decoloración de líquidos, eliminación de olores, soportes catalíticos, entre otros.

La distribución y el tamaño de poro del carbón activo pueden ser controlados mediante el proceso de su activación que se logra físicamente, químicamente o por la mezcla de los dos procesos.

El carbón activado comercial es preparado a partir de materias primas de origen vegetal o mineral que son ricas en carbono, con bajo contenido de ceniza y alto rendimiento de masa, la adecuada selección del precursor determinará las características del carbón activo.

La elaboración de este trabajo permite la elección de las condiciones de preparación de los carbones activados obtenidos a partir del residuo de limoncillo, de forma que se maximice una característica determinada de los mismos o una combinación de características apropiada para su uso final.

Proporcionándole así un valor agregado al residuo, además de convertir en un proceso integral la extracción del aceite esencial de del limoncillo y dándole una solución a la problemática de la producción de residuos agroindustriales

1.3. OBJETIVOS

1.3.1. OBJETIVO GENERAL

Evaluar las características del carbón activado obtenido a partir de residuo de limoncillo (*Cymbopogon citratus*) después de la extracción del aceite esencial, cultivado en la vereda La Milagrosa del municipio de Inzá-Cauca

1.3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar los parámetros óptimos de extracción del aceite esencial.
- Establecer la composición proximal de la materia prima vegetal y del residuo obtenido después de la extracción del aceite esencial.
- Comparar la calidad del carbón activado, obtenido a partir de residuo del limoncillo con otros estudios que utilizan diferentes materiales vegetales precursores.
- Establecer las características y propiedades del carbón activo obtenido para proponer su aplicación.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

El carbón activo es materia carbonizada de origen vegetal o mineral que poseen carbón amorfo y un cierto contenido de grupos químicos superficiales principalmente de oxígeno y nitrógeno. Al someterse a un tratamiento de activación incrementa su área superficial, adquiriendo una estructura reticular similar a la del grafito, la cual es extremadamente porosa y presenta áreas de hasta 1200-1500 m²/g de carbón [4].

2.1 Aplicaciones del carbón activo

Desde la antigüedad se utilizaban materiales carbonizados como ayuda para la desintoxicación de enfermos, actualmente las aplicaciones de los carbones activos se han extendido a muchos campos tecnológicos debido a que es un absorbente muy versátil, entre sus muchos usos se encuentran:

2.1.1 Médicas: como antídoto para personas con intoxicaciones agudas, además puede ser utilizado en capsulas y comprimidos, para tratar casos de flatulencia, meteorismo e indigestión, y como uso tópico en caso de piquetes y mordidas de insectos u otros animales o en irritaciones causadas por plantas [3].

2.1.2 Disminución de emisiones en fase líquidas:

- **Tratamiento de aguas:** potabilización, eliminación de olor, color, sustancias químicas, bacterias.[5]
- **Purificación de agua de procesos:** industria farmacéutica, procesos de semiconductores y procesos químicos.
- **Tratamientos de aguas residuales sanitarias:** compuestos no biodegradables.
- **Tratamiento de aguas residuales industriales:** como agente pulidor, eliminación de compuestos orgánicos e inorgánicos.
- **Eliminador de sustancias coloridas o de precursores que causan color:** en la refinación de azúcar, decoloración de glucosa de maíz, glicerina, gelatina, pectina, jugos de frutas, aceites comestibles, vinos, dentro de estos procesos van los solventes utilizados en la tintorerías para el lavado en seco.[5]
- **Eliminación de sustancias que interfieren con la cristalización:** en la industria química y azucarera
- **Eliminación de olores:** de alcoholes y solventes, bebidas alcohólicas y aguas residuales en acuarios
- **Eliminación de compuestos que causan espuma** que afecta los procesos de absorción, evaporación, agitación o aeración, en purificación de soluciones de electroplateado [6]

2.1.3 Disminución de emisiones en fase o flujo gaseoso:

- **Purificación de aire y gases:** Eliminación de olores a sudor, humo de cigarrillo, solventes, medicamentos en aéreas públicas cerradas, en aeropuertos, hospitales, oficinas, submarinos, teatros, laboratorios, gasolineras, quemaduras, el ozono

retención de olores generados en casa de habitación y restaurantes, campanas para cocina.

- **Recuperación de solventes:** industrias de pinturas, adhesivos, hules, plásticos, química, textil, en tratamientos de aire.
- **Equipos:** de protección respiratoria, deodorización de venteos provenientes de drenajes y de plantas de tratamiento de aguas residuales
- **Recuperación de Bio-gas** de rellenos sanitarios en la purificación del gas metano, purificación de gases industriales ($\text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CH}_2\text{CH}_2, \text{N}_2, \text{O}_2, \text{CH}_4$, etc.), cánisters para los automóviles (evitando que los vapores de la gasolina pasen al motor), filtros de cigarrillos para adsorber las moléculas más grandes tales como la nicotina y el alquitrán que en este caso son las más dañinas, retención de etileno desprendido por frutas y vegetales en espacios cerrados, con el objeto de evitar que dicho compuesto acelere la maduración.

2.1.4 Recuperación y catalizador: aplicaciones como la recuperación de oro y plata; y como catalizador o soporte para catalizadores que permiten realizar procesos químicos bajo ciertas condiciones que pueden ser óptimas para el medio ambiente [7]

En el 2013 el consumo mundial aproximado de carbón activo fue de 1.5 millones de toneladas. Con un crecimiento estimado de 7,9 % por año, se prevé para el 2018 un consumo de 2.2 millones de toneladas [8] Los países de mayor producción se concentra en China, Japón, Estados Unidos y Europa, Colombia tiene un consumo anual aproximadamente de 900 t/a. [9] y el precio de estos carbones está sujeto a las propiedades de calidad (porosidad y lugar de fabricación).

2.2. Estructura y características de los carbones activados

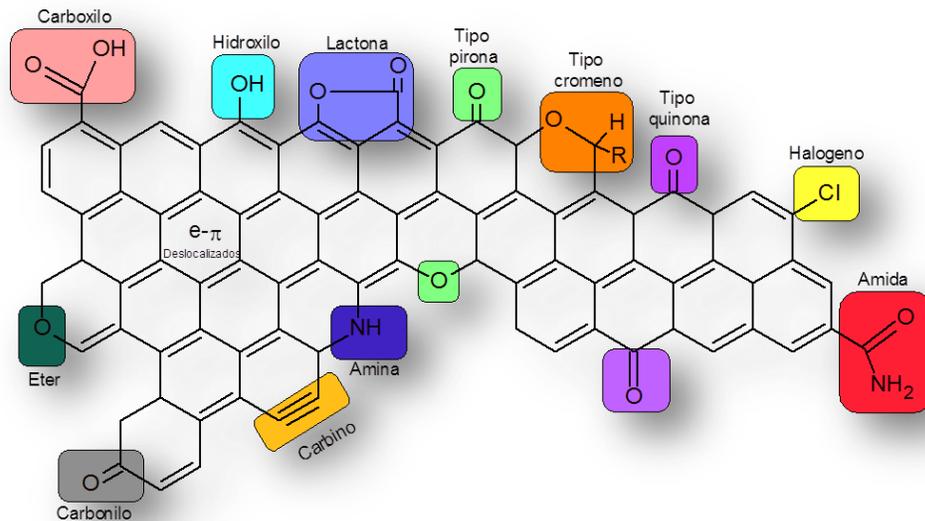
Desde el punto de vista de la composición química, el carbón activo es carbón prácticamente puro, al igual que lo es el diamante, el grafito, el negro de humo y los diversos carbones minerales o de leña, es decir, el carbón activo es una forma desorganizada de grafito, debido a impurezas y al método de preparación (proceso de activación). Las capas están cohesionadas por uniones carbón – carbón. La composición química del carbón activo es aproximadamente un 75-80% en carbono, 5-10% en cenizas, 60% en oxígeno y 0,5% en hidrógeno.

Las principales características de los carbón activos están dadas por sus propiedades físicas y químicas, su estructura porosa es tal vez la principal propiedad física que los caracteriza y esta se encuentra entre las capas desordenadas de grafito. De acuerdo a la IUPAC los poros se pueden clasificar en: microporos (amplitud de poro menor 2×10^{-9} m), mesoporos (amplitud de poro 2.0 a 50×10^{-9} m), macroporos (amplitud de poro mayor que 50×10^{-9} m). [7]

Esta microestructura está formada por un conjunto irregular de láminas de grafeno ordenadas aleatoriamente y los espacios interlaminares constituyen su porosidad, sin embargo esta estructura no llegara a reordenarse a la forma grafitica, incluso si se somete a tratamiento térmico hasta 3000°C [3].

La naturaleza química de un carbón activo también define sus propiedades adsorbentes, ya que la superficie del carbón contiene una serie de grupos funcionales, principalmente grupos oxigenados y nitrogenados que determinan su naturaleza. Estos grupos funcionales se forman en los procesos de activación cuando los radicales libres de la superficie del carbón interactúan básicamente con átomos de oxígeno y nitrógeno, provenientes del precursor o de la atmosfera.

Figura 1. Superficie de un C.A con los grupos funcionales más frecuentes.



En la Figura 1 se observa los grupos funcionales más frecuentes en la estructura de un carbón activo, los cuales junto con los electrones π deslocalizados son los responsables de la reactividad química de la superficie [18].

Son dos características fundamentales en las que se basan las aplicaciones del carbón activado: su elevada capacidad de eliminación de sustancias y baja selectividad de retención.

La elevada capacidad de eliminación de sustancias se debe a la alta superficie interna que posee, si bien porosidad y distribución de tamaño de poros juegan un papel importante. En general, los microporos le confieren la elevada superficie y capacidad de retención, mientras que los mesoporos y macroporos son necesarios para retener

moléculas de gran tamaño, como pueden ser colorantes o coloides y favorecer el acceso y la rápida difusión de las moléculas a la superficie interna del sólido [9].

Por otra parte, el carbón activado tiene escasa especificidad ante un proceso de retención, es un absorbente “universal”. No obstante, por su naturaleza apolar y por el tipo de fuerzas implicadas en el proceso de adsorción, retendrá preferiblemente moléculas apolares y de alto volumen molecular (hidrocarburos, fenoles, colorante, etc.), mientras que sustancias como nitrógeno, oxígeno y agua prácticamente no son retenidas por el carbón a temperatura ambiente. De ahí que más de 190.000 toneladas al año (de las 375.000 producidas) se destinen a la eliminación de contaminantes procedentes de sectores muy variados, tanto en fase gas (sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, vapores de gasolina) como líquida (aguas potables, industriales y residuales, tintorerías) [9].

Las propiedades adsorbentes de un carbón activado no dependen únicamente de la superficie y la porosidad. En particular las sustancias polares se retienen débilmente sobre la superficie (apolar) del carbón. En estos casos, la fijación al carbono de “heteroátomos”, principalmente oxígeno e hidrógeno, formando estructuras o grupos funcionales tipo ácido carboxílico, lactosas, carbonilo, etc., elevan la afinidad de las sustancias polares por la superficie del adsorbente y pueden imprimir un carácter ácido-base al carbón.

Los grupos carboxilo, hidroxilo y lactona se comportan como ácidos en medio básicos. La cantidad de grupos superficiales determinan el carácter básico o ácido del carbón activo y la forma y el comportamiento que adopten estos grupos que pueden interactuar entre ellos, estará afectado además por el pH de la solución en el proceso de adsorción [10].

Cuando la sustancia a eliminar tiene una polaridad apreciable, bajo volumen molecular y está muy diluida en aire la retención a temperatura ambiente por el carbón sólo es efectiva si se impregna con reactivos específicos o se aprovechan las propiedades catalíticas del carbón. De esta manera, tras la adsorción se producen unas reacciones químicas que transforman los productos tóxicos en inertes que se adsorben o quedan retenidos en la porosidad del carbón.

Optimizar la textura porosa y química superficial de un carbón activo no siempre es una tarea sencilla máxima si se tiene en cuenta que la textura porosa y la química superficial pueden estar interrelacionadas. Por ejemplo, un aumento en el contenido en grupos superficiales oxigenados puede modificar la textura porosa de un carbón ya que se pueden bloquear parte de los microporos lo que disminuye la accesibilidad al sistema poroso. Un tratamiento térmico a temperaturas elevadas para eliminar grupos superficiales puede también producir un colapso de la textura porosa disminuyendo también el volumen de poros.

Los carbones activos pueden clasificarse atendiendo al tamaño de las partículas en **carbón activado en polvo (CAP)** y **carbón activado granular (CAG)**. Los CAP presentan tamaños menores de 100 μm . Siendo los tamaños típicos entre 15 y 25 μm . Los CAG presentan un tamaño medio de partícula entre 1 y 5 mm. Los CAG pueden dividirse en dos categorías: (i) **carbón activado troceado** (o sin forma) y (ii) **carbón activado conformado** (o con una forma específica, cilindros, discos, etc.) los carbones activados troceados se obtienen por molienda, tamizado y clasificación de briquetas de carbón o de trozos más grandes. Los carbones conformados pueden obtenerse por peletización o por extrusión de carbón en polvo mezclado con distintos tipos de aglomerantes. Existen además otras formas de adsorbentes de carbón, como las fibras de carbón activadas, las telas y los fieltros de carbón activado, las estructuras monolíticas, las membranas de carbón, etc. [7].

2.3 Mecanismos de Adsorción

La adsorción es un proceso por el cual los átomos en la superficie de un sólido, atraen y retienen moléculas de otros compuestos. Estas fuerzas de atracción son conocidas como “fuerzas de Van Der Waals”. Por lo tanto al ser un fenómeno que ocurre en la superficie mientras mayor área superficial disponible tenga un sólido, mejor adsorbente podrá ser, el carbón activado es un producto que posee una estructura cristalina reticular similar a la del grafito; es extremadamente poroso y puede llegar a desarrollar áreas superficiales del orden de 1.500 metros cuadrados, por gramo de carbón [11].

Todos los átomos de carbón en la superficie de un cristal son capaces de atraer moléculas de compuestos que causan color, olor o sabor indeseables, la diferencia con un carbón activado consiste en la cantidad de átomos en la superficie disponibles para realizar la adsorción. En otras palabras, la activación de cualquier carbón consiste en “multiplicar” el área superficial creando una estructura porosa. Es importante mencionar que el área superficial del carbón activado es interna.

Para darse una idea más clara de la magnitud de la misma, un gramo de carbón en trozo el cual se muele muy fino para incrementar su superficie, como resultado se obtendrá un área aproximada de 3 a 4 metros cuadrados, en cambio al activar el carbón se logra multiplicar de 200 a 300 veces este valor [12].

Por todo ello, cuando se desea remover una impureza orgánica que causa color, olor o sabor indeseable, normalmente la adsorción con carbón activado suele ser la técnica más económica y sencilla.

La actividad del carbón activo en los procesos de absorción viene dada fundamentalmente, por la naturaleza de la materia prima y el proceso de activación utilizado en la producción del mismo. Su capacidad absorbente se ve muy favorecida por la estructura porosa y la interacción con adsorbatos polares y no polares, dada su

estructura química, además las reacciones químicas en su superficie están influenciadas por centros activos, dislocaciones y discontinuidades, donde los carbones tienen electrones desapareados y valencias insaturadas presentando mayor energía potencial. Basándose en la difracción de rayos X, se pueden describir dos tipos de estructuras porosas para el carbón activado [13].

El primer tipo de estructura está formado por microcristalitas que en dos planos son semejantes al grafito constituido por capas paralelas de átomos de carbono ordenadas hexagonalmente.

El segundo tipo de estructura se describe como un retículo tridimensional de hexágonos de carbono desordenados como resultado del ordenamiento al azar de las estructuras bencénicas condensadas que se forman durante la carbonización.

Entre los micro cristales que constituyen el carbón existen huecos o espacios vacíos los cuales se denominan poros. El área superficial total de estos poros, incluida el área de sus paredes, es muy amplia, siendo ésta la principal razón de su gran capacidad de absorción.

En términos generales, a efecto de adsorción es necesario presentar la molécula a ser adsorbido a un poro de tamaño comparable. De esta manera las fuerzas de atracción, junto con efecto pared opuesta estarán en un máximo y debe ser mayor que la energía de la molécula. Por ejemplo, un carbón de cáscara de coco de poros finos tiene pobres propiedades decolorantes porque las moléculas de color tienden como especies moleculares más grandes y por lo tanto se les niega el acceso a una estructura de poro fino. En contraste los carbones activos a partir de la cáscara de coco son particularmente eficaces en la adsorción pequeñas especies moleculares. Criptón y Xenón [14].

Si la capacidad de adsorción se representa frente a la presión (para los gases) o la concentración (para líquidos) en constante la temperatura, la curva así obtenida se conoce como una isoterma.

La forma molecular también influye en la adsorción, pero esto suele ser de menor consideración. Hay una alta adsorción es el adsorbato es una molécula voluminosa razonablemente grande sin carga, mientras que no se espera que una molécula pequeña con alta carga sea fácilmente de adsorber [15].

En ciertas situaciones, independientemente de cómo se pueden variar las condiciones de funcionamiento, algunas especies sólo serán adsorbido físicamente a un nivel bajo (ejemplos son el amoníaco, dióxido de azufre, sulfuro de hidrógeno, vapor de mercurio y yoduro de metilo). En tales casos, el método empleado con frecuencia para mejorar

la capacidad de un carbón, es para impregnar con un compuesto particular, que es químicamente reactivo hacia las especies [16].

2.4 Procesos de obtención del Carbón activado

Las bases para la preparación industrial del carbón activado se establecieron a principios del siglo XX como fruto de las investigaciones de R. Von Ostrejko, que le llevaron a patentar dos procesos que significaron un considerable avance tecnológico. [17]. A continuación se describe los materiales precursores más usados y sus características además de los métodos de obtención del carbón activo.

2.4.1 Materias primas

El carbón activo puede fabricarse de un sin número de materiales carbonosos, el carbón amorfo que puede ser activado se obtiene de origen mineral (antracita, lignito, turba) o vegetal (madera, residuos de madera, cascara de frutas y semillas, bagazo, huesos de frutas entre otros), siendo estos últimos los precursores más utilizados recientemente debido a su disponibilidad, bajo costo, y a que el producto obtenido tiene propiedades que cubren un amplio espectro de aplicaciones [3].

El carbón amorfo susceptible de activación puede ser vegetal o mineral:

Carbones minerales: antracitas, hulla bituminosa, lignito, turba.

Carbones vegetales: madera (pino, acacia), residuos de madera, cáscara de coco, bagazo, huesos de frutas.

a. **Mineral:** la carbonificación es el proceso geológico de formación de materiales con contenido creciente en carbono (turba y carbones minerales) a partir de materiales orgánicos que se encuentran en la corteza terrestre por transformación gradual a temperaturas moderadas (alrededor de 250°C) y la alta presión.

Existen diferentes tipos de carbones minerales en función del grado de carbonificación que haya experimentado la materia vegetal que originó el carbón. Estos van desde la turba, que es el menos evolucionado y en que la materia vegetal muestra poca alteración, hasta la antracita, que es el carbón mineral con una mayor evolución.

El carbón bituminoso (carbón mineral) es una de las materias primas más populares para generar carbón activado debido a su alto contenido de carbono, dureza y baja humedad; pero algunos de ellos (algunos carbones de este rango pasan por una fase cristal líquida convirtiéndose en coque) presentan termoplasticidad, es decir que bajo tratamiento térmico estos carbones funden y llegan a ser fluidos, así los carbones que son sometidos a tratamientos térmicos de este rango pueden realinear sus laminillas molecular y eliminar la microporosidad del carbón original, es decir colapsa el poro en el carbón. Por esto es recomendado para este tipo de carbones un pre-tratamiento con

oxígeno para que sean termoestables antes del tratamiento térmico [18], debido a que los grupos funcionales de oxígeno, tales como carbonilo, carboxilo e hidroxilo aparecen para formar lazos con los grupos aromáticos.

Se sabe que materiales con alta área superficial y volumen microporoso pueden ser producidos a partir de la antracita, pero se necesita severas condiciones de activación debido a la estructura gráfica inerte de esta. Contrario con el lignito este es mucho más reactivo que la antracita, pero el área superficial y el volumen de microporos en el carbón activo producido son relativamente bajos, esto es debido a que la estructura del lignito posee menos aromáticos y es menos compacto por su bajo grado de carbonificación (este es un precursor adecuado para aplicaciones en fase líquida) [19].

b. Vegetal: para la preparación de carbones activados se pueden utilizar una gran variedad de materiales orgánicos denominados precursores, ricos en carbono. Los más comunes son del tipo celulósico o lignocelulósico, utilizados tanto para aplicaciones en fase líquida como en fase gaseosa [20].

Existen distintos tipos de residuos biomásicos generados en actividades industriales, agrícolas y urbanas. Dentro de la biomasa residual seca se encuentran los residuos lignocelulósicos. El material lignocelulósico está compuesto por tres polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina, cuya interacción es compleja, y varía según el residuo lignocelulósico del que se trate.

La principal ventaja del uso de materiales lignocelulósicos como precursores radica en su bajo precio, ya que son considerados residuos en muchos casos que no tienen aplicación ninguna. Además los materiales lignocelulósicos que se emplean para la preparación de carbones activados estarán generalmente producidos en la misma zona en la que se va a preparar el carbón y de una forma periódica, por lo que se reduce en costes, produciendo un beneficio económico. También se produce un beneficio medioambiental, ya que permite la valorización de un residuo y su carbonización no contribuye al aumento de las emisiones de CO₂ por tratarse de un material lignocelulósico.

