

# Fabricación de carbón activado granular a partir de dos residuos agrícolas

## Production of granular activated carbon from two agricultural wastes

V. Bello-Huitle, P. Fernández-Atenco, J.M. Ramos-Rodríguez Arana, R. Reyes-Mazzoco

Departamento de Ingeniería Química, de Alimentos y Ambiental. Universidad de las Américas, Puebla, Mexico.

### Resumen

El uso de desechos de agricultura como materia prima para la producción de carbón activado granular (CAG) es un tema importante alrededor del mundo. La producción del CAG depende básicamente de la selección de la temperatura correcta de carbonización, la relación de activación (R), un agente ya sea físico o químico de activación y la materia prima seleccionada. En México existe abundancia de cáscaras de nuez de pecan (NP) y de castilla (NC) así como de huesos de capulín (HC), y por dicha razón hubo una motivación para la producción de CAG a partir de estos materiales. Se utilizó ácido fosfórico a distintas relaciones de activación y se midió la capacidad de adsorción de azul de metileno (AM) y fenol (F). Los CAG con más altos rendimientos y mayores capacidades de adsorción se obtuvieron con R=2. La isoterma de Langmuir ajustó los datos experimentales del equilibrio de adsorción. Las máximas capacidades de los CAG para adsorber AM aumentaron en el orden siguiente: NC-CAG (170 mg/g) < HC-CAG (322 mg/g) < NP-CAG (400 mg/g). La capacidad del NP-GAC se encuentra dentro de los valores más altos reportados en la literatura. Las imágenes SEM del NP-CAG revelaron un arreglo ordenado de macroporos tubulares y casi rectos con mesoporos abundantes dentro.

### Abstract

The use of agricultural wastes as raw materials for the production of granular activated carbon (GAC) is an important topic worldwide. The production of GAC basically depends on the appropriate selection of carbonization temperature, activation ratio (R), a physical or chemical agent and the raw material chosen. In Mexico, there is abundance of pecan nutshells (PN), walnut shells (CN) and black cherry stones (BCS), and this is the motivation for producing GAC from these materials. Phosphoric acid was used at several activation ratios, and the adsorption capacity of the CAGs towards methylene blue (MB) and phenol (PH) was measured. The highest yield percentages of GAC and the maximum adsorption capacity were obtained at R=2. The Langmuir isotherm fitted the adsorption equilibrium data. The maximum adsorption capacity of the GACs towards MB increased in the following order: CN-GAC (170 mg/g) < BCS-GAC (322 mg/g) < PN-GAC (400 mg/g). The adsorption capacity of PN is among the highest values reported in the literature. The SEM images of PN-GAC revealed an ordered arrangement of nearly straight and tubular macropores with abundant mesopores inside.

### 1. Introducción

La cáscara de nuez de pecan (NP; *Carya illinoensis*) y nuez de castilla (NC; *Juglans regia*), así como los huesos de capulín (HC; *Prunus Serotina*), son materias primas adecuadas para la producción de

carbón activado granular (CAG) debido a que las cáscaras de nuez pesan aproximadamente el 50% de la fruta. En el estado de Puebla, México, solamente durante el 2007 se generaron 442 toneladas de NC y 1,768 toneladas de NP. El primer productor de NP es Estados Unidos (con más de 100,000 toneladas producidas anualmente) seguido por México. Por otro lado, las nueces de castilla son exclusivamente producidas en el estado de Puebla, México, con una producción anual por encima de las 1,000 toneladas [1].

Existen diferentes tipos de subproductos agrícolas que han sido usados para la producción en laboratorios o a niveles industriales de CAG. Cáscara de coco [2], aserrín de palma [3], musgo, tallos de orégano [4], semillas de girasol [5], huesos de aceitunas, cáscaras de maíz [6], pulpa de manzana [7], raíces de lavanda [8], sorgo [9], y cáscaras de pistache [10] son algunos ejemplos. Inclusive existen desechos tales como lodo activado [11] y estiércol de pavo [12] que han sido procesados en un esfuerzo para producir CAG. Todos estos materiales ofrecen una alternativa al carbón mineral o carbón bituminoso, la materia prima más típica y demandada en la producción de CAG. La abundancia de estos recursos alrededor del mundo puede transformar un subproducto en una materia prima valiosa con beneficios potencialmente altos. Bambú en Malasia [13], huesos de cereza europea en España [14], y huesos de dátil en Arabia Saudita [15] son ejemplos de materia prima accesible y de bajo costo para la producción de Carbón Activado (CA) de alta calidad. Además de las ventajas económicas sobre el carbón mineral o carbón bituminoso, los desechos agrícolas (DA) pueden ser procesados a temperaturas por debajo de los 600°C, mientras que el carbón ordinario produce mejores rendimientos a temperaturas por encima de los 800°C [16].

Los usos y aplicaciones para el CAG incluyen la eliminación de olor y decoloración de fluidos, retención de sustancias metálicas tóxicas [17,18] retención de oro en soluciones de bromuro de oro [19], filtros de ventilación, regeneración de solvente, e incluso soporte del catalizador para el HgCl<sub>2</sub> líquido [20]. La demanda del CAG como purificador de agua ha incrementado notablemente debido a su uso en el tratamiento terciario de aguas residuales. El uso de columnas de CAG para el pre-tratamiento de agua en el proceso de desalinización puede llegar a minimizar los costos de la osmosis inversa por la adsorción de materia orgánica suspendida y soluble [21].

La experimentación y desarrollo del CAG basado en los DA mencionados anteriormente, se ha llevado a cabo usando activadores químicos tales como KOH, ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. El vapor de agua y otros gases también, han sido usados como activadores físicos. Este tratamiento de la materia prima antes de

la pirólisis crea macroporos, mesoporos y microporos dentro y fuera de la superficie sólida. Sin embargo, un tratamiento ácido mejora la calidad final del CAG al introducir en la estructura de la superficie iones como cloruros, sulfatos y fosfatos (dependiendo del ácido usado), produciendo un CAG capaz de intercambiar iones [22]. Se ha sugerido que el  $H_3PO_4$  produce una mejor modificación a la estructura botánica que otros ácidos. Dichas modificaciones son tanto físicas como químicas e incluyen penetración, hinchazón y disolución parcial de