Se reportan estudios de carbón activo obtenidos a partir de residuos lignocelulósicos como se observa en la Tabla 1 cuyas características han cumplido con las expectativas del mercado, convirtiéndose en fuentes alternas para su producción y aumentando el valor agregado del material vegetal de origen.

Tabla 1. Reportes de otros estudios de material precursor lignocelulósico para obtención de carbón activado.

Año	Nombre	Autor
1997	The preparation of activated carbón from Macadamia nutshell by chemical activation	Ahmadroup A, Do DD

2004	Characterization of activated carbón prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques	El-Sheikh AH, Newmana AP, Al-Daffae HK, Phull S. Cresswell N.
2005	Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue	Stavropoulos GG, Zabaniotou AA
2006	Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation	Yanping Guo., David A. Rockstraw
2007	Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption	Selhan Karagoz, Turgay Tay, Suat Ucar, Murat Erdem
2009	Preparation and characterization of activated carbon from waste biomass	Turgay Tay, Suat Ucar, Selhan Karagoz
2010	Carbón activado de cuesco de palma estudio termogravimétrico y estructural	Alexander Gómez, Sonia Rincón, Wolfgang Klose
2012	Obtención de carbon activado a partir de residuos agroindustriales y su evaluación en la remoción de color del jugo de caña	Julio Alberto Solis Fuentes, Maribel Morales-Téllez, Rosa Carmina Ayala Tirado, María del Carmen Durán de Bazúa
2014	Production and characterization of activated Carbon from oil-palm shell for carboxylic and Adsorption	H.A. Ruiz, M.A. Zambrano, L. Giraldo, R. Sierra, J.C. Moreno

Así, desde un punto de vista estructural los carbones activados son carbones muy desordenados e isotropos. Por tanto, no serán adecuados para preparar carbones activados aquellos materiales carbonosos que pasen por un estado fluido o pseudofluido durante su carbonización, dado que durante la resolidificación de esta fase suelen formarse estructuras ordenadas en los carbones resultantes. No resultan adecuados los carbones coquizables, salvo que se eliminen sus propiedades coquizantes, mediante una oxidación previa, del mismo modo, tampoco resultan adecuados los residuos termoplásticos. Los factores que hay que tener en cuenta para elegir un precursor adecuado son, buena disponibilidad y bajo coste, bajo contenido en materia mineral y que el carbón resultante posea unas buenas propiedades mecánicas y capacidad de adsorción [2]. Los residuos de madera, las cáscaras de coco y frutos secos, así como las semillas de algunas frutas junto con los carbones minerales y el coque de petróleo, son los precursores más usados [5].

2.4.2 Métodos de activación del carbón

Los carbones activados pueden ser obtenidos a partir de materiales orgánicos ricos en carbono, la elección del material precursor es fundamental pero sin duda alguna para lograr esta superficie porosa existen dos procesos de activación, que también según su elección da ciertas características y estos métodos son: [5]

Activación física. Este proceso que se realiza en dos etapas también puede ser llamado activación térmica, se inicia con la carbonización de la materia prima, en esta etapa se eliminan elementos como el hidrogeno y oxígeno, para de esta manera conseguir un esqueleto microcristalino carbonoso obteniéndose así un carbón primario,

como resultado de esto, presenta una pequeña capacidad de adsorción, y se precisa aumentar esta capacidad a través de una pirolisis.

La segunda etapa consiste en activar el carbón activo a temperaturas elevadas entre 800 y 1100°C ya que la reacción es endotérmica, y luego el carbón es parcialmente gasificado con un agente oxidante que pueden ser: oxígeno, aire, vapor de agua o dióxido de carbono, si estas dos etapas se hacen simultáneamente, se le puede llamar activación directa.

Generalmente el material precursor necesita pretratamientos como molienda y tamizado, o si es un carbón coquizable necesita una etapa de oxidación para eliminar estas propiedades [14].

Activación química: La porosidad del carbón activo es generada por reacciones de deshidratación a temperaturas medias de 400-600°C, la cual depende de la sustancia química o agente activador utilizado [3].

Este proceso se lleva a cabo en una sola etapa, en donde inicialmente el material precursor es impregnado con el agente activante formando una pasta que luego es secada y carbonizada. Las sustancias más usadas son: ácido fosfórico (H_3PO_4), cloruro de zinc ($ZnCl_2$), Ácido sulfúrico (H_2SO_4), entre otros como sulfuros, tiocianatos de potasio, cloruros de calcio y magnesio e hidróxidos de metales alcalinos. La carbonización se realiza en horno a las temperaturas mencionadas, ocurriendo así una deshidratación con el resultado final de la creación de una estructura porosa y una ampliación del área superficial.

Para esta activación química se pueden controlar tres parámetros fundamentales los cuales son: la relación impregnación, la temperatura de activación y el tiempo de residencia. Estas variables pueden ser seguidas por la caracterización del carbón activo obtenido ya que van a influenciar, la porosidad, el porcentaje en relación de masa obtenida, los grupos funcionales de la superficie del carbón activo, entre otras características fisicoquímicas del material poroso. Estas variables pueden ser seguidas por la caracterización del carbón activo [21].

2.5 Propiedades y técnicas de caracterización

La determinación del área superficial, las propiedades texturales y físico químicas del carbón activo, proporciona su posible aplicación o uso, a continuación se explican las técnicas principales:

2.5.1 Humedad: Este parámetro es importante en la evaluación y el control de la elaboración comercial de carbones activados. Se utiliza para determinar la cantidad de secado que se necesita para llegar a un requisito dado de humedad y para determinar la cantidad de carbón que hay que añadir. La humedad total del carbón usada debe ser

conocida con precisión para permitir la carga adecuada para el proceso de adsorción. El porcentaje en humedad se cuantifica mediante calentamiento del material a diferentes tiempos y temperaturas hasta peso constante [22].

2.5.2 Cenizas: Son el residuo que queda después de calcinar el carbón a 650°C, hasta llegar a peso constante, y se expresan en términos de porcentaje en base seca. La cantidad y composición de las mismas puede influir en la adsorción y en ciertas propiedades del carbón activado. Como ejemplo está el carbón activado granular que se utiliza en la recuperación de solvente del aire, este al tener un menor contenido de cenizas, aumenta su temperatura de ignición, disminuyendo el riesgo de que esta suceda, debido a que las cenizas son óxidos de sodio, potasio y otros metales, que actúan como chispa y provocan la ignición de la cama de carbón saturado [22].

En el caso de tratamientos de agua, la desventaja fundamental de las cenizas consiste en que mientras mayor es su porcentaje, menor es la cantidad de carbón realmente efectivo.

2.5.2. Densidad Es el peso en g/cm^3 de carbón totalmente seco en aire. Es decir incluye el volumen de los poros y el de los espacios entre las partículas de carbón. Es decir, incluye el volumen de los poros y el de los espacios entre las partículas de carbón. Esta variable es la base para determinar el volumen de cama necesaria para contener una determinada masa de carbón activado. Su valor determina en gran parte el flujo de agua necesario para lograr un retro lavado del carbón [23].

2.5.3. Tamaño de malla Es el número de dos mallas estándar americanas que encuadran todo el rango de partículas que conforman un lote de carbón activado granular. Por ejemplo, 20x50 significa que las partículas de carbón pasan por la malla 20 y se retienen en las 50. Generalmente este se especifica que más del 90% del carbón activo está dentro de este rango. Mientras menor es el tamaño de partícula, el carbón activado adsorbe con mayor rapidez, aunque ocasiona una caída de presión. La malla 80 suele considerarse como la frontera entre el carbón activado granular y el carbón activado en polvo [9].

2.5.5 Índice de yodo El número de yodo es una medida del área superficial de un carbón activado. Esto se debe a que el yodo se adsorbe con mucha eficiencia en una capa monomolecular y su tamaño le permite alojarse hasta en los poros más pequeños en los que se lleva a cabo la absorción.

Está definido como los miligramos de yodo adsorbidos por un gramo de carbón, y consiste en titular y registrar el volumen de tiosulfato gastado para decolorar una solución que proviene del filtrado que se genera al poner en contacto el carbón activado con HCl y yodo y éste se utiliza como herramienta en el control de calidad en

la producción de carbón activado y como método de evaluación, además puede utilizarse para estimar el tiempo de vida útil que resta a un carbón en uso [9].

2.5.6 Índice de Azul de metileno Es un ensayo de decoloración que indica la capacidad de un sólido poroso de adsorber una molécula que, por su tamaño, no puede acceder a todos los microporos. Su tamaño molecular es aproximadamente de 0.84 nm. El valor de azul de metileno se define como el número de mililitros de una disolución estándar de azul de metileno que es decolorada por 0.1 g de carbón activado.

Este parámetro indica la capacidad de adsorción del carbón activo, para moléculas que tienen dimensiones similares a la molécula de azul de metileno [1]. El método consiste en colocar una muestra de carbón activo de exactamente 0.1 g con 50 mL de una solución de azul de metileno y en agitación constante hasta decoloración y se mide la concentración final de la solución de azul de metileno en un espectrofotómetro UV vis.

2.5.7 Análisis elemental El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro en exceso a una temperatura aproximada de 1000°C. Como resultado de la combustión los compuestos de carbono se convierten en dióxido de carbono, el hidrógeno se transforma en vapor de agua, el azufre en dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno se reducen a N₂ [9]

2.5.8 Espectroscopia infrarroja. Transformación de Fourier de la Radiación Infrarroja (FTIR) Es una técnica analítica ampliamente utilizada que permite la identificación y semi-cuantificación de los grupos funcionales presentes en los carbones activados Para la obtención de los espectros de infrarrojos de los carbones activados se utiliza un espectrómetro de infrarrojo transformada de Fourier, se acumulan 32 barridos entre 600 cm⁻¹ y 4000 cm⁻¹ a una resolución de 2 cm₁. La muestra de carbón activado en polvo se coloca directamente sobre el propio cristal y se presiona ligeramente para llevar a cabo el análisis [1].

2.5.9 Análisis termogravimétrico La termogravimetría (TGA) es un tratamiento térmico basado en la medida de la variación de masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. Se puede producir pérdida o ganancia de masa en el material durante el proceso. Esta variación de peso en función de la temperatura se representa en un termograma. A partir del mismo se pueden identificar las diferentes etapas que se producen durante el calentamiento, mediante ésta técnica se detectan los cambios de peso que tienen lugar en una muestra sometida a una determinada rampa de temperatura. Para la realización de los análisis termogravimétricos se emplea una balanza. Los ensayos se realizan utilizando N₂ como gas de arrastre con un flujo de 100 ml/min. La cantidad de muestra utilizada es de aproximadamente 20 mg y la velocidad de calentamiento de 20°C/min

hasta 1000°C. se utiliza un crisol de platino para minimizar los gradientes de temperatura.

Una vez obtenidos los termogramas se obtiene la derivada de la masa (DTG) para seguir las variaciones de masa más importantes con la temperatura [1].

2.5.10. Isotermas de adsorción de nitrógeno

La adsorción física de gases y vapores en sólidos es una de las técnicas más usadas para el estudio de la textura porosa de sólidos de todo tipo. En la caracterización de la textura porosa de un sólido los parámetros a determinar son la superficie específica, el volumen de poros y la distribución de tamaño de poros.

Para la determinación de estos parámetros se puede recurrir, entre otros, a la adsorción de un gas (N_2 , CO_2 , hidrocarburos, etc.) a temperatura constante, obteniéndose así la isoterma de adsorción [1, 5, 14.].

La adsorción-desorción de nitrógeno se realiza a 196°C sobre los carbones activados. Las isotermas se obtienen en un aparato de automático de adsorción, antes de cada análisis las muestras se desgasifican a 150°C y a 10⁻⁶ mm Hg de presión. El volumen de nitrógeno adsorbido se mide a una presión relativa que va desde 10⁻⁷ hasta 0.995.

La adsorción-desorción de gases a bajas temperaturas es un método volumétrico en el que se inyecta una cantidad conocida de un gas como N_2 , CO_2 o Ar en una celda que contiene el adsorbente y se determina la cantidad de gas adsorbida por la muestra en función de la presión de equilibrio del sistema sólido-gas a temperatura constante. Mediante N_2 se obtienen isotermas con ramas de adsorción-desorción. Mediante CO_2 se obtienen isotermas con ramas de adsorción.

La isoterma de adsorción se constituye mediante introducción de sucesivas cargas de gas esperando tiempo suficiente hasta que el sistema sólido-gas adsorbente alcance el equilibrio en cada punto.

El volumen de gas adsorbido a presión de equilibrio es la diferencia entre el volumen de gas introducido y el necesario para llenar el espacio muerto a presión de equilibrio. El helio se emplea comúnmente en la determinación del volumen muerto. Es una de las técnicas más empleadas para caracterizar la textura porosa de los carbones activos, ya que es un método no destructivo. El fundamento físico de la técnica es la fisisorción de gases sobre la superficie de la muestra a analizar. Dicho fenómeno se produce al entrar en contacto un gas con la superficie de un sólido previamente desgasificado, estableciéndose un equilibrio dinámico entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa que depende de la presión del gas y de la temperatura. En dicha interacción se originan fuerzas de Van der Waals bien de tipo London, bien de

tipo dipolo-dipolo con bajas energías comprendidas entre 1 – 5 KJ mol⁻¹, motivo por el cual el nitrógeno es uno de los gases más empleados. El sistema soluto-solución alcanza el equilibrio dinámico cuando se igualan las velocidades de adsorción y desorción en la interfase [24]. Estas isothermas suministran información acerca del adsorbato, el adsorbente y las interacciones de adsorbato-adsorbente, además indican la cantidad de poros presentes en el carbón activado.

2.5.11 Microscopia Electrónica de Barrido

Mediante esta técnica es posible visualizar y caracterizar la microestructura de los catalizadores a través del estudio de superficies. Desde la muestra se generan distintos tipos de señal que se utilizan para examinar muchas de sus características. La composición de la región observada puede ser determinada *in situ* gracias a un analizador elemental, que permite realizar análisis espectrales o mapas de los diferentes elementos. En el analizador por dispersión de energía de rayos X la radiación utilizada son los rayos X característicos que emite la muestra como resultado del bombardeo de electrones. El análisis de esta radiación proporciona información analítica sobre la composición del total o de zonas de la muestra de hasta unas cuantas micras de diámetro. [9]

2.6 Limoncillo (*Cymbopogon citratus*) y su aceite esencial

El *Cymbopogon citratus* es un tipo de planta que se cultiva principalmente en América central y América del Sur, el nombre de hierba limón se ha dado a causa de su típico y fuerte olor a limón debido a su alto contenido de citral (80-70 %) (Ver Figura 2).



Figura 2. Planta de Limoncillo

El limoncillo es una planta con gran variedad de usos, sin embargo uno de los más importantes es su uso para la extracción de su aceite, ya que este se encuentra entre los 10 principales aceites esenciales del mundo, además de esto por ser una planta aromática es utilizada en producción de bolsas aromáticas y se usa artesanalmente para la realización de infusiones.

Las hojas del limoncillo han sido utilizadas para la fabricación de artículos tejidos. Además como constituyente de dentífricos y sedantes, en la cocina se utiliza como condimento; en el sector agrícola, estas hojas son utilizadas como alimento de algunos animales y como compost [25].

Con respecto a su comercialización, la planta como tal es muy poco comercializada ya que esta por sus características, se adapta a cualquier suelo y clima para ser cultivada, en este caso la mayor demanda es por su aceite esencial, donde uno de sus principales exportadores es la india y Guatemala. Guatemala ha sido tradicionalmente la principal fuente del aceite del *Cymbopogon citratus.con*, con un contenido de citral del 75% a 95% [25, 26].

En Colombia la extracción del aceite es poco explotado, gracias al clima que tiene Colombia la planta aromática se da en muchas regiones, sin embargo son pocos los que han dado utilidad como es el caso del valle del cauca donde hay varias empresas certificadas en el uso del limoncillo como planta aromática de la cual producen diferentes presentaciones del material vegetal. Esta planta en el cauca está siendo utilizada principalmente para infusiones caseras, como barrera viva y en muy pocos casos como materia prima del aceite esencial [27].

2.6.1 Composición química de la planta.

La hoja ha sido ampliamente estudiada y contiene, entre otros componentes, 0.5%-0.7% de aceite esencial. El Análisis proximal de 100 g de hoja muestra que contiene: [28]

En la Tabla 2 se observa la composición de las hojas de limoncillo para un estudio realizado en Nigeria.

Tabla 2. Composición Química de la hoja del Limoncillo

Parámetro	g/100g
Humedad	12.36
Cenizas	13.43
Grasa cruda	1.25
Proteína cruda	15.68
Fibra cruda	27.72
Extracto no nitrogenado	38.44

El análisis proximal es esencial para determinar el contenido de nutrientes y la composición de las plantas. Se divide en dos grandes componentes: agua (humedad) y materia seca. Entre los más relevantes se encuentran nitrógeno total, extracto etéreo, carbohidratos totales y cenizas.

2.6.2 Aceite esencial del limoncillo

Los aceites esenciales son sustancias odoríferas de naturaleza oleosa encontradas prácticamente en todos los vegetales; son muy numerosos y están ampliamente distribuidos en distintas partes del mismo vegetal: en las raíces, tallos, hojas, flores y frutos. Estos aceites esenciales son componentes heterogéneos de terpenos, sesquiterpenos, ácidos, ésteres, fenoles, lactonas; todos ellos fácilmente separables ya sean por métodos químicos o físicos, como la destilación, refrigeración, centrifugación, etc. [26].

El aceite esencial del limoncillo (*Cymbopogon citratus*) presenta un olor a limón con un sabor característico debido a su contenido principal, citral, que presenta una gran importancia para la industria. El citral tiene una combinación de neral y geranial, estos isómeros se utilizan como materia prima para la producción de ionona, vitamina A y beta-caroteno [29]. Hay una serie de estudios para probar la actividad antioxidante, antimicrobiana y antifúngica del aceite del limoncillo [30-31].

Está comprobado a través de un número de estudios [33-34], que la calidad de aceite esencial depende principalmente de sus constituyentes, que principalmente influenciado por sus procedimientos de extracción.

Hay muchos métodos para extraer aceites esenciales entre ellos tenemos hidroestilación (HD), destilación al vapor, maceración, fluidos supercríticos y la expresión [32].

Sin embargo, estos métodos pueden inducir a la degradación térmica, hidrólisis y solubilidad en agua de algunos componentes de la fragancia, como por ejemplo el aceite obtenido a través de extracción por solvente contiene residuos que contaminan alimentos a los que se les añaden aceites esenciales.

Como un avance para superar este tipo de inconvenientes y mejorar la calidad del aceite esencial se encuentra el método extracción asistida por microondas [34], hidrodestilación asistida óhmica [35], el agua subcrítica extracción [36] y extracción asistida por ultrasonido.

El contenido de aceite esencial y el citral es influenciado por factores tales como temperatura, intensidad de la luz, la humedad del suelo, fertilizantes, y el estado de madurez [37][38]. Los informes de investigación muestran que la producción total de aceite esencial se asocia con la etapa temprana de crecimiento en plantas tales como *Cymbopogon flexuosus* [39], *Cymbopogon Martini* [40] y *Menta*. [41].

2.7 Procesos de extracción del aceite esencial

Los aceites esenciales se pueden extraer mediante diferentes métodos como: prensado, destilación con vapor de agua, extracción con solventes volátiles, enfleurage y con fluidos supercríticos entre otros. [42].

Prensado: El material vegetal es exprimido mecánicamente para liberar el aceite y este es recolectado y filtrado. Este método es utilizado para la extracción de esencias cítricas.

Extracción con solventes volátiles: La muestra seca y molida se pone en contacto con solventes como alcohol o cloroformo. Estos compuestos solubilizan el aceite esencial, pero también extraen otras sustancias como grasas y ceras, obteniéndose al final una esencia impura. Se utiliza a escala de laboratorio, pues a nivel industrial resulta costoso por el alto valor comercial de los solventes y porque se obtienen esencias mezcladas con otras sustancias [43].

Enflorado o enfleurage: El material vegetal (generalmente flores) se pone en contacto con una grasa. La esencia es solubilizada en la grasa que actúa como vehículo extractor. Se obtiene inicialmente una mezcla (el concreto) de aceite esencial y grasa la cual es separada posteriormente por otros medios físico-químicos. En general se recurre al agregado de alcohol caliente a la mezcla y su posterior enfriamiento para separar la grasa (insoluble) y el extracto aromático (absoluto). Esta técnica es empleada para la obtención de esencias florales (rosa, jazmín, azahar, etc.), pero su bajo rendimiento y la difícil separación del aceite extractor la hacen costosa [44].

Extracción con fluidos supercríticos: Para esta técnica el material vegetal cortado en trozos pequeños, licuado o molido, se empaca en una cámara de acero inoxidable y se hace circular a través de la muestra un fluido en estado supercrítico (por ejemplo CO₂). Las esencias son así solubilizadas y arrastradas mientras que el fluido supercrítico, que actúa como solvente extractor, se elimina por descompresión progresiva hasta alcanzar la presión y temperatura ambiente. Finalmente se obtiene una esencia cuyo grado de pureza depende de las condiciones de extracción. Este procedimiento presenta varias ventajas: alto rendimiento, fácil eliminación del solvente (que además se puede reciclar), no se alteran las propiedades químicas de la esencia por las bajas temperaturas utilizadas para su extracción. Sin embargo el equipo requerido es relativamente costoso, ya que se requieren bombas de alta presión y sistemas de extracción también resistentes a las altas presiones [43].

Destilación por arrastre con vapor de agua o extracción por arrastre, hidrodestilación, hidrodifusión o hidroextracción. Generalmente es llamado destilación por arrastre de vapor, sin embargo, no existe un nombre claro y conciso para definirlo, debido a que se desconoce exactamente lo que sucede en el interior del equipo principal y porque se usan diferentes condiciones del vapor de agua para el

proceso. Es así que, cuando se usa vapor saturado o sobrecalentado, fuera del equipo principal, es llamado “destilación por arrastre de vapor [45].

Cuando se usa vapor saturado, pero la materia prima está en contacto íntimo con el agua generadora del vapor, se le llama “hidrodestilación” [45]. Cuando se usa vapor saturado, pero la materia no está en contacto con el agua generadora, sino con un reflujo del condensado formado en el interior del destilador y se asumía que el agua era un agente extractor, se le denominó “hidroextracción” [46].

El término hidrodestilación, lo definimos como el proceso para obtener el aceite esencial de una planta aromática, mediante el uso del vapor saturado a presión atmosférica. El generador de vapor no forma parte del recipiente donde se almacena la materia prima, es externo y suministra un flujo constante de vapor. Su presión es superior a la atmosférica, pero el vapor efluente, que extrae al aceite esencial está a la presión atmosférica. La materia prima forma un lecho compacto y se desprecia el reflujo interno de agua [47].

La materia prima vegetal es cargada en un hidrodestilador, de manera que forme un lecho fijo compactado. Su estado puede ser molido, cortado, entero o la combinación de éstos. El vapor de agua es inyectado mediante un distribuidor interno, próximo a su base y con la presión suficiente para vencer la resistencia hidráulica del lecho. La generación del vapor puede ser local (hervidor), remota (caldera) o interna (base del recipiente). Conforme el vapor entra en contacto con el lecho, la materia prima se calienta y va liberando el aceite esencial contenido y éste, a su vez, debido a su alta volatilidad se va evaporando. Al ser soluble en el vapor circundante, es “arrastrado” corriente arriba hacia el tope del hidrodestilador. La mezcla, vapor saturado y aceite esencial, fluye hacia un condensador, mediante un “cuello de cisne” o prolongación curvada del conducto de salida del hidrodestilador. En el condensador, la mezcla es condensada y enfriada, hasta la temperatura ambiental. A la salida del condensador, se obtiene una emulsión líquida inestable, la cual, es separada en un decantador dinámico o florentino.

El proceso termina cuando el volumen del aceite esencial acumulado en el florentino no varía con el tiempo de extracción. A continuación, el aceite es retirado del florentino y almacenado en un recipiente y en lugar apropiado [48].

La industria farmacéutica requiere de aceites esenciales libres de terpenos, porque se busca sólo los principios activos farmacológicos de la planta, comúnmente los terpenos y sesquiterpenos oxigenados para complementar un medicamento [49].

Para la selección del método de extracción de aceites esenciales, se considera principalmente el método en el cual la calidad del aceite no se vea afectada. A

continuación se muestra en la Tabla 3 las ventajas y desventajas de los métodos más utilizados en la extracción de aceites esenciales [50].

Tabla 3. Comparación de las ventajas y desventajas de diferentes métodos de extracción de aceites esenciales [50].

Método de extracción	Ventajas	Desventajas
Enflorado o enfluerage	Gran calidad del aceite esencial obtenido	Es un método antiguo que ya no se emplea Es un método muy laborioso Requiere mucha mano de obra Esta ampliamente superado técnicamente por otros métodos alternativos
Extracción con solventes	Uso de temperaturas bajas. Posibilidad de separación de componentes individuales.	Costoso Contaminante del ambiente Riesgo de incendio y explosión. Difícil de separar completamente el solvente sin alterar la composición del aceite. Co-extracción de ácidos grasos, ceras y pigmentos.
Prensado	Es una tecnología bien conocida hace años pero todavía tiene sus detalles y secretos	Cuando el aceite sale de la prensada todavía tiene muchas impurezas que deben ser eliminadas.
Extracción con fluidos supercríticos	Alto rendimiento Ecológicamente limpio. Fácil retiro y reciclaje del solvente. Bajas temperaturas de extracción. No hay alteración química del aceite. Cambiando parámetros operacionales se puede cambiar la composición del aceite extraído.	Ácidos grasos, pigmentos y ceras también pueden ser extraídos junto con el aceite esencial. Alta inversión inicial.
Extracción por arrastre con vapor	La extracción por arrastre de vapor es un proceso de extracción muy limpio que asegura un producto de buena calidad. Se requiere de instalaciones básicas de herrería para la construcción y mantenimiento del equipo. Método industrial y de	Su principal inconveniente es la alta temperatura de operación que lo hace inapropiado para aquellos aceites esenciales con componentes sensibles al calor. Una operación incorrecta de este método puede producir un aceite esencial de baja calidad y con evidente aroma a tostado.

	laboratorio. Buenos rendimientos en aceite extraído. Obtención del aceite puro, libre de solvente. Bajo costo Tecnología no sofisticada. Aplicación de principios de Ingeniería Mecánica y Química	
--	---	--

2.8 Importancia industrial

La mayor demanda e importancia del limoncillo en la industria es la extracción de su aceite esencial y en una gran minoría para la producción comercial de aromáticas e infusiones. Su aceite esencial es importante ya que este puede ser una ruta de aislamiento de su derivado el citral. El citral puede ser procesado para aislar un grupo de sustancias químicas conocidas como las iononas que son componentes importantes de muchos artículos de perfumería. Un tratamiento adicional a estas iononas hace posible la fabricación de vitaminas, especialmente la vitamina A. [25]

2.9 Estudios previos sobre el residuo de limoncillo

El residuo obtenido después de extraer el aceite, se utiliza en la preparación de alimento para ganado, es también una excelente fuente de estiércol y su uso en la preparación de compost, este residuo también es utilizado como combustible para la destilación del aceite.

Los experimentos han demostrado que este residuo tiene alto contenido de celulosa, que puede convertirse en papel de envolver. Para la conversión a papel, el residuo de *Cymbopogon citratus* tiene que ser digerido con productos químicos por durante unas 3 horas a 135°C. [25].

2.9.1 Composición del residuo.

Cenizas:	6.2%
Solubilidad (H₂O Fria):	12%
Solubilidad (H₂O caliente):	21%
Pentosas:	16.6%
Lignina:	21.3%
Celulosa:	46.9%

El procesamiento industrial de los productos de las plantas aromáticas genera subproductos y/o residuos que pueden ser fuentes importantes de diversos compuestos químicos y otros productos como glúcidos, pigmentos, fibra, proteína, polifenoles, lignina, etc. Potencialmente útiles y con mayor valor agregado a través de

ulteriores procesamientos. En este sentido, existe un gran número de subproductos y materiales residuales provenientes de la agroindustria que podrían ser utilizados como precursores para la producción de carbones activados.

Teniendo en cuenta que el residuo obtenido a partir de la extracción del aceite esencial del limoncillo, se utiliza solo como abono y alimento de animales, además sabiendo que tiene un alto contenido de celulosa y por ende de carbono, el propósito del trabajo a continuación descrito es transformar este residuo en carbón activado, para de esta manera darle un valor agregado y una mejor aplicación.

CAPITULO 3

SECCION EXPERIMENTAL

CAPITULO 3. SECCION EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan las metodologías utilizadas para la obtención del carbón activo, inicialmente se despliega, el procedimiento de extracción de del aceite esencial del limoncillo y su caracterización. El residuo generado en esta extracción fue caracterizado con un análisis proximal, análisis termogravimétrico y el contenido de materia orgánica. Al carbón activo que se obtuvo a partir de este residuo después de la activación química se le realizó la respectiva caracterización.

3.1 Reactivos

- ✓ Ácido clorhídrico (Mallinckrodt AR 37%)
- ✓ Ácido Bórico (Carlo Erba 98%)
- ✓ Ácido sulfúrico (Mallinckrodt 99.9)
- ✓ Ácido fosfórico (Mallinckrodt 99.9)
- ✓ Azul metileno (Mallinckrodt 99.9)
- ✓ Dicromato de potasio (Fisher Scientific)
- ✓ Etanol (J.T Baker 99.99%)
- ✓ Ferroina (Scientific Products Ltda 95.1)
- ✓ Glucosa (Sigma)
- ✓ Hexano (Fisher Chemalert 99.9%)
- ✓ Nitrógeno (Aldrich 99.998%)
- ✓ Rojo de metilo (Fisher Scientific 99.9%)
- ✓ Sulfato ferroso amoniacal pentahidratado (Aldrich 96%)
- ✓ Tabletas Kjeldhal (Libre de mercurio y selenio) Merck

3.2 Equipos

- ✓ Agitador Magnético
- ✓ Balanza analítica Precisa XT220A
- ✓ Campana de extracción C4, MODELO C180X
- ✓ Destilador por arrastre con vapor de agua tipo clewenger
- ✓ Destilador Buchi Kjeldahl Unidad de análisis aguas Unicauca
- ✓ Estufa COLRES
- ✓ Espectrofotómetro UV THERMO modelo GENESYS 6
- ✓ Equipo TGA TA Instruments, Q50, USA
- ✓ Fuente de poder GW INSTEK
- ✓ Horno FISHER
- ✓ Infrarrojo THERMO ELECTRON NICOLET, Modelo IR con 200 con transformada de Fourier (FT-IR) (Laboratorio de catálisis Unicauca)
- ✓ Mufla F2PGA Industrias Terrigeno
- ✓ Micropipeta BRAND 25-250 ul
- ✓ Molino electrónico Cross-Beater Mill Restsch
- ✓ Magnetrón Sputtering Tubular (MS) Modificado para usar como horno (Laboratorio de bajas temperaturas física Unicauca)
- ✓ Plancha de calentamiento CORNING PC 420D
- ✓ Termocupla EURO THERM
- ✓ Analizador elemental THERMO FLASHEA 112

3.3. Recolección del material vegetal

El limoncillo fue suministrado por un grupo de pequeños empresarios de la comunidad indígena de la vereda La Milagrosa en el municipio de Inza, departamento del Cauca. Este se encuentra asociado a otros cultivos de café, piña, plátano, frijol silvestre, como barrera viva, su finalidad es evitar la erosión del suelo ya que se encuentran en terrenos inclinados (Figura 3).

Figura 3. Limoncillo como cultivo de barrera



Una vez se adquirió el material vegetal, se seleccionaron muestras teniendo en cuenta su estado, es decir se separaron las hojas que se encontraban marchitas o quemadas por el sol.

3.3.1. Adecuación del material vegetal

Las hojas seleccionadas se extendieron en papel periódico y se secaron a temperatura ambiente durante 24 horas. Posteriormente se realizó la reducción del tamaño de muestra de manera manual, de tal forma que queden trozos de aproximadamente de 1 cm. (Figura 4).

Figura 4. Hojas del limoncillo



CAPITULO 3. SECCION EXPERIMENTAL

3.3.2 Análisis proximal de las hojas limoncillo A excepción de la humedad los demás análisis se determinaron en material vegetal seca por triplicado, tal como se describe a continuación.

- ✓ **Humedad.** 5 ± 0.0001 g de limoncillo se secaron a aproximadamente 105°C en un horno de sistema abierto por 2h. se dejó alcanzar la temperatura ambiente. El resultado se reportó por 100g de muestra humedad. (A.O.A.C. 950. 43/05).
- ✓ **Cenizas.** De la muestra seca se pesó 0.5 ± 0.0001 g y se calcino en una mufla a 900°C por 2h, posteriormente la muestra se colocó en un desecador hasta que alcanzar temperatura ambiente y finalmente se pesó.(A.O.A.C. 991. 36/05).
- ✓ **Extracto etéreo.** Se determinó utilizando 250 mL de hexano como solvente de extracción con 1 ± 0.0001 g de muestra seca en un equipo de soxhlet durante 4h.luego de este tiempo, se separó el solvente y se pesó el balón con la fracción lipídica extraída. (A.O.A.C. 920. 153/05)
- ✓ **Proteína cruda.** Se llevo a cabo en un equipo digestor Buchi. A 0.2 ± 0.0001 g de muestra seca con 2g de catalizador se le adicionaron 9 mL de H_2SO_4 concentrado. Se calentó lentamente hasta que se observó cambio de color de negro a verde claro translucido, posteriormente se neutralizo con un exceso de NaOH al 32% y se destilo recogiendo en un H_3BO_3 finalmente se tituló el destilado con HCl 0.1N (factor de Kjeldah : $\text{Nx } 5.27$) (A.O.A.C. 968. 06/05).
- ✓ **Fibra.** Se pesó 0.9 ± 0.0001 g de muestra seca y desengrasada en un balón de 250 mL y se llevó a reflujo con una solución de H_2SO_4 0.255N. El residuo no disuelto se filtró y se sometió nuevamente a reflujo con una solución de NaOH 0.313N. el residuo no disuelto se filtró y se secó en la estufa a 100°C . (A.O.A.C. 962 .09/05).
- ✓ **Extracto libre de nitrógeno.** Se determinó por diferencia. [51]

Todos los datos se reportaron en base seca.

3.4 Extracción del aceite esencial del limoncillo

Se realizó un diseño de experimentos 2^2 para la extracción del aceite esencial teniendo como variables el tiempo y la masa de limoncillo (tabla 4), cada experimento se realizó por triplicado.

Tabla 4. Diseño de experimentos extracción del aceite esencial

Muestra	Masa de limoncillo (g)	Tiempo (h)
Residuo 1	150.00	3
Residuo 2	150.00	1.5
Residuo 3	75.00	3
Residuo 4	75.00	1.5

CAPITULO 3. SECCION EXPERIMENTAL

El proceso de extracción del aceite se llevó a cabo en un destilador por arrastre con vapor de agua con un reservorio tipo clewenger. Las muestras homogenizadas fueron pesadas y cargadas en la cámara del equipo, se inició el calentamiento para que se dé el paso del vapor de agua generado en un balón de 2L por la parte inferior de la cámara. Después de 10 a 15 minutos de haberse iniciado el proceso se apreció la salida de los componentes no condensables. Se dejó que continuare el proceso por el tiempo propuesto. La separación del agua y el aceite esencial ocurrió en la bureta adaptada en el equipo, se observó que el aceite quedo en la parte superior del agua aromatizada (Figura 5).

Una vez separado el aceite se secó con Sulfato de sodio y se almaceno en frasco ámbar para su posterior análisis.

Figura 5. Equipo destilador con reservorio tipo clewenger



3.4.1 Caracterización del aceite esencial

Al aceite esencial extraído, se le determino por triplicado el índice de refracción y la densidad según el siguiente procedimiento:

Índice de refracción (n_d): Se depositó una gota de aceite esencial extraído, en el portamuestra del refractómetro controlando la temperatura a 25°C, se registró el dato arrojado por el equipo, los resultados se compararon con los reportados en la literatura. [25]

Densidad: Esta propiedad se obtuvo utilizando un picnómetro, el cual fue pesado vacío y seco a 25°C. Se adiciono el aceite esencial extraído hasta el aforo y se pesó nuevamente, con los datos obtenidos se realizaron los cálculos de la densidad, estos resultados se compararon con los reportados en la literatura [25]

3.5. Adecuación del residuo del limoncillo

Los residuo obtenido después de la extracción del aceite fue se secado a temperatura ambiente y cortado de manera mecánica, hasta obtener partículas de tamaños menores

CAPITULO 3. SECCION EXPERIMENTAL

de 1cm en un molino electrónico con tamiz de 0.12mm de abertura, para su posterior análisis.

Figura 6. Residuo del limoncillo homogenizados



3.6 Caracterización química del residuo

Para determinar las características del material precursor del carbón activado, se realizó el análisis proximal, análisis termogravimétrico, contenido de materia orgánica y porcentaje de carbono al residuo obtenido, tal como se describe a continuación.

3.6.1 Análisis proximal.

A excepción de la humedad los demás análisis se determinaron en residuo seco por triplicado, tal cual como se describe en el numeral 3.3.2.

3.6.2 Determinación de carbono y materia orgánica

El contenido de materia orgánica se determinó por el método de Walckley-black, sometiendo 1 ± 0.0001 g de la muestra a una digestión con 10 mL $K_2Cr_2O_2$ 1.0N y 20 mL H_2SO_4 concentrado, se agito fuertemente por 1 minuto y luego se dejó enfriar lentamente por 30min. Posteriormente se diluyo con 150mL de agua destilada y se le adiciono 10mL de H_3PO_4 al 85 % y tres gotas de ferroina, el exceso de dicromato se valoró con una solución de $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 0.5N. [52]

3.4.3. Análisis de estabilidad térmica

El análisis termogravimetrico (TGA) se llevó a cabo bajo una atmosfera controlada en un equipo TGA a una tasa de calentamiento de $20^\circ C/min$ desde 25 a $600^\circ C$. Para la realización del proceso se tomaron 5 ± 0.0001 mg del residuo de limoncillo, se colocaron en una capsula de platino y se ubicó sobre la plataforma alineándola con la guía de la base en el equipo. La recámara en donde se ubica la muestra fue previamente purgada con nitrógeno seco con una tasa de flujo de 50 a 100 mL/min. El termograma del proceso se obtuvo como porcentaje de pérdida de masa en función del tiempo o curva de descomposición. El análisis de datos se realizó empleando el software TA Universal Analysis v5.5.3. Una vez obtenidos los termogramas se obtiene la derivada de la masa (DTG) para seguir las variaciones de masa más importantes con la temperatura.

3.7. Obtención del carbón activo

Una vez caracterizado el material precursor, se procedió a la transformación de la muestra para la obtención del carbón activo. Inicialmente se impregno el residuo durante 2h con ácido fosfórico en dos concentraciones y dos relaciones de impregnación distintas como se especifica en la tabla 5, posteriormente se sometido a una pirolisis en atmosfera inerte con flujo de N₂ según la temperatura indicada.

3.7.1 Diseño de experimentos

Se realizó un diseño de experimentos donde las variables fueron la concentración del ácido, la relación de impregnación y la temperatura de activación. (Tabla 5)

Tabla 5. Codificación de los carbones activos obtenidos

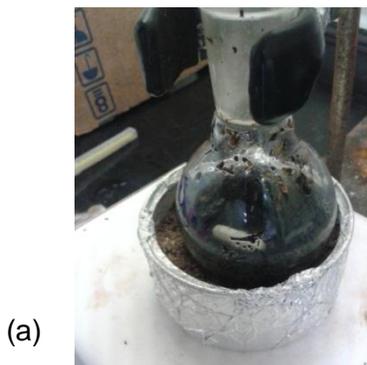
Carbón Activado	[] H ₃ PO ₄	RI ¹	Temperatura (°C)
C.A 001	60%	1.8	400
C.A 002	60%	1.8	300
C.A 003	60%	1.5	400
C.A 004	30%	1.8	400
C.A 005	60%	1.5	300
C.A 006	30%	1.8	300
C.A 007	30%	1.5	400
C.A 008	30%	1.5	300

¹Relacion de impregnación: Cantidad de ácido fosfórico (g)/cantidad de residuo de limoncillo (g)

3.7.2 Activación química

El residuo homogenizado fue mezclado con una solución de H₃PO₄ en sus respectivas concentraciones y relaciones de impregnación. El proceso de impregnación se llevó a cabo en un sistema con reflujo y agitación constante a una temperatura de 104°C durante 2h para cada experimento. (Figura 7).

Figura 7 (a) baño de arena para control de temperatura (b) Montaje procedimiento de impregnación



(a)



(b)

3.7.3. Pirólisis

El material impregnado fue pirolizado en un horno circular adaptado para mantener una atmosfera inerte con flujo continuo de nitrógeno (0.5L min^{-1}), por un tiempo de 2h. Se introdujo la muestra en el horno y se disminuyó la presión hasta el vacío, luego se llevó a presión atmosférica con nitrógeno como gas inerte y se calcino, el mismo procedimiento se repitió con cada una de las 8 muestras impregnadas.

Finalizado este tiempo de calcinación se dejó enfriar a temperatura ambiente bajo el mismo flujo de nitrógeno. El carbón activo obtenido se lavó con agua destilada caliente hasta pH neutro. Las muestras se secaron a 105°C durante 24h y se almacenaron en recipientes herméticos bajo atmosfera de nitrógeno para su posterior caracterización.

3.8. Caracterización del carbón activo obtenido

3.8.1. Análisis termogravimétrico (TGA).

Con el fin de analizar la pérdida de masa y la estabilidad térmica del carbón activo, se realizó un análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno, a una velocidad de calentamiento de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde 25°C hasta una temperatura de 600°C . Al mismo tiempo se realizó un análisis térmico diferencial (DTA, Diferencial Termal Analysis).

3.8.2. Contenido de humedad y cenizas

Humedad (%). Debido a que en el TGA se observa la pérdida de agua a 100°C se determinó el porcentaje de humedad a esta temperatura.

Cenizas (%). Se tomaron 0.5 ± 0.0001 g de carbón activo y se calcino en una mufla a 900°C por 2h. Luego las muestras se llevaron a un desecador hasta temperatura ambiente y finalmente se pesó.

CAPITULO 3. SECCION EXPERIMENTAL

3.8.3. Análisis FT-IR

Los espectros de las muestras se registraron utilizando una pastilla translúcida de KBr con aproximadamente 0.5 ± 0.0001 mg de carbón activo la cual fue preparada sometiendo a presión en un troquel de acero inoxidable. Los espectros se midieron entre 4000 a 400 cm^{-1} .

3.8.4. Adsorción del azul de metileno.

Se preparó una solución de azul de metileno de 200ppm para determinar la máxima longitud de onda de adsorción. Luego se construyó la curva de calibración, partiendo desde una solución madre de 100ppm y preparando seis soluciones entre concentraciones de 0.2ppm a 4ppm (Tabla 6).

Tabla 6 Puntos y volumen tomados para la curva de calibración del azul de metileno

Concentración azul metileno (mg/L)	Alicuotas (μmL)
0.2	100
0.5	250
1	500
2	1000
3	1500
4	2000

Para el análisis de la capacidad de adsorción de los carbones activos obtenidos se preparó una mezcla de 0.15 ± 0.0001 g de la muestra con 50 mL de una solución de azul de metileno 200ppm y se sometió a agitación durante 48h. En intervalos de 4 horas se tomaron alícuotas de 2mL que se filtraron y diluyeron a 50 mL. Finalmente se realizó la lectura de la absorbancia a 664nm en un espectrofotómetro de UV-Vis. El valor de las concentraciones de azul de metileno encontrado se ajustó según las diluciones realizadas (Figura 8). [1, 53]

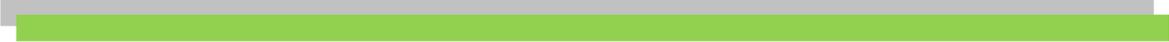
Figura 8. (a) Equipo de agitación magnética (b) Comparación de decoloración de la solución de azul de metileno en las 8 muestras de carbón activo



3.8.5 Análisis elemental

El análisis elemental de los carbones activados preparados se realizó en un equipo de microanálisis Thermo Flash 1112, con un rango de detección desde 0.05% hasta 99.95%, el tamaño de las muestras que se analizaron fue de 1.0 mg, el equipo realizó la combustión de la muestra a 1023°C y seguido se realizó un análisis de cromatografía de la combustión, para determinar el contenido de carbono, hidrogeno (incluido el correspondiente al agua), nitrógeno y azufre de los carbones. El contenido de oxígeno se obtiene por diferencia.

CAPITULO 4



RESULTADOS Y ANALISIS

CAPITULO 4. RESULTADOS Y ANALISIS

Los resultados obtenidos durante el desarrollo del trabajo se analizaron partiendo de la composición proximal de la planta de limoncillo (*Cymbopogon citratus*) y del residuo generado del proceso de extracción del aceite esencial. Para este último se estableció el tiempo óptimo de extracción y se determinó su densidad e índice de refracción.

Además se llevó a cabo el análisis termogravimétrico y el porcentaje del carbono del residuo obtenido, para establecer las condiciones de producción del carbón activado. Con este fin, se evaluaron los efectos de la activación química del carbón con ácido fosfórico, la relación de impregnación y la temperatura de pirólisis. El estudio de las propiedades fisicoquímicas del carbón activo obtenido se realizó determinando su contenido de humedad, cenizas, análisis termo gravimétrico, espectro infrarrojo, y su capacidad de absorción por el método de azul de metileno y análisis elemental.

A continuación se describe el análisis para cada uno de los pasos anteriormente mencionados:

4.1 Análisis proximal de las hoja de limoncillo (*Cymbopogon citratus*)

En la tabla 7 se resumen los resultados de la composición proximal de las hojas de limoncillo. Como era de esperarse el componente principal es el agua, cuyo contenido total antes de la deshidratación fue de 67.83%. Con el fin de conservarla para su uso luego de corte, fue necesario realizar un secado a temperatura ambiente, de esta manera no se afectó su composición química ya que el alto contenido de agua puede hacer más susceptible a la planta al ataque de los microorganismos. Es importante destacar que es factible su desarrollo, si se lleva a cabo un almacenamiento prolongado del limoncillo en ambientes con humedad relativa alta, que favorecería la difusión del agua depositada en la superficie de las hojas

Tabla 7. Composición proximal de la hoja de secadas al aire

Parámetro	Inza Cauca (g/100g)	D.E	CV	Nigeria ^[28] (g/100g)	Nigeria ^[54] (g/100g)	Costa Rica ^[55] (g/100g)
Humedad	13.53	0.05	0.04	12.36	5.76	74.3
Cenizas	8.82	0.01	0.03	13.43	20.0	5.44
Grasa cruda	1.62	0.02	0.02	1.25	5.10	5.44
Proteína cruda	4.09	0.03	0.11	15.68	4.56	3.89
Fibra cruda	21.93	0.05	0.33	27,72	15.34	16.34
Extracto no nitrogenado	50.01	0.00	0.00	38.44	55	
Carbono	44.72					
Materia orgánica	77.1					

Los datos reportados en la bibliografía sobre la composición proximal de las hojas del limoncillo analizadas por otros autores [56, 57,58] presentan algunas diferencias debidas a las condiciones edafológicas y climáticas en las que fueron cultivadas y también el estado vegetativo o la madurez fisiológica de las mismas; adicionalmente las condiciones de muestreo y transporte afectan la humedad de las mismas.

El contenido de extracto no nitrogenado o carbohidratos es alto (50.01%), lo cual indica que el limoncillo es una buena fuente de energía, ya que en este parámetro se agrupan los mono, disacáridos y la parte soluble de la celulosa, pentosa y lignina entre otras materias solubles libres de nitrógeno, constituyendo así una fracción valiosa de la planta puesto que las hojas de limoncillo son en gran parte utilizadas como forraje y alimentación de ganado y caballos según estudio y reportes bibliográficos [25, 26].

Los nutrientes inorgánicos representados por el 8,82% de cenizas, muestran una cantidad razonable de minerales, además de carbonatos formados a partir de la materia orgánica durante el proceso de calcinación y que no son propiamente del material vegetal. El contenido de nitrógeno expresado como proteína cruda (4.09%) corresponde a unidades básicas de grupos amino o aminoácidos, ya que el nitrógeno representa en la mayoría de las sustancias proteicas un porcentaje relativamente constante, esta determinación sirve como medida del contenido proteico de la planta el cual es bajo en plantas de este tipo.

La fibra bruta está compuesta fundamentalmente por celulosa, lignina y pentosas, suberina, cutina, alginatos y pectinas; junto con pequeñas cantidades de sustancias nitrogenadas, las cuales son insolubles en ácidos y bases y son parte de las estructuras celulares del material vegetal. Este nutriente junto con el extracto no nitrogenado, servirán de fuente de carbono durante la obtención del carbón activo. El resultado obtenido (21,93%) se encuentra dentro de lo esperado, puesto que esta clase de material vegetal se caracteriza por tener un buen contenido de fibra en particular celulosa.

Las hojas de limoncillo presentaron muy poca proporción de fracción lipídica (1.62%), que son el grupo de nutrientes conformados por esterres de los triglicéridos, fosfolípidos, lecitinas, esteroides, ceras, ácidos grasos libres, vitaminas liposolubles, carotenoides, clorofila y otros pigmentos. Los resultados concuerdan con los reportados y es bajo puesto que en las plantas en estado vegetativo adulto, prevalece el contenido de otros compuestos como los alcaloides, ya que la fracción lipídica generalmente es utilizada en la etapa joven para reestructurar membranas celulares y proteger la planta.

4.2 Extracción del aceite esencial del limoncillo

El material vegetal fue deshidratado por 24 horas en estufa, con el objetivo de aumentar la capacidad de extracción del solvente facilitando un contacto más directo con el aceite esencial. Se utilizó la hidrodestilación como método de extracción y las condiciones se obtuvieron mediante un diseño factorial 2² como se indica en la siguiente tabla:

Tabla 8. Diseño experimental y resultados de extracción del aceite esencial de limoncillo

Muestra vegetal (g)	Tiempo de extracción (h)	Residuo seco (g)	D.E	CV	Aceite extraído (mL)	% extracción (mL/100g)	D.E	C.V
150.0	3.0	145.78	0.05	0.04	1.89	1.26	0.01	0.30
150.0	1.5	148.63	0.45	0.30	1.90	1.26	0.01	0.53
75.0	3.0	67.63	0.11	0.16	0.89	1.18	0.01	0.64
75.0	1.5	74.13	0.11	0.15	0.90	1.20	0.01	1.12

En la tabla 8 se exponen los resultados obtenidos del volumen de aceite esencial por el tiempo y masa correspondientes, los tiempo fueron seleccionados con experimentos anteriores que mostraron que luego 3h se obtenía un equilibrio en el porcentaje de aceite extraído [56].

Teniendo en cuenta que existe alrededor de 15 minutos como tiempo muerto de extracción, que corresponde al tiempo transcurrido desde la producción del vapor hasta la aparición del primer condensado de aceite esencial, se pudo establecer que aproximadamente a la hora y media se ha alcanzado la extracción de la mayor proporción de aceite esencial sin importar la cantidad de material vegetal utilizado. Por tanto, este sería el tiempo óptimo de extracción del aceite esencial por el método de hidrodestilación, con el cual se podrían realizar estudios a una escala semipiloto para establecer los costos relativos al proceso de producción. Una vez caracterizado, el residuo de la extracción obtenido bajo estas condiciones se utilizó en la obtención del carbón activo.

Aunque el porcentaje de aceite esencial extraído es bajo aproximadamente (1.2%), se encuentra dentro de los reportados por otros autores entre 0.98 y 1.46% [56].

4.3 Caracterización del aceite esencial

Las propiedades físicas del aceite esencial sirvieron para caracterizarlo comparándolo con los reportados en la bibliografía. Los resultados para el índice de refracción y densidad (tabla 9), coincidieron con los valores indicados por otros autores.

Tabla 9. Propiedades físicas del aceite esencial de limoncillo (*Cymbopogon citratus*)

	Experimental	Reportado ^[25]
Color	Amarillo pálido	
Olor	Fuerte olor a limón	
Apariencia	Translucido	
Densidad	0.889 g/mL	0.8986g/mL
Índice de refracción	1.4801-1.4907	1.4910

La densidad es una propiedad característica y específica de cada material, para el aceite esencial extraído la densidad del aceite esencial es menor en comparación con la densidad del agua, por lo que al extraerse se observa en la fase superior el aceite durante la separación de los dos líquidos [29]. La diferencia de densidades facilita la separación de aceite esencial-agua, su densidad aparente concuerda con el valor reportado en la literatura [25].

El índice de refracción de los aceites esenciales es característico dentro de ciertos límites para cada aceite en particular, por tanto éstos ayudan a determinar la pureza del mismo y está relacionado con su composición. Se considera que el índice de refracción se puede utilizar como referencia en el comportamiento de los componentes químicos del aceite esencial, puesto que este es afectado por los cambios químicos que suceden y a su vez disminuye la calidad del aceite esencial [29]. El índice de refracción de 1.4801-1.4907, el cual está dentro del valor teórico [25].

4.4 Caracterización del residuo del limoncillo (*Cymbopogon citratus*)

Con el fin de determinar si el residuo obtenido después de la extracción del aceite esencial es un precursor adecuado para la obtención de carbón activo, se analizó su composición proximal, contenido de carbono y variación de masa por análisis termogravimétrico. Los resultados se describen a continuación:

4.4.1 Análisis proximal y contenido de carbono

El material vegetal procesado fue caracterizado mediante su composición proximal, con el fin de evaluar su factibilidad como materia prima para obtener carbón activo y establecer las condiciones de producción. En la tabla 10 se reportan los resultados obtenidos para el residuo de limoncillo.

Tabla 10. Análisis proximal y contenido de carbono del residuo de limoncillo

	Hojas de Limoncillo (g/100g)	Residuo Limoncillo(g/100g)	D.E	C.V
Humedad	13.53	10.54	0.18	1.75
Cenizas	8.82	8.26	0.31	3.73
Grasas	1.62	1.22	0.01	5.04
Proteína cruda	4.09	4.95	0.15	1.35
Fibra	21.93	22.11	0.10	0.40
Extracto no nitrogenado	50.01	49.92	0.01	0.28
Carbono	44.72	48.00	0.60	1.25

CAPITULO 4. RESULTADOS Y ANALISIS

La celulosa, hemicelulosa y lignina son compuestos que constituyen las paredes celulares de las hojas de las plantas, estos componentes son considerados como la fibra dentro de la composición proximal de estas, por ende en los resultados obtenidos para el residuo de limoncillo se obtuvo un contenido de fibra de 22.11% que junto con los resultados del extracto no nitrogenado (49.92%), fueron los valores más altos comparados con los otros componentes de la misma muestra.

La comparación de la composición proximal de la hoja de limoncillo y la del residuo correspondiente, permite observar una variación donde el contenido de fibra es ligeramente más alto debido a que al extraer el aceite esencial se obtiene una muestra libre del contenido lípido y por ende aumento los otros componentes, este comportamiento es igual para el contenido de proteína (4.95%) y el porcentaje de carbono (48.00%).

El valor obtenido para el contenido de cenizas 8.26% es menor que en las hojas de limoncillo esto puede deberse a que en el proceso de extracción con vapor de agua algunas moléculas ya han sido extraídas dando como resultado una disminución de este componente. El resultado del contenido como fibra (1.2%) puede atribuirse a compuestos como pigmentos, carotenoides, la clorofila entre otros.

De estos análisis, los parámetros de utilidad para establecer si el residuo podría ser un buen material precursor para la obtención del carbón activo, son el contenido de humedad, cenizas y porcentaje de carbono. Los resultados obtenidos se compararon con otros residuos lignocelulosos observándose que estos se encuentran dentro de los valores reportados para materiales precursores de carbón activo (Tabla 11).

Tabla 11. Comparación de humedad, cenizas y carbono entre residuos lignocelulosa.

Material	Humedad (% p/p)	Cenizas (% p/p)	Carbono((% p/p))
Residuo de limoncillo	10.51	9.55	48.00
Torta de semilla de soja *	9.92	5.84	44.48
Tallo de algodón*	6.00	13.30	41.23
Cuerpo de maíz*	7.10	5.34	46.30
Paja de arroz	25.00	13.40	41.80
Paja de avena	15.00	4.90	46.00
Cascara de nuez*	11.00	1.30	45.10
Hueso de olivo*	10.40	1.40	44.80
Cascara de nuez de macadamia	2.00	<1	24.00
Carbón mineral**	6.96	5.56	47.78
Cuesco de palma†	11.20	1.40	52.80

* Skoulou V, Zabaniotou A. Investigation of agricultural and animal wastes in Greece and their allocation to potential application for energy production. *Renew Sustain Energy Rev*, pag. 1016 (2005).

** Uribe.L., López.M., González. A., activación de carbón mineral mediante proceso físico en horno tubular horizontal y atmosfera inerte, *Revista Colombiana de Materiales*. Pag. 25 – 40. (2013)

†Gomez A., Klose W., Rincon S. Carbón activo de cuesco de palma, *Estudio de termogravimetría y estructura*. Bogotá D.C: Universidad de Nacional de Colombia, Departamento de ingeniería mecánica y mecatronica. (2010).pag 40

Estos residuos han sido estudiados con buenos resultados como materiales precursores de carbón activo. El análisis de su composición permite deducir que el contenido de humedad debe ser bajo entre 5 - 15%, para no afectar el rendimiento en masa del carbón. Se observa que el obtenido para el residuo de limoncillo se encuentra en un valor aceptable.

El carbón activo presenta su estructura átomos de carbono de valencia saturada y grupos funcionales tales como carboxilos, hidroxilos, lactona, amido, carbino, éter entre otros además puede presentar componentes inorgánicos responsables de las cenizas que se forman durante el proceso de activación y pueden provenir del precursor o de la atmosfera. Estos hacen que la superficie se haga químicamente activa y afecte las propiedades absorbentes, por ende, un material precursor con contenidos altos de cenizas, podrían dar como resultados carbonos activos con poca capacidad absorbente. El contenido de cenizas del residuo de limoncillo es menor del 10%, lo cual es adecuado para la obtención del carbón [57].

También debe tenerse en cuenta la proporción de carbono, valores altos permitirán obtener carbones activos de mayor calidad. En el residuo estudiado se encontró una cantidad alta de carbono (48%), porcentaje que está dentro de los resultados de los otros estudios realizados.

4.4.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

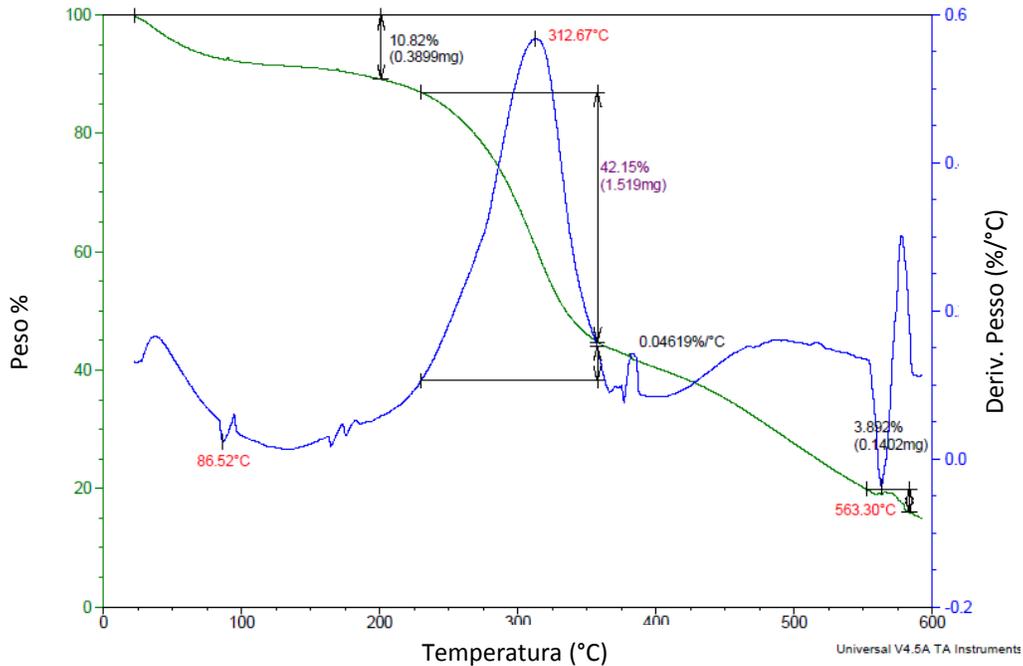
Este análisis es realizado en atmósfera inerte y suministra importante información respecto a los procesos reactivos de degradación térmica (pirólisis) de esta materia. En la figura 9 se observan las curvas tipo TGA de pérdida de masa en función de la temperatura y la curva tipo DTG, la correspondiente a la derivada de la masa respecto del cambio en temperatura.

El primer pico que se observa en el termograma presenta un máximo a los 86.52°C correspondiente a la pérdida de humedad del material. Los picos siguientes con máximos a 312.67 °C y 563.30 °C se asignan a etapas de degradación térmica de los componentes químicos del residuo, con una pérdida de masa mayor a 42%. La última parte de masa corresponde a la fracción más estable del residuo la lignina que se extiende hasta los 563.30°C, por encima no presenta cambio apreciable, esto debido a un residuo carbonoso que contiene carbono fijo [58,59].

La composición química del precursor tiene una fuerte influencia en la degradación térmica de los carbones activados preparados a partir de materiales lignocelulósicos, como se ha documentado en otros trabajos [59, 60, 61]. Estos componentes de celulosa, hemicelulosa, lignina y otros polímeros [62], por lo que el efecto de las condiciones de preparación será una combinación de su efecto sobre cada uno de sus componentes.

También están presentes en la composición de estos materiales en una menor proporción cenizas y extraíbles [63,64].

Figura 9. Curvas TGA y DTG de la pirolisis del residuo de limoncillo en atmósfera de nitrógeno.



La hemicelulosa es la fracción más ligera y se descompone a bajas temperaturas (310°C), mientras que la celulosa se descompone a temperaturas algo mayores, sobre los 380°C [64,65]. La lignina empieza a descomponerse a bajas temperaturas, sobre los ($\geq 220^\circ\text{C}$), y se mantiene hasta mayores temperaturas, solapándose con la descomposición de la celulosa y la hemicelulosa [66].

De lo anterior se pudo concluir que existe una cantidad apreciable de carbono fijo a temperaturas por encima de los 320°C, que garantiza alcanzar buenos rendimientos de carbón activo y que lo hace adecuado para ser activado a 400°C, temperatura recomendada para la activación usando H_3PO_4 .

4.5 Activación del material precursor

Cuando la activación química se considera como una reacción entre un precursor sólido y un agente activante, la concentración, la relación de impregnación de la mezcla, la temperatura y tiempo de activación, determinan la extensión de la reacción. Cuando se buscan nuevas materias primas, lo deseable es utilizar un proceso en que se obtenga la máxima cantidad de carbón por masa de precursor, ya que permite conocer si el precursor y el método de preparación usados resultan económicamente viables [60]. Los efectos de los parámetros estudiados se describen a continuación:

4.5.1 Efecto de la temperatura

La temperatura de carbonización es uno de los factores más influyentes para el desarrollo de porosidad durante el proceso de activación, la temperatura óptima de carbonización varía con el tipo de producto químico utilizado para la impregnación.

Un aumento de la temperatura de activación disminuye la cantidad de microporos presentes en los carbones activados, lo que indica que estas se desarrollan a temperaturas de 400°C. A mayores temperaturas de activación la microporosidad no está completamente desarrollada y se produce un ensanchamiento de los poros.

Así, cuando a la temperatura, la deshidratación del precursor causada por el ácido se intensifica con su aumento, esto indica que este proceso está en función de la temperatura de descomposición del precursor, puesto que en la etapa de carbonización – activación a la que se someten las muestras se descomponen las estructuras poliméricas que lo forman y liberan la mayoría de los elementos distintos del carbono (H, N y O), dejando así una estructura de carbón, ya que si se tuviera un material muy compacto ocasionaría la disminución en la absorción del carbón activo [67,68]. La capacidad de adsorción de los carbones activados a temperatura de 400°C fueron mayores que los que se activaron a 300°C, lo que está de acuerdo con otros trabajos [69,70].

4.5.2 Efecto de la relación de impregnación y concentración del ácido fosfórico

El H_3PO_4 utilizado como agente impregnante y en conjunto con otras condiciones de activación conducen a obtener carbones activados con superficies ricas en microporos.

La impregnación produce la fragmentación de celulosa y otros componentes del precursor tal como hemicelulosa y lignina. Estas partículas impregnadas con ácido fosfórico se convierten en un material elástico que separa las fibras de celulosa y produce una parcial despolimerización de hemicelulosa y lignina. Se observa así la conversión a carbono debido a una cantidad significativa de alquitrán depositado en la superficie de las particulares, resultantes de esta despolimerización, dando lugar a productos más aromáticos y reactivos, con un poco de reticulación adicional la cual puede ser inducida por la presencia de fosfatos [71].

La morfología del carbón activado con bajas relaciones de impregnación, es casi idéntica a la del carbón, pero el aumento de las concentraciones de ácido muestra que esta ataca la superficie, la morfología celular original del precursor se pierde porque una gran parte de la estructura celulósica se ha degradado y se extrae desde el interior a la exterior de la partícula. La reorganización intensiva modifica las características iniciales del precursor y esto modifica la estructura meso y macroporosa.

La presencia del H_3PO_4 en el interior de las partículas, producen un efecto deshidratante esta es posible porque la sustancia es un líquido a la temperatura del proceso, facilitando

la unión al precursor siendo térmicamente degradado. El precursor es capaz de transferir el agua al reactivo para formar un compuesto hidratado que luego pierde agua al aumentar la temperatura [67,68].

Las funciones del ácido fosfórico en la activación son esencialmente dos: inicialmente actúa como un catalizador ácido para promover la escisión del enlace y la formación de enlaces cruzados a través de reacciones de ciclación y condensación, y además se combinan con especies orgánicas para formar fosfatos y polifosfatos los cuales se enlazan y conectan con los fragmentos de los biopolímeros, la adición (o inserción) de grupos fosfato conduce un proceso de dilatación que, después de la eliminación del ácido, sale de la matriz en un estado expandido con una estructura de poros accesible.

A temperaturas superiores a 450°C, se produce una contracción secundaria de la estructura es decir los enlaces fosfato se convierten térmicamente inestable. La reducción en la densidad de reticulación permite el crecimiento y la alineación de grupos poli aromáticos, produciendo una estructura más densamente poblada con una cierta reducción de la porosidad.

4.6 Caracterización del Carbón activo

Para determinar la capacidad de adsorción y estabilidad de los carbones activados obtenidos se realizaron pruebas de caracterización tales como estabilidad térmica mediante un análisis TGA, el contenido de humedad y cenizas según los parámetros de la ASTM (Asociación Americana para pruebas y normas de materiales), análisis de IR, adsorción de azul de metileno y análisis elemental.

A continuación se analizan los resultados obtenidos de los procesos y metodologías para la caracterización de los carbones activos.

4.6.1 Análisis termo gravimétrico (TGA)

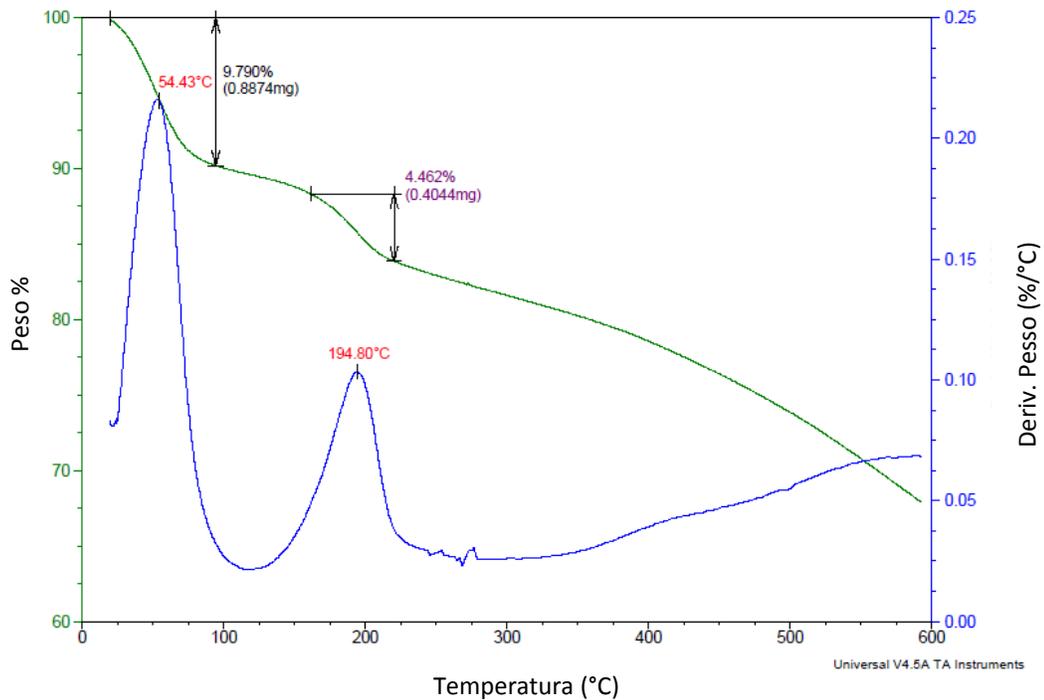
El resultado del análisis termogravimétrico se representa en forma gráfica, como termogramas o curva termogravimétricas (Figuras 10-18). En estos se observa la variación del peso en el eje Y, frente a la variación de la temperatura en el eje X, para cada etapa se representa el porcentaje de pérdida de peso.

Al mismo tiempo se representa la curva DTG, que es la primera derivada de la curva TGA frente a la temperatura. La gráfica DTG ayuda a identificar con mayor claridad las temperaturas de cada proceso, además permite detectar la presencia de procesos solapados.

La TGA de las ocho muestras de carbón activo obtenidas, presentan un comportamiento similar. Entre temperaturas del 50°C y 100°C (Figuras 10-17) hay una pérdida de masa que es atribuida a la eliminación del agua absorbida en los poros del carbón activo, dando

como resultado el contenido de humedad, siendo esta mayor para los carbones activos C.A 001, C.A 008, C.A 003, C.A 007 que va de 9.79% a 10.47% y en un porcentaje menor para los carbones activos C.A 006, C.A 005, C.A 002, C.A 004, que está entre 5.27% a 8.63%.

Figura 10. Análisis TGA y DTA para el carbón activado a 400°C, RI: 1.8 y [] H₃PO₄60% (C.A 001)



En el rango de temperaturas entre 170°C a 210°C se observa una pérdida de masa que puede deberse al material volátil de la superficie del carbón activo, el material volátil está formado principalmente por hidrocarburos (breas y alquitranes) de alto peso molecular que provienen de la descomposición de la materia orgánica, mientras este no se elimine, queda retenido dentro de los intersticios o poros del carbón. En los termogramas se observa que a temperaturas superiores a 400°C no hay variación de masa lo cual indica que ya se ha dado la pérdida de masa que corresponde a las reacciones químicas y la pirólisis del carbón activado.

Los valores de material volátil disminuyen cuando se eleva la temperatura de tratamiento sea durante la carbonización y/o activación; estos valores también son influenciados por los tipos de tratamiento. Los valores altos de material volátil son indicativos, para la mayoría de sus usos, de una mala calidad de carbón. Al reducir el contenido de material volátil, se liberan el área de los poros aumenta la superficie específica y por consiguiente aumenta la capacidad de adsorción. La eliminación del material volátil es el objeto del método de activación física del carbón.

CAPITULO 4. RESULTADOS Y ANALISIS

En las figuras anteriores (figura 11, 12) se observan los termogramas para los carbones activados C.A 002 y C.A 003, los cuales presentan la misma tendencia, con dos variaciones de peso. La primera pérdida de masa a temperaturas de 58.22°C y a 62.12°C, relacionado con la pérdida de agua (6.95%, 10.39%) y a temperaturas de 202.76°C y 207.91°C, atribuido al contenido volátil (1.24%, 1.19%) respectivamente.

Figura 11. Análisis TGA y DTA para el carbón activado a 400°C, RI: 1.5 y [] H₃PO₄60% (C.A 002)

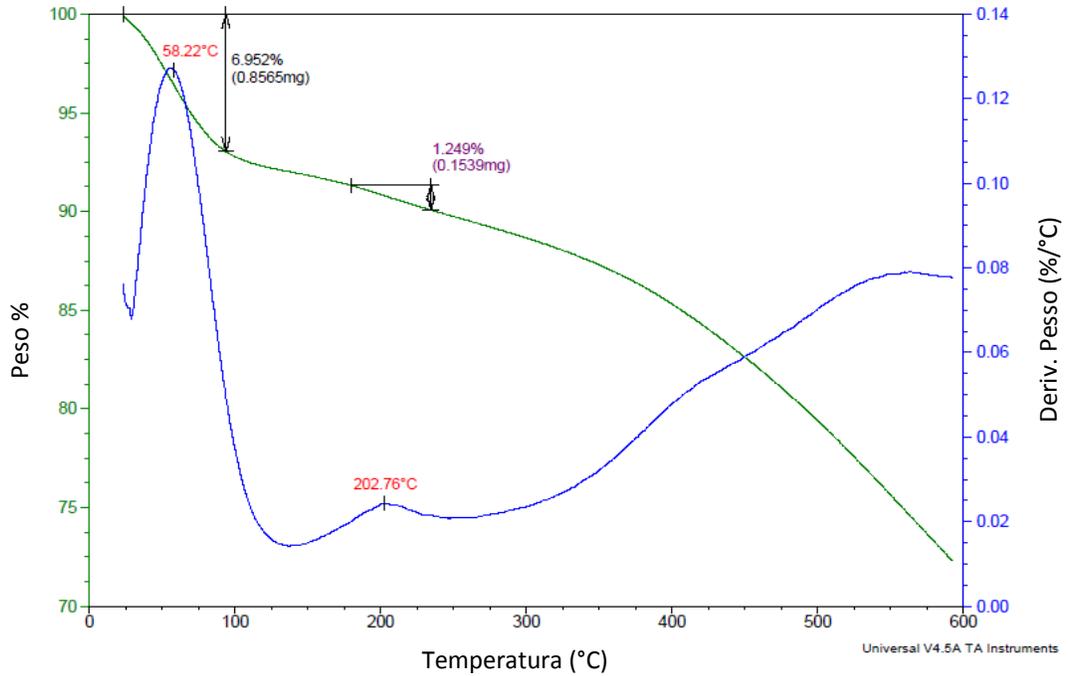


Figura 12. Análisis TGA y DTA para el carbón activado a 400°C, RI: 1.5 y [] H₃PO₄30% (C.A 003)

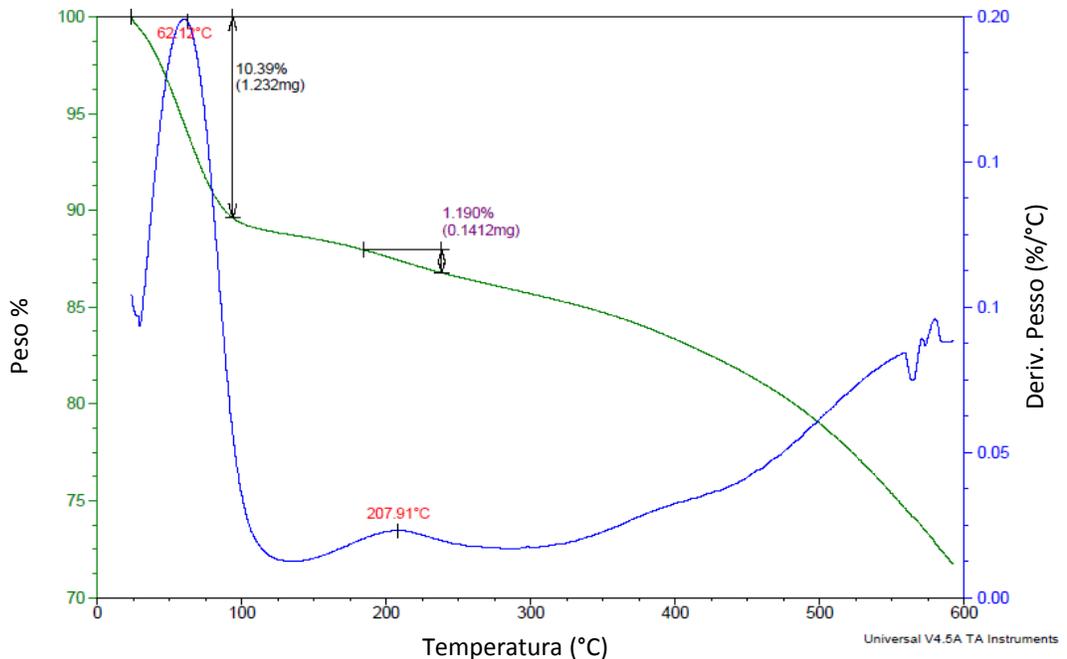


Figura 13. Análisis TGA y DTA para el carbón activado a 400°C, RI: 1.8 y [] H₃PO₄60% (C.A 004)

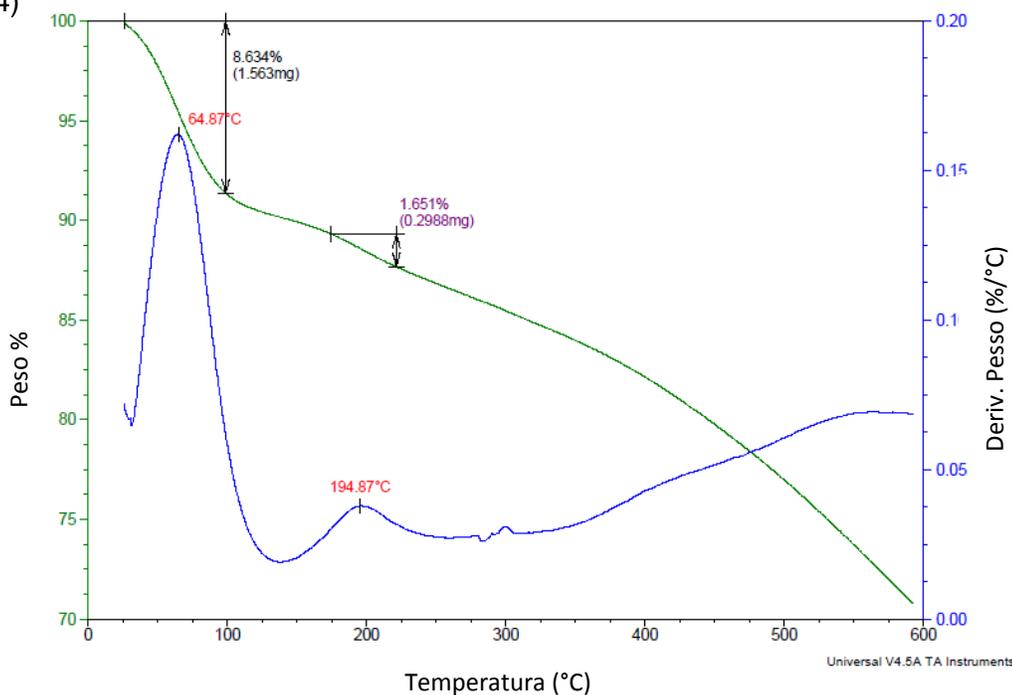
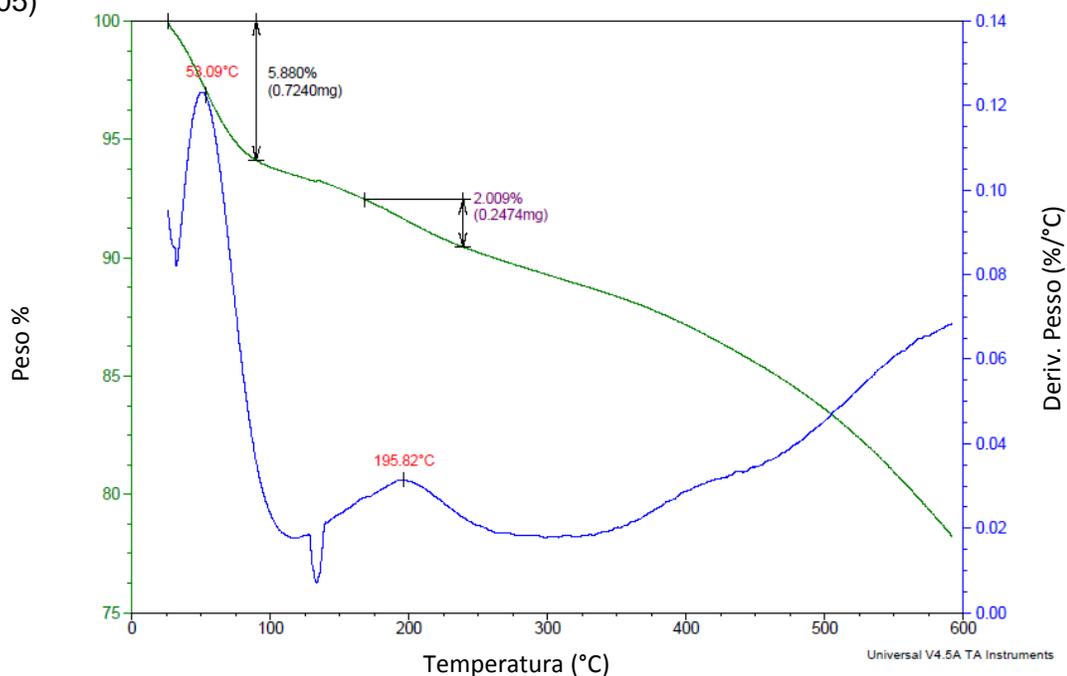


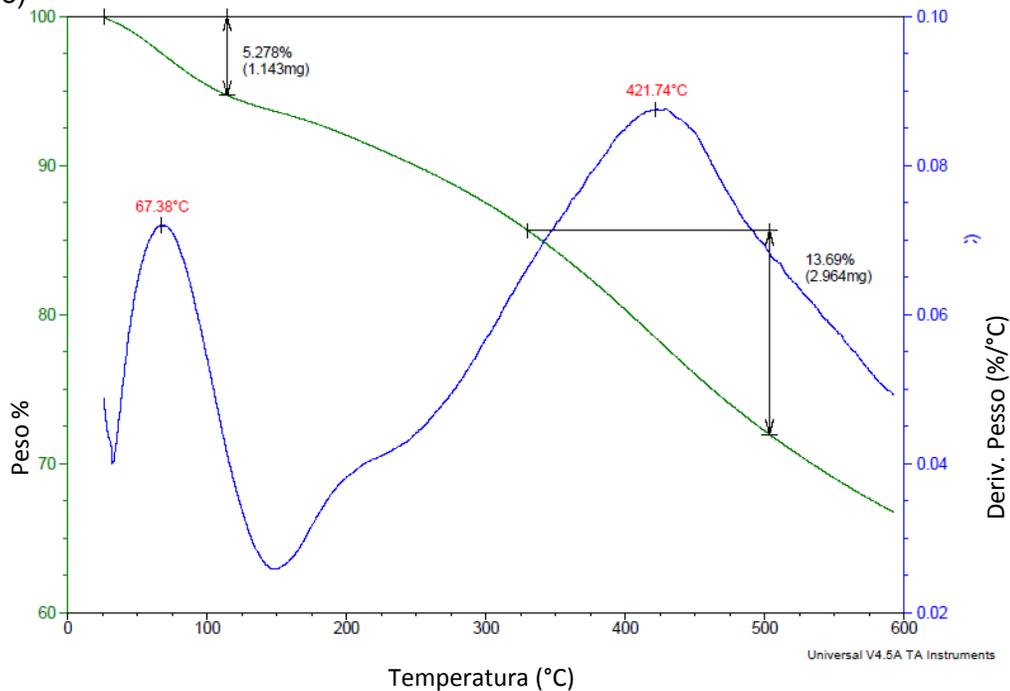
Figura 14. Análisis TGA y DTA para el carbón activado a 300°C, RI: 1.8 y [] H₃PO₄30% (C.A 005)



Los termograma (figura 13-14) de los carbones activos C.A 004 y C.A 005, presentan a temperaturas de 64.87°C y 53.09°C, la primera variación de masa, debida al agua

absorbida (5.88% y 5.27%) y a temperaturas de 194.87°C y 195.82% con respecto al contenido de material volátil (1.65%, 2.00%).

Figura 15. Análisis TGA y DTA para el carbón activado a 400°C, RI: 1.8 y [] H₃PO₄30% (C.A 006)



El Análisis termogravimétrico para el C.A 006, observado en la figura 15, muestra que tuvo un comportamiento diferente a las demás muestras de carbón activado, se observa inicialmente una variación de masa a 67.38°C que como ya se ha mencionado anteriormente se debe a la pérdida del agua (5.27%), la siguiente pérdida de masa se da a una temperatura de 421.74°C, la cual es bastante alta esto se puede deberse a que en esta muestra y baja las condiciones dadas esta aun presenta contenido de lignina, componente que se degrada generalmente a estas temperaturas.

Finalmente para los C.A 007 y C.A 008 que al igual que los anteriores presentan comportamiento similar, se observa las dos variaciones del peso, la primera a temperaturas de 67.07°C y 96.60°C debida al contenido de humedad (10.47, 10.19%) y a 209.23°C y 186.47°C la variación de peso que se debe al contenido de material volátil 1.47% y 4.54% respectivamente.

Los resultados de humedad y material volátil analizados con los termogramas de los ocho carbones activados nos indican que estos presentan buenas características con respecto a estos parámetros, además de que se encuentran dentro de los rangos reportados en la bibliografía.

Figura 16. Análisis TGA y DTA para el carbón activado a 400°C, RI: 1.5 y [] H₃PO₄30% (C.A 007)

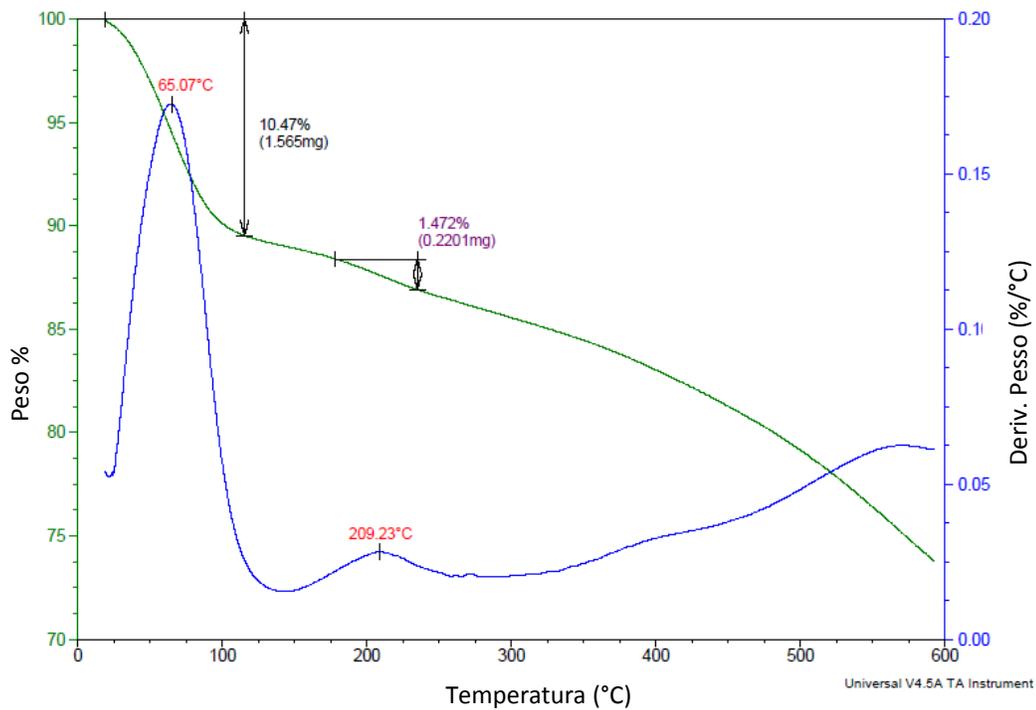
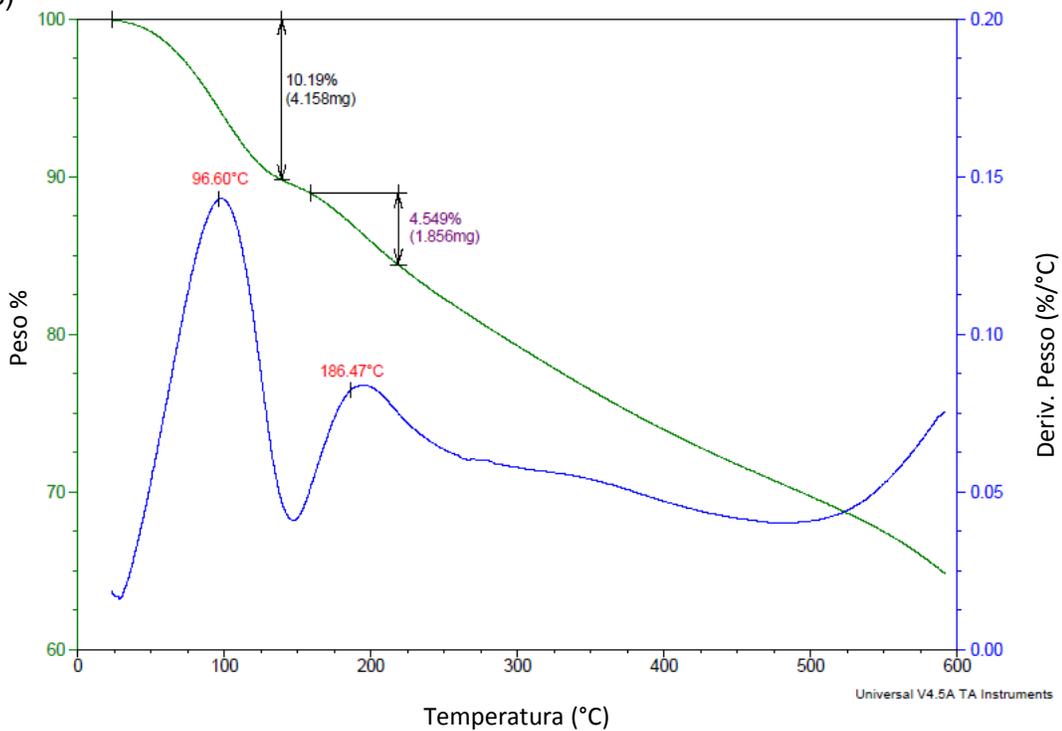


Figura 17. Análisis TGA y DTA para el carbón activado a 400°C, RI: 1.5 y [] H₃PO₄30% (C.A 008)



4.6.2 Humedad y Cenizas

Los resultados obtenidos para el análisis físico, humedad y cenizas se observa en la tabla 12 de manera comparativa entre los carbones activos experimentales frente al rango típicos de que presentan los carbones activados comercialmente.

Tabla 12. Características físicas de los carbones activados obtenidos frente a rangos típicos de carbones activos comerciales

Carbón Activado	Humedad*	Cenizas	Rangos típicos carbones activados comercialmente [41]
C.A 001	9.79	5.46	%Humedad
C.A 002	6.952	5.16	2-15
C.A 003	10.39	5.25	
C.A 004	8.634	5.34	
C.A 005	5.880	8.13	%cenizas
C.A 006	5.278	6.65	3-15
C.A 007	10.47	5.15	
C.A 008	10.19	7.26	

** Tomada de los TGA

El contenido de humedad es uno de los parámetros más difícil de medir en un carbón activado, está se encuentra entre un rango de 2 a 5% y puede llegar a ser de 50% para carbones activos obtenidos de materiales bituminosos [13]. El agua presente puede originarse de varias fuentes, entre ellas del material precursor ya que este puede tener un alto porcentaje de agua tanto física como absorbida, de los lavados que se le realizan al carbón durante la preparación y del ambiente durante el transporte y el almacenamiento de este, todas estas fuentes contribuyen a la humedad del carbón activo.

El proceso de carbonización inicialmente elimina gran parte del agua, aunque aún se encuentra cantidades de esta en diferentes etapas del proceso de carbonización particularmente en las etapas posteriores. Esta humedad en un carbón se puede dividir en cuatro categorías: humedad inherente, de superficie, de descomposición y el agua de hidratación del material. Humedad inherente también se conoce como de cama o de equilibrio y se cree que es el agua que se encuentra en los poros de radios variables. La presión de vapor de esta agua es algo menor que la de la humedad que se encuentra en las superficies de carbón, que se llama apropiadamente humedad superficial o humedad libre, esta tiene una presión de vapor igual a la de agua libre a la misma temperatura. La humedad de descomposición se produce a partir la descomposición térmica de los componentes orgánicos de carbón.

El agua de hidratación del material se incorpora en las redes cristalinas del carbón. El secado al aire elimina la humedad de la superficie y una parte considerable de la

humedad inherente en el carbón, se necesita una temperatura de 107°C para eliminar el agua restante.

Los porcentajes de humedad presentados para todos los C.A preparados (5.27% - 10.47%), se encuentran dentro de los rangos por ende estos carbones podrían ser atractivos comercialmente.

El porcentaje de cenizas es el valor analítico más comúnmente utilizado para la evaluación de muestreo procedimientos y es uno de los valores usualmente especificados en la compra de carbón activo, un alto contenido de cenizas es un indicador de poca capacidad de adsorción además de la masa de carbón real obtenible a partir de una dada cantidad de carbón inicial. Alto contenido de cenizas puede indicar problemas potenciales con manipulación y eliminación de grandes cantidades de residuos de cenizas producidas durante la combustión [72].

El contenido de cenizas en el carbón dependen, por lo general, de las características intrínsecas de la materia prima, es decir, en este caso, del contenido del material mineral de la materia original. Los valores normales de estas varían en materias orgánicas de origen vegetal, entre 1 a 10%. En el caso de maderas comerciales, los valores de cenizas varían de 0.5% a 5%. En la activación química, cuando se emplean sales metálicas, los valores de cenizas suelen aumentar por la cantidad residual de las sales luego de la activación.

Los resultados obtenidos para el contenido de cenizas de las 8 muestras de carbón activado, indican que estos se encuentran dentro de los rangos para carbones activos comerciales ya que se obtuvo un porcentaje de cenizas entre 5.15% - 7.26%, valores que no superan el 15%.

4.6.3 Espectroscopia infrarroja (IR-TF)

En las Figura 22-29 se muestran los espectros de infrarrojo de las ocho muestras obtenidas, donde se observan los grupos funcionales de la superficie de un carbón activado, que corresponde al rango de números de onda 4000-505 cm^{-1} .

Estos IR presentaron absorciones similares, su asignación se basa en las frecuencias de vibración obtenidas en la literatura consultada para carbones activados [58, 68, 73, 74, 75].

En general, los carbones activados obtenidos a mayores temperaturas de activación (C.A 002, C.A 003, C.A 004, C.A 007) muestran bandas más agudas que los obtenidos a menor temperatura de activación. La banda alrededor de 1600 cm^{-1} se atribuye a anillos aromáticos o vibraciones de tensión de los enlaces C=C, lo que indica la formación de grupos carbonilos [76]. La existencia de fenoles se evidencia por la presencia de las

tensiones del enlace C-O ($1200-1180\text{ cm}^{-1}$), vibraciones características de los fenoles [77].

También se pueden observar bandas características de celulosa como por ejemplo estiramiento -OH a 3410 cm^{-1} , C-H alifático, estiramiento C-H asimétrico en grupos metilos y metilénicos a 2924 cm^{-1} ;

Figura 18. Espectro Infrarrojo C.A 001 (400°C , RI: 1.8 y $[\]\text{H}_3\text{PO}_4 60\%$)

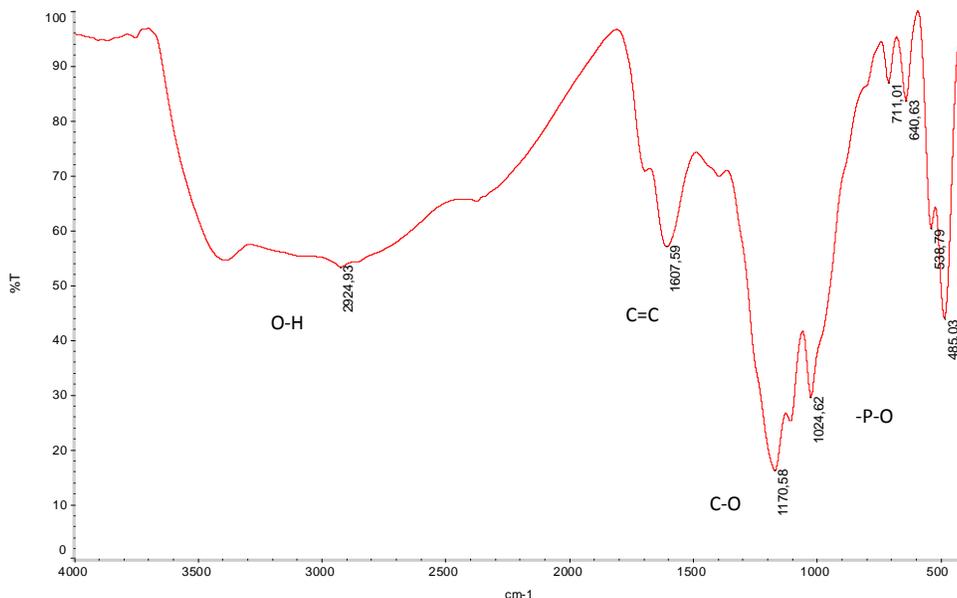
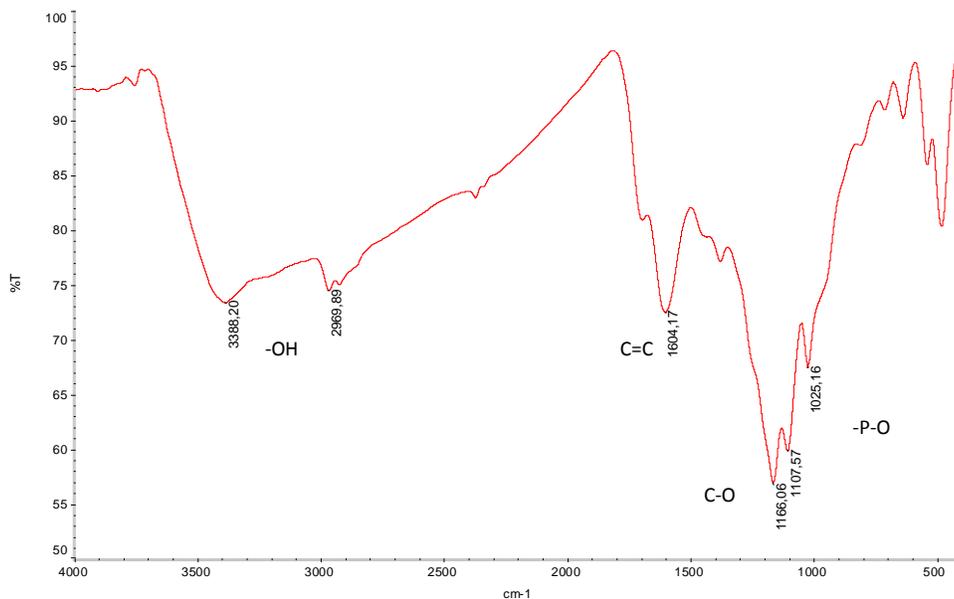


Figura 19. Espectro Infrarrojo C.A 002 (300°C , RI: 1.8 y $[\]\text{H}_3\text{PO}_4 60\%$)



CAPITULO 4. RESULTADOS Y ANALISIS

Los carbones activados obtenidos a 300°C y concentración de ácido fosfórico 30% de activación presentan un hombro a 1400 cm^{-1} que se atribuye a los enlaces O-H de carboxilos. La intensidad de este hombro desciende al aumentar la temperatura de activación hasta que finalmente desaparece.

Figura 20. Espectro Infrarrojo C.A 003 (400°C, RI: 1.5 y [] H_3PO_4 60%)

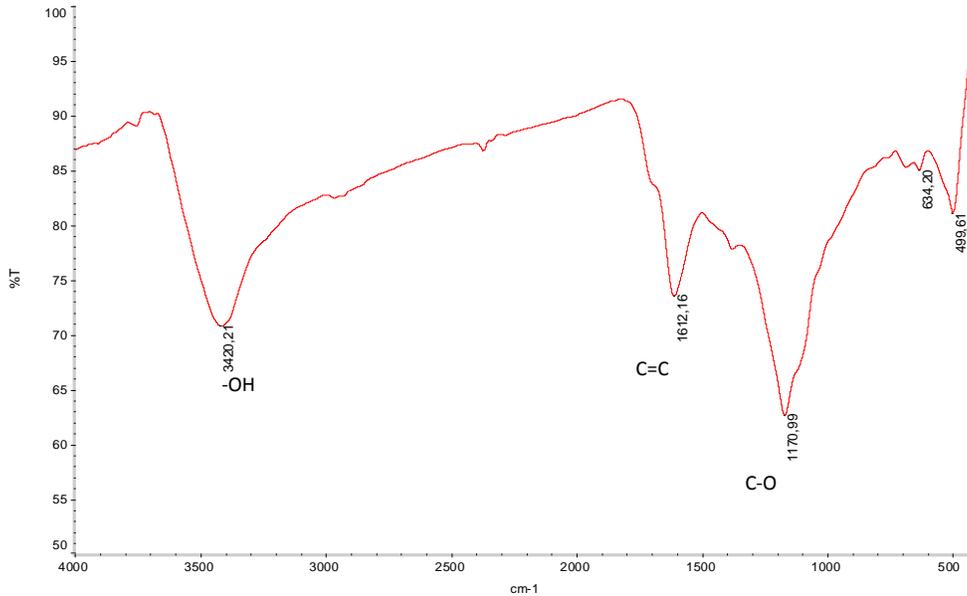


Figura 21. Espectro Infrarrojo C.A 004 (400°C, RI: 1.8 y [] H_3PO_4 30%)

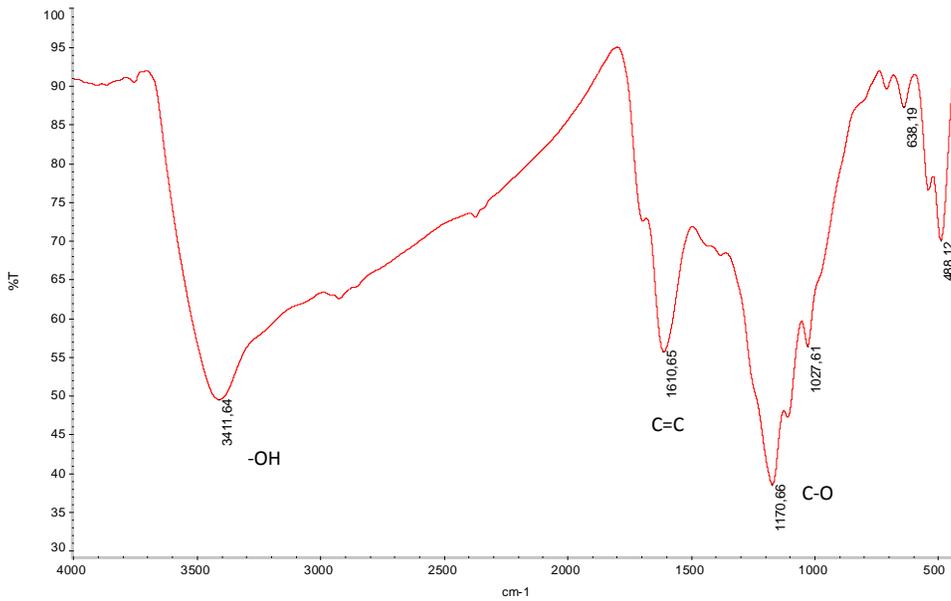
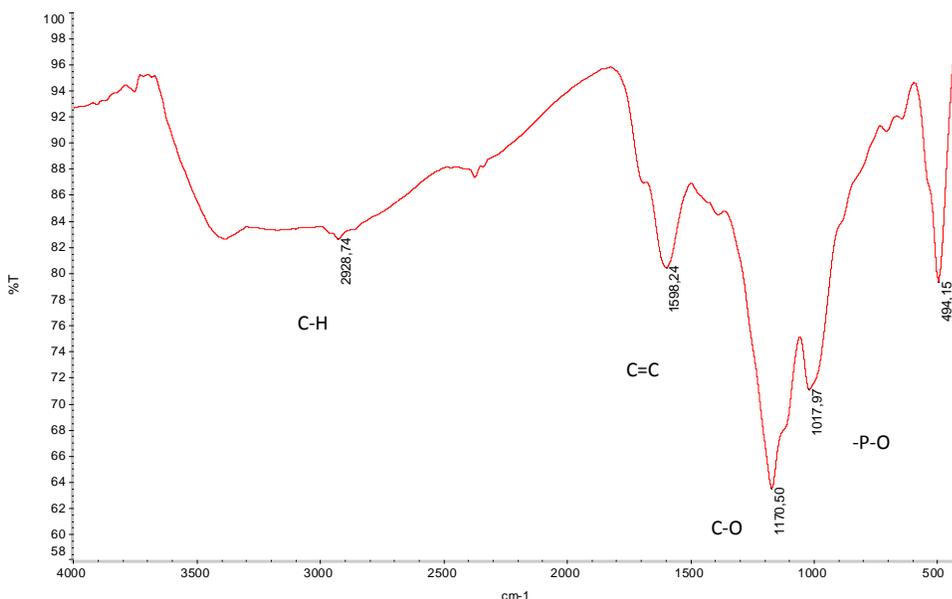


Figura 22. Espectro Infrarrojo C.A 005 (300°C, RI: 1.5 y [] H₃PO₄60%)



El pequeño hombro que presenta sobre los entre 1100 cm⁻¹ al enlace ionizado P⁺-O⁻ en esteres fosfatos ácidos y a la vibración asimétrica de la cadena P-O-P [78], lo que evidencia la presencia de grupos que contienen fósforo. El cambio en la intensidad de esta banda con la temperatura de activación indica que se produce un descenso en estos grupos al aumentar la temperatura de activación.

Figura 23. Espectro Infrarrojo C.A 006 (300°C, RI: 1.8 y [] H₃PO₄30%)

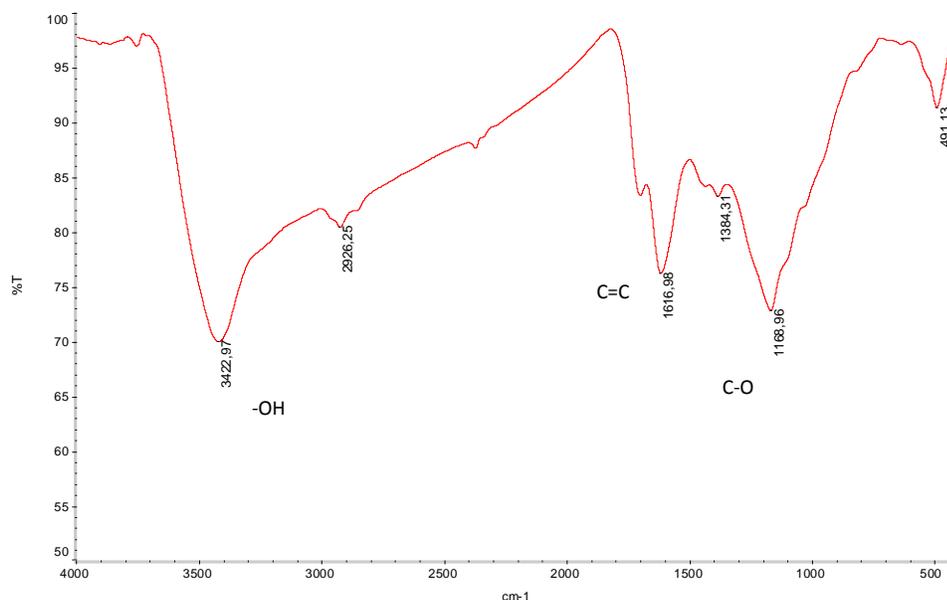


Figura 24. Espectro Infrarrojo C.A 007 (400°C, RI: 1.5 y [] H₃PO₄30%)

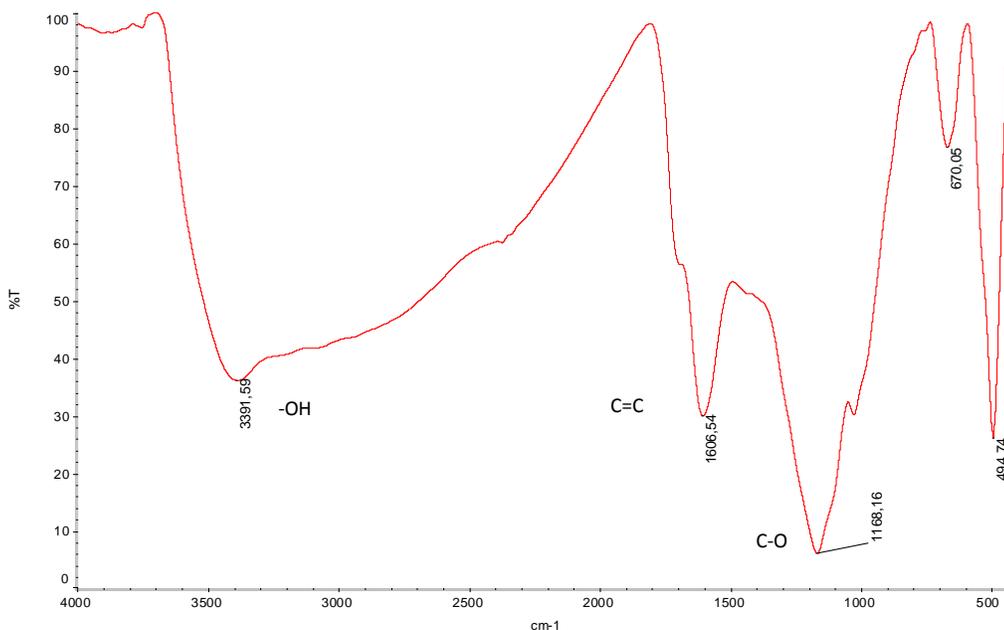
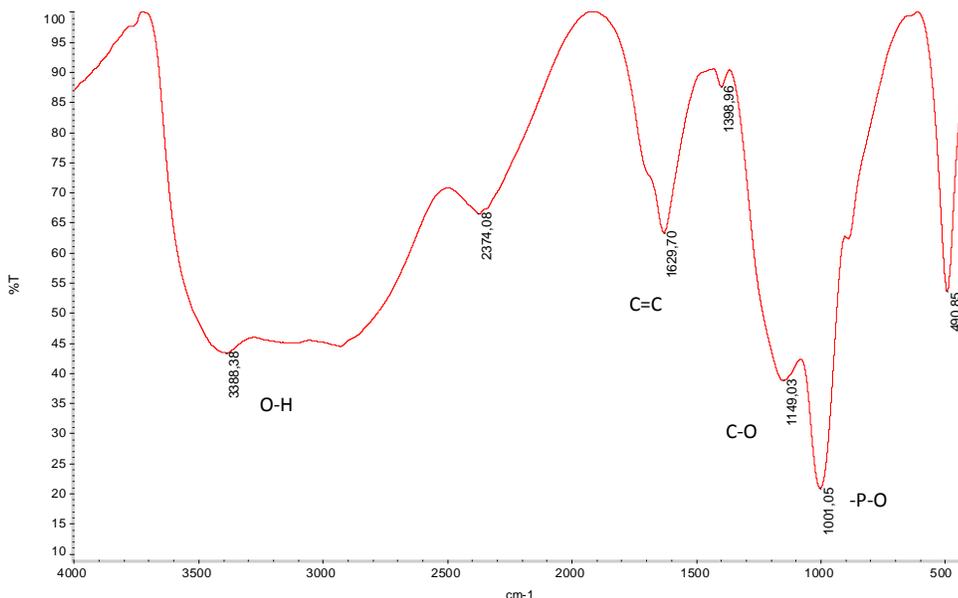


Figura 25. Espectro Infrarrojo C.A 008 (300°C, RI: 1.5 y [] H₃PO₄30%)



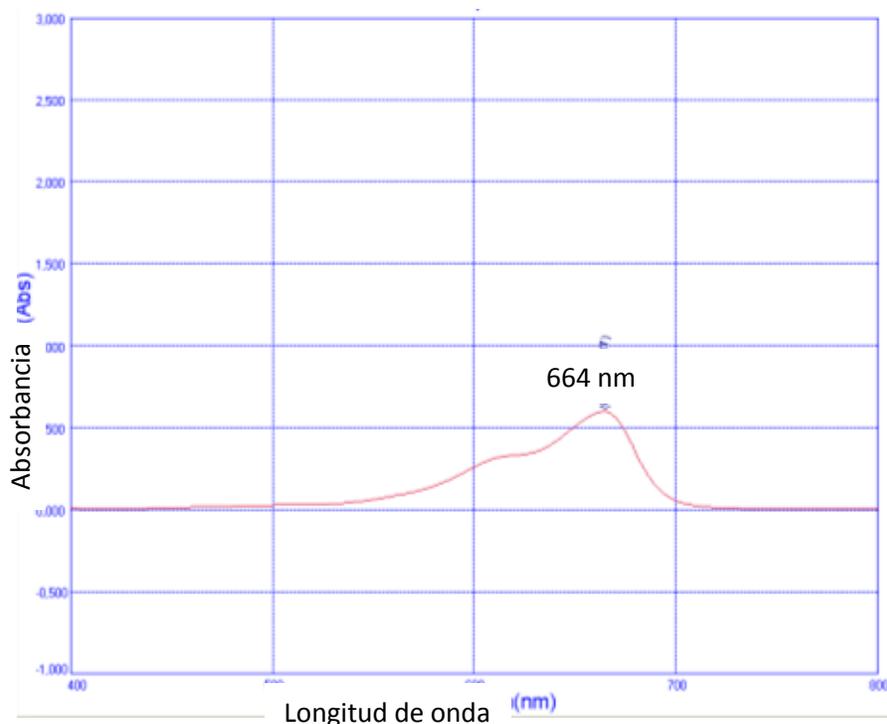
Los espectros infrarrojos obtenidos de los carbones activados del residuo de limoncillo, indican los posibles grupos funcionales de las superficies de estos, observándose que hay una banda ancha para las vibraciones del grupo OH, lo que da una alta capacidad adsorbente para moléculas similares al azul de metileno, además se puede observar que la concentración de estos grupos es mayor al aumentar la temperatura por tal razón en el análisis de adsorción del azul de metileno, hay una máxima adsorción en los carbones que presentaron esta característica.

Además se puede observar que en los carbones C.A 001, C.A 002, C.A 005, C.A 008, hay presencia del grupo fosfato, lo cual es desfavorable ya que este puede impedir o disminuir la capacidad de adsorción, ocupando espacios y volumen en el área superficial del carbón activo.

4.6.4 Capacidad de adsorción con azul de metileno

El azul de metileno es el compuesto más usado en la evaluación del poder decolorante del carbón activado y su adsorción da indicios de la presencia de meso y microporos [79].

Figura 26 Barrido para determinar la longitud de onda del Azul de metileno



En la figura anterior se observa que las soluciones de azul de metileno tienen una absorción máxima a 664 nm, y se utilizó para las siguientes mediciones.

Los resultados obtenidos de la curva de calibración se ajustaron a una línea recta (gráfica 1) y se obtuvo un buen coeficiente de correlación, R^2 de 0.997. El alto coeficiente de correlación en el ajuste de la curva de calibración del azul de metileno (AM) permite que se pueda considerar que la concentración del azul de metileno puede ser determinada con confianza.

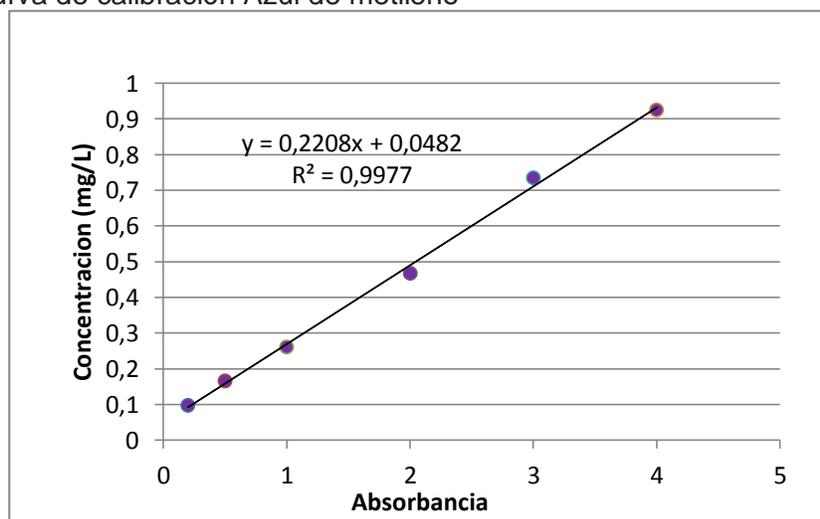
Tabla 13 Datos obtenidos para la curva de calibración del Azul de metileno

Concentración Azul metileno (mg/L)	Absorbancia (\bar{x})
0.2	0,0975
0.5	0,1656
1	0,2608
2	0,4680
3	0,7350
4	0,9251

La capacidad de adsorción de los carbones activos (pag. 43) obtenidos, se realizó con solución azul de metileno con una concentración de 200 ppm los cuales arrojaron los resultados mostrados en los gráficos 2 y 3.

Se construyeron las curvas de adsorción de A.M. para cada uno de las 8 muestras monitoreando el tiempo de agitación cada 4h durante 48 horas totales, ya que en experimentos anteriores se determinó que a este tiempo se da la saturación de las muestras. En estas curvas obtenidas se aprecia que la adsorción disminuye ligeramente al aumentar la temperatura de carbonización, esto puede deberse que a mayores temperaturas, incrementa la proporción de microporos que contribuyen de manera determinante en el valor del área superficial y por ende en las propiedades adsorbentes del material.

Grafica 1 Curva de calibración Azul de metileno

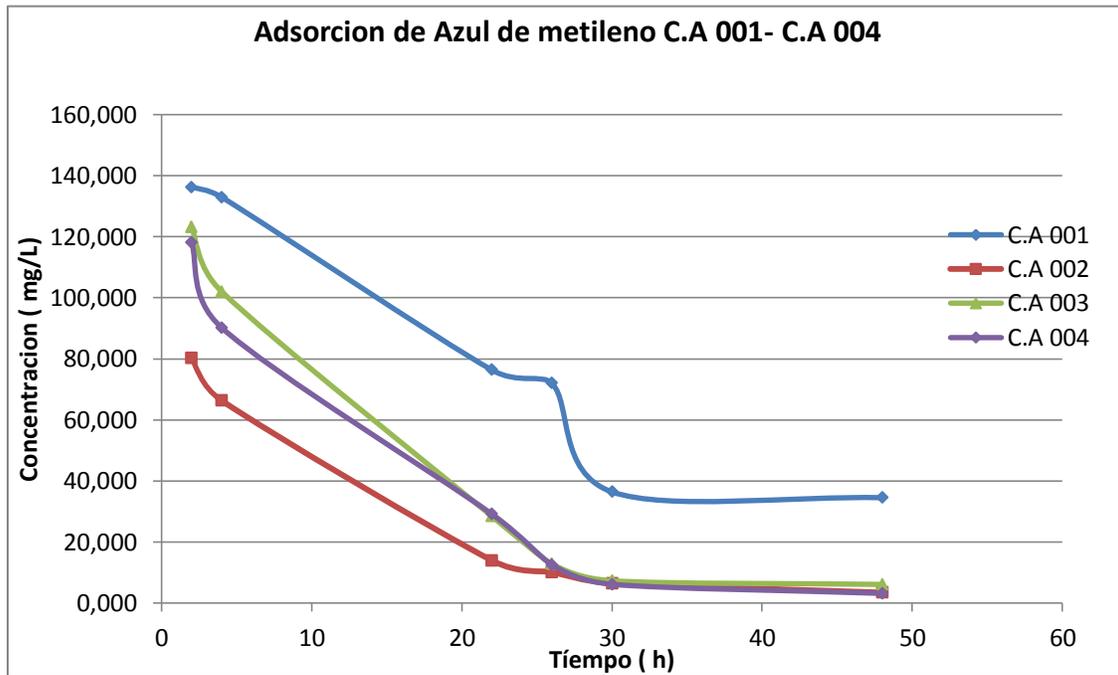


Además, se puede observar que en general todos las ocho muestras obtenidas presentan una buena adsorción, sin embargo el C.A 007 fue el que mayor adsorción obtuvo, ya que este fue preparado a una temperatura de 400°C, un relacion de impregnación de 1.5 y una concentración de 30% de ácido fosfórico. Esto indica que las mejores condiciones para

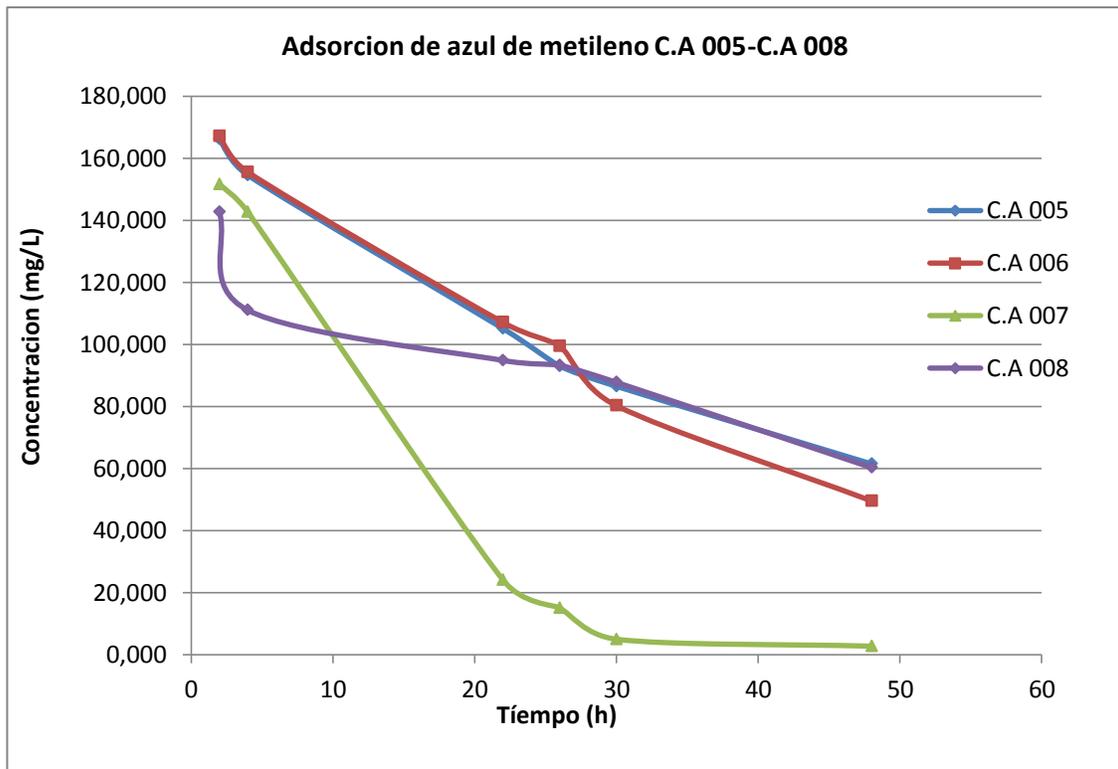
CAPITULO 4. RESULTADOS Y ANALISIS

una buena adsorción están dadas por una relación de impregnación baja (1.5), con una concentración de ácido menor (30%) y una temperatura de activación mayor (400°C).

Grafica 2. Comportamiento del C.A (C.A 001-C.A 004), en la adsorción del A.M



Grafica 3. Comportamiento del C.A (C.A 005-C.A 008), en la adsorción del A.M



CAPITULO 4. RESULTADOS Y ANALISIS

La naturaleza compacta del precursor y la alta viscosidad del ácido explicaría los resultados de adsorción de azul de metileno, el ácido tendría dificultad en difundirse al interior de las partículas a menores relaciones y a las más alta habría una mejor difusión, y a la vez se da una mayor eliminación de alquitranes disminuyendo de esta manera el contenido másico y por ende disminución en el área superficial, por esta razón y lo mencionado anteriormente con respecto a la relación de impregnación se observa que los carbones obtenidos a concentraciones de 30% y con relación de impregnación de 1.5 presentan una mejor capacidad de adsorción.

Tabla 14. Relación de condiciones de activación con adsorción del azul de metileno.

Carbón Activado	[] H₃PO₄	RI¹	Temperatura (°C)	Concentración final de azul de metileno (mg /mL⁻¹)
C.A 001	60%	1.8	400	34.50
C.A 002	60%	1.8	300	3.409
C.A 003	60%	1.5	400	6.075
C.A 004	30%	1.8	400	3.131
C.A 005	60%	1.5	300	61.45
C.A 006	30%	1.8	300	49.54
C.A 007	30%	1.5	400	2.734
C.A 008	30%	1.5	300	60.27

¹Relación de impregnación: Cantidad de ácido fosfórico (g)/ cantidad de residuo de limoncillo (g)
Concentración Inicial de azul de metileno: 200 ppm
Tiempo de agitación total: 48 horas

Con respecto al efecto de la concentración del ácido fosfórico se observa que a 30% de concentración hay una mayor adsorción puesto que el ácido fosfórico a mayores concentraciones presenta una alta viscosidad impidiendo que haya una buena impregnación y por ende menor capacidad de adsorción, estos resultados concuerdan con otros estudios [80, 81, 82, 83].

El efecto de la temperatura en la adsorción de azul de metileno muestra que al incrementar temperatura esta aumenta, debido a que la producción de porosidad se desarrolla ya que se descomponen todas las estructuras poliméricas dejando una mayor área superficial permitiendo una mayor adsorción.

Este comportamiento se observa en los la mayoría de los carbones activos obtenidos dando así entonces que los cuatro mejores adsorbentes fueron los carbones C.A 007, C.A 004, C.A 002, C.A 003 respectivamente, para los otros cuatro carbones el orden de mayor adsorción fue C.A 001, C.A 006, C.A 008 y C.A 005 respectivamente, resultados que concuerdan con lo antes mencionado y con los reportados en la literatura para carbones activos a partir de residuos lignocelulosicos [84].

4.6.5 Análisis Elemental de los carbones activos

Los resultados del análisis elemental de los carbones activados obtenidos se recogen en la Tabla 15 así como el rendimiento calculado como el %C del carbón activado obtenido sobre el %C del precursor empleado por 100. No se ha detectado presencia de azufre en los carbones activados, característica que destaca en los materiales biomásicos junto con la baja proporción de nitrógeno, el bajo contenido de hidrogeno y oxigeno es un indicio del aumento de la aromaticidad, esta disminución también se puede relacionar con la liberación de compuestos volátiles ricos en oxigeno e hidrogeno [23].

Tabla 15. Análisis elemental y porcentaje de rendimiento para los carbones activos con mayor adsorción

CONDICIONES DE ACTIVACIÓN			Carbón Activado	N	C	H	S	O ¹	% Rendimiento ²
T	RI	[] H ₃ PO ₄							
300°C	1.8	60%	C.A 002	0.9	44.60	2.83	0.00	46.97	92.9
400°C	1.5	60%	C.A 003	1.7	44.92	2.45	0.00	50.93	93.5
400°C	1.8	30%	C.A 004	2.5	45.01	3.98	0.00	38.51	93.7
400°C	1.5	30%	C.A 007	1.3	47.38	2.56	0.00	47.76	98.7

¹ Obtención por diferencia

² %C del carbón activo / %C del residuo de limoncillo

A través del análisis elemental (Tabla 15) se puede verificar un buen porcentaje de rendimiento, ya que el contenido de carbono tanto en el precursor como en los carbones activos se mantiene lo que indica que baja perdida de la cama de carbono y por ende de contenido másico, obteniéndose de esta manera un carbón activo con buena área superficial y por ende con una alta capacidad de adsorción.

La inexistencia de azufre y el bajo porcentaje de nitrógeno, son aspectos a favor, ya que indica que el material precursor tiene en mayor porcentaje los otros elementos, en particular el del carbono, y que en la combustión o activación no se formarán gases contaminantes, además de que en la superficie de las muestras no van estar presente estos grupos que ocupen espacio y volumen que impidan una mayor adsorción.



CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

CONCLUSIONES

- ✓ El análisis proximal de las hojas de limoncillo indica posee buenas características como material precursor para la obtención de carbones activados.
- ✓ Los porcentajes de aceite extraído de las hojas de limoncillo (1.2%), el cual coincide con los reportes bibliográficos y permite establecer que el método de extracción con arrastre de vapor de agua da buenos resultados de extracción bajo las condiciones de 1:30 h y con una masa de 150 gramos.
- ✓ La caracterización del residuo obtenido de la extracción por medio del contenido de carbono, tienen diferencias con las hojas de limoncillo, confiriéndole las mismas características. Además del análisis termogravimétrico se pudo observar la estabilidad térmica del residuo iniciando a temperaturas por encima de 400°C, con esto se establecieron las temperaturas de activación.
- ✓ Los carbones activados obtenidos a partir del residuo de limoncillo en condiciones experimentales definidas mediante un diseño experimental 2³ que utiliza como parámetros de entrada: la temperatura de activación, la relación de impregnación y el tiempo de activación, aporta una metodología reproducible para la preparación de carbones activados a partir del residuo de limoncillo.
- ✓ Al analizar las características físicas, químicas y térmicas de los diferentes carbones activados obtenidos, se puede concluir que frente a las tres variables establecidas en el diseño de experimentos, resultó ser más determinante la temperatura de activación, pues se lograron las mejores características cuando ésta estuvo a 400 °C con una relación de impregnación de 1.5 y con una concentración de 30% de ácido fosfórico.
- ✓ Los carbones obtenidos presentaron características óptimas de humedad (5.27-10.47%) y cenizas (3.15-8.13%) que se encuentran dentro de los parámetros establecidos por la ASTM (Asociación americana para normas y técnicas de materiales), además presentaron bajos porcentajes de volátiles (1.190- 4.549%).
- ✓ Con los resultados obtenidos en los espectros infrarrojos y comparando las capacidad de adsorción, se puede concluir que los carbones que presentan en su estructura las bandas de las vibraciones del grupo fosfato, influyen de manera negativa para la adsorción del azul de metileno, por tanto es de suma importancia buscar una metodología que permita eliminar esta interferencia en la adsorción de las muestras.
- ✓ La capacidad de adsorción de azul de metileno para las ocho muestras de carbones activos en general fueron buenas, por ende se podría decir que estos carbones pueden ser utilizados en la remoción o adsorción de moléculas que estén cercanas o iguales en el tamaño del azul de metileno (0.84nm), además esto también nos indica que los carbones activados poseen en su área superficial microporos.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- ✓ Con el análisis elemental de los carbones activos C.A 002, C.A.003, C.A. 004 y C.A. 007, y al hacer una relación del carbono inicial en el material precursor y el carbono final de las muestras se obtuvo rendimientos por encima de 90%, características que le dan propiedades adsorbentes buenas, que concuerdan con los carbones comerciales.
- ✓ Los resultados de este trabajo confirman que es posible la producción de carbón activado a partir del residuo de limoncillo mediante activación química con ácido fosfórico, dándole así un valor agregado y una mejor disposición de este, aportando de esta manera a reducir contaminación y a dar un enfoque de empresa integral.

RECOMENDACIONES

- ✓ Para enfocar la aplicación del carbón activo obtenido a partir del residuo de limoncillo se recomienda para estudios posteriores determinar el área superficial y el tamaño de poro mediante análisis de isotermas de adsorción.
- ✓ Teniendo en cuenta la estabilidad térmica de los carbonos obtenidos y para mejorar algunas de sus características se podría realizar la activación en condiciones térmicas superiores de 400°C.
- ✓ Los grupos fosfatos presentes en la estructura del carbón activo, disminuyen la capacidad adsorptiva, para evitar esto se recomienda realizar más lavados al material precursor impregnado.
- ✓ La relación de impregnación al igual que la concentración del ácido fosfórico son de suma importancia para la obtención del carbón activo por ende se recomienda hacer experimentos previos para determinar de una manera correcta los rangos a utilizar de estos dos parámetros.
- ✓ Es muy importante realizar el análisis termogravimétrico tanto al material precursor como al residuo obtenido, para determinar de forma más correcta las temperaturas de activación a utilizar.



REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] **Uribe. L., López. M., González. A.**, Activación de carbón mineral mediante proceso físico en horno tubular horizontal y atmosfera inerte, Revista Colombiana de Materiales, pp. 25-40, (2013).
- [2] **Jiménez. O.**, Preparación de carbón activado a partir de distintos tipos de material vegetal colombiano de desechos con posible aplicación en la remoción de fenol en agua residuales. Trabajo de Grado. Departamento de Química. Universidad Nacional. Bogotá, (2000).
- [3] **Marsh. H., Rodríguez-reinoso. F.**, Activated carbón, España: Elsevier Science & Technology Books (ed), (2006)
- [4] **Solís. J., Morales. M., Ayala. R., Durán. M.**, Obtención de carbón activado a partir de residuos agroindustriales y su evaluación en la remoción de color del jugo de caña Tecnología, Ciencia, Educación, pp 36-48, (2012).
- [5] Manual del carbón activo, Master en ingeniería del agua, E.U politécnica, U. Sevilla, [Consulta en línea 25 de febrero 2012], www.aguapedia.net, (2011).
- [6] **Smisek. M., Cerny. S.**, Active Carbon Manufacture, Properties and Applications, Elsevier, New York, pp 299-304, (1970).
- [7] Algunas Aplicaciones del carbón activado., Carbotecnia tratamiento de agua y aire, carbón activado en general. Boletín técnico, [Consulta en línea 25 de febrero 2012] <http://carbotecnia.info/PDF/boletines/CA-001.pdf>, (2004).
- [8] **Freedonia group**, world activated carbón 2013- demand and sales forecast, market share, market leaders, (2012).
- [9] **Departamento Administrativo Nacional de Estadística- DANE**: resultado general de importaciones 2002-2013 Bogotá: DANE (2015).
- [7] **IUPAC**, International Union of Pure and Applied Chemistry: IUPAC Compendium of Chemical Terminology – The Gold Book. North Carolina (USA): Unión internacional de química pura y aplicada (2009).
- [8] **Martín. J.**, Adsorción física de gases y vapores por carbones. Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante. España, Book, (2010).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [9] **Ramirez. C.**, El carbón activado para el tratamiento del agua, Biblioteca digital Unison Cap I, II; (2006).
- [10] **Garrido. J., Linares. A., Martinez M., Molina. M., Rodriguez. F. , Torre. R.**. Use of N₂ vs CO₂ in the characterization of activated carbons. Langmuir, pp. 76-81, (1987).
- [11].**Baccar. R. , Bouzid. J., Feki. M., Montiel. A.**, Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. journal of hazardous, materials, pp. 1522-1529, (2009).
- [12] **Sudaryanto. Y., Hartono. S., Irawaty. W., Hindarso. H., Ismadji. S.**, High surface area activated carbón prepared from cassava peel by chemical activation. Bioresource Technol, pp.734-739, (2006).
- [13] **Pérez. M., Guerrero C.** Carbonización, Activación y Propiedades Adsorbentes de un Carbón Mineral (Trabajo Especial de Grado). Universidad Simón Bolívar. Caracas (Venezuela), (1997).
- [14] **Luna. D., González. A., Gordon M., Martín. N.** Obtención del carbón activado a partir de la cáscara de coco. Contactos, pp. 39-48, (2007).
- [15] **Dabrowski. A.**, Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- a critical review. Chemospher, pp. 1049-70, (2005).
- [16] **Dabrowski A.** Adsorption from theory to practice, Advances in colloid and interface science, pp.1049-70 (2001).
- [17] **Ostrejko, R. von**, Bristish patent 14.224. (1900).
- [18] **Mishra. S., Langwenya. S.**, Study on surface morphology and physicochemical properties of raw and activated South African coal and coal fly ash. Physics and Chemistry of the earth, pp. 811-814, (2010).
- [19] **Zapata. Z., Rojas. D.**, Producción de carbón activado a partir de carbón subbituminoso en reactores de lecho fluidizado por proceso autotérmico. Revista Colombiana DYNA: Revista de la Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia- Sede Medellín, pp. 47-56, (2005).
- [20] **Ioannidou. O., Zabaniotou. A.**, Agricultural residues as precursors for activated carbon production - A review. Renewable & Sustainable Energy Reviews, pp. 1966-2005, (2007).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [21] **Stavropoulos. G., Zabaniotou. A.**, Production and characterization of activated carbons from olive-seed waste residue. *Microporous and Mesoporous Materials*, pp. 79-85, (2005).
- [22] **Annual Book of ASTM Standards**, Section 15, Vol. 15.01, American Society for Testing Materials, Easton, MD, pp. 1145-89, (1992).
- [23] **Martinez. M.**, Preparación y caracterización de carbón activo a partir de lignina para su aplicación en procesos de descontaminación de aguas. Ingeniería química, Universidad Autónoma de Madrid, (2012).
- [24] **Rouquerol. F., Rouquerol. J., Sing. W.**, Adsorption powers and porous solids. Principles, methods and applications. San Diego, California, Academic Press, pp. 2376-2399, (1999).
- [25] **Purnima Jayasinha.**, *Lemongrass-a literature survey- (Cymbopogon Citratus)*, Colombo: Industrial Technology institute, Medicinal and Aromatic Plant, Book, (1999).
- [26] **Tajidin. N. , Ahmad S. H., Azimah. B., Munirah M.**, Chemical Composition and Citral Content in Lemongrass (*Cymbopogon Citratus*) essential oil at three maturity stages, *International Journal of Biotechnology*, pp. 5-7, (2012).
- [27] **Diaz. J.**, Informe Técnico. Caracterización del mercado colombiano de plantas medicinales y aromáticas. Instituto Alexander Van Humboldt - El Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial 111 P. Bogotá D.C., Colombia, (2003).
- [28] **Asaolu. M., Oyeyemi. O., Olanlokun. J.**, Chemical Compositions, Phytochemical Constituents and *in vitro* Biological Activity of Various Extracts of *Cymbopogon citrates* *Pakistan Journal of Nutrition*, pp. 193-206, (2009).
- [29] **Carlson. L., Machad. C., Pereira. L., Bolzan. A.**, Extraction of lemongrass essential oil with dense carbon dioxide, *Journal of Supercritical Fluids*, pp. 33-39, (2001).
- [30] **Oloyede. G., Oladosu. I., Shodia. F.**, Chemical Composition and Cytotoxicity of the essential oils of *Crinum ornatum* (Ait) Bury, *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, pp. 35-37, (2010).
- [31] **Nikos G., Costas D.**, Antifungal activity of lemongrass (*Cymbopogon Citratus L.*) essential oil against key postharvest pathogens, *Innovative Food Science Emerging Technology*, pp. 113-126, (2007).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [32] **Dhobi. M., Mandal. V., Hemalatha S.**, Optimization of microwave assisted extraction of bioactive flavonolignan-silybinin, *Journal of Chemical Metrology*, pp. 13-23, (2009).
- [33] **Sibel. K., Sedef. N., Nural. K., Sahin. S., Gulum. S., Beste. B.**, Microwave-assisted hydrodistillation of essential oil from rosemary, *Journal of Food Science Technology*, (2012).
- [34] **Wang. H., Liu. Y, Wei. S., Yan. Z.**, Comparative seasonal variation and chemical composition of essential oils from the leaves and stems of *Schefflera heptaphylla* using microwave-assisted and conventional hydrodistillation, *Journal of Industrial Crops and Product*, pp. 229-237, (2010).
- [35] **Mohsen. G., Asgar. F., Katayoun. J., Mahsa. M.**, Comparison of ohmic-assisted hydrodistillation with traditional hydrodistillation for the extraction of essential oil from *Thymus vulgaris* L., *Journal of Innovative Food Science and Emerging Technology*, pp. 85-91, (2012).
- [36] **Mohammad. H., Fereshteh. G., Soosan. R.**, Subcritical water extraction of essential oil from coriander seeds (*Coriandrum sativum* L.), *Journal of Food Engineering*, pp. 735-740, (2007).
- [37] **Miyazaki. Y.**, Grass and oil yields from lemon-grass and the quality of oil. *Japanese J. Tropical Agricultura*, pp.2685-2693, (1965).
- [38] **Kays. S.**, Postharvest physiology of perishable plant products. Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 55-88, (1991).
- [39] **Singh. N, Luthra. R.**, Sucrose metabolism and essential oil accumulation during lemongrass (*Cymbopogon flexuosus* Stapf.) leaf development. *Plant Science*, pp. 127-133, (1987).
- [40] **Sangwan. N., Dhindsa. K., Malik. O., Sharma. G., Paroda. R.**, Quantitative changes in levels of essential oil in (*C. martinii* var motia) during different growth stages and on ageing the harvested crop in the field and laboratory. *Product. Natural. Medical. Aromatic Plants.*, India, (1982).
- [41] **Caskill. D, Croteau. R.**, Monoterpene and sesquiterpene biosynthesis in glandular trichomes of peppermint (*Mentha piperita*) rely exclusively on plastid derived isopentenyl diphosphate. *Planta*. pp. 211-222, (1995).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [42] **Rodríguez. M., Alcaráz. L., Real-Cosío. S.**, Procedimientos para la extracción de aceites esenciales en plantas aromáticas. Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, S.C. La Paz, Baja California Sur, México, pp. 38 (2012).
- [43] **Stashenko. E.**, Aceites esenciales: Técnicas de extracción y análisis, Universidad industrial de Santander, (1998).
- [44] **Callejas. P.**, Obtención de extractos de plantas en medios acuosos y/o alcohólicos para aplicaciones medicinales y alimenticias, (2010)
- [45] **Günther. E.**. Essential Oils. Vol. 1: History and origin in Plants Production Analysis. Krieger Publishing: New York, USA, (1948).
- [46] **Palomino. A., Cerpa. M.**, Hidroextracción de los aceites esenciales. Memorias de la IV Reunión de Fenómenos de Transporte. Callao, Perú, (1999).
- [47] **Álvarez. Z., Uribe. J.**, Extracción de aceites esenciales con vapor de agua: banco de ensayos y propuesta de plan de negocio. Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín, (2004).
- [48] **Al Di Cara J.**, Essential Oils. In Encyclopedia of Chemical Processing and Design. McKetta, J.J. (Ed.) Marcel Dekker, Inc., USA. (1983).
- [49] **Heath. H., Reineccius. G.**, Flavor Chemistry and Technology. AVI Publishers, USA (1986).
- [50] **Kirk. Othmer.**, Essential Oils. Encyclopedia of Chemical Technology, 4Th Ed.; Wiley & Sons. New York, USA, (1993).
- [51] **A.O.A.C.** Official methods of analysis.16th Edición.3ª Revision, Association of Official Analytical Chemists. Washington D.C. USA. (1997).
- [52] **Bravo. I.** Contenido de Materia orgánica en suelos, guía de laboratorio de agroquímica, departamento de química, Universidad del cauca, (2000)
- [53] **Giraldo. L., Garcia. V., Moreno. J.**, Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados. Revista de ingeniería. Universidad de los Andes. Bogotá (2008)
- [54] **Oloyede. I.**, Chemical profile and antimicrobial activity of *Cymbopogon citratus* leaves. Omotade, Journal of Natural Products,(2009).
- [55] **Balland. V.** *Cympogon citratus*, Farmacopea Vegetal Caribeña (2001).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [56] **Ranitha. M., Abdurahman. H., Ziad. A., Azhari H., Thana. A.**, Comparative Study of Lemongrass (*Cymbopogon Citratus*) Essential Oil Extracted by Microwave-Assisted Hydrodistillation (MAHD) and Conventional Hydrodistillation (HD) Method, (2011).
- [57] **Zolin. A., Jensen. A., Jensen. P., Dam-Johansen K.** Experimental study of char thermal de activation. Fuel (2002).
- [58] **Boehm. H.**, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. Carbon (2002).
- [59] **Alvim-Ferraz. M., Gaspar. C.** Impregnated active carbons to control atmospheric emissions. Influence of the raw material on the porous texture. Journal of Colloid and Interface Science (2003).
- [60] **Antal. M., Varhegyi. G.**, Cellulose pyrolysis kinetics - the current state knowledge. Industrial & Engineering Chemistry Research,(1995).
- [61] **Daifullah. A., Girgis. B.**, Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, (2003).
- [62] **Balci. S., Dogu. T, Yucel. H.**, Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials. Industrial & Engineering Chemistry Research, (1993).
- [63] **Ouensanga. A., Largitte. L., Arsene. M.**, The dependence of char yield on the amounts of components in precursors for pyrolysed tropical fruit stones and seeds. Microporous and Mesoporous Materials, (2003).
- [64] **Caballero. J., Conesa. J., Font. R., Marcilla. A.**, Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, (1997).
- [65] **Font. R., Marcilla. A., Verdu. E., Devesa. J.**, Thermogravimetric kinetic study of the pyrolysis of almond shells and almond shells impregnated with COCl₂. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, (1991).
- [66] **Gonzalez. J., Roman. S., Encinar J., Martinez. G.**, Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis,(2009).
- [67] **Pradhan. B., Sandle. N.**, Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. Carbon (1999).
- [68] **Boehm. H.**, Some aspects of the surface chemistry of carbon clacks and other carbons. Carbon; (1994).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [69] **Prahas. D., Kartika. Y., Indraswati. N., Ismadji. S.**, Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, (2008).
- [70] **Molina. M., Rodriguez. F.**, Role of chemical activation in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, (2004).
- [71] **Haimour. N., Emeish. S.**, Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid. *Waste Management*, (2006).
- [72] **Navarrete. L., Giraldo. L., Baquero. M., Moreno. J.**, carbón activado: efecto del lavado con ácido sulfúrico del precursor lignocelulósico, cuesco de palma africana, sobre los procesos de carbonización y activación. *Revista Colombiana de química*, (2005)
- [73] **Sheikh. A., Newman. A., Al-Daffae H., Phull. S., Cresswell. N.**, Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian Olive stones by chemical and physicochemical techniques. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (2004).
- [74] **Guo. Y., Rockstraw. D.**, Activated carbons prepared from rice hull by onestep phosphoric acid activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, (2007).
- [75] **Gomez. V., Acedo. M , Lopez. A., Valenzuela. C.**, oxidation of activated carbon by hydrogen-peroxide - study of surface functional-groups by FT-IR. *Fuel*, (1994).
- [76] **Inbaraj. B., Sulochana. N.**, Mercury adsorption on a carbon sorbent derived from fruit shell of Terminalia catappa. *Journal of Hazardous Materials*, (2006).
- [77] **Puziy. A., Poddubnaya. O., Martinez. A., Suarez. F. , Tascon J.**, Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin. *Carbon*, (2005).
- [78] **Prahas. D., Kartika. Y., Indraswati. N., Ismadji. S.** Activated carbon from jackfruit peel waste by H_3PO_4 chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, (2008).
- [79] **Pérez. M., Guerrero C.**, Carbonización, Activación y Propiedades Adsorbentes de un Carbón Mineral (Trabajo Especial de Grado). Universidad Simón Bolívar. Caracas (Venezuela), (1997).
- [80] **Molina. M., Rodriguez. F., Catarla. F, Selles. J.**, Porosity in granular carbons activated with phosphoric acid, *Carbon* (1995).
- [81] **Girgis. B., El-Hendawy A.**, Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Microporous and Mesoporous Materials*, (2002).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [82] **Diao. Y., Walawender. W., Fan. L.**, Activated carbon prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum, *Bioresource Technology*, (2002).
- [83] **Jagtoyen. M., Derbyshire. F.**, Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood, *Carbon*, (1993).
- [84] **Din A., Hameed B., Ahmad A.**, Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. *Journal of Hazardous Materials*, (2009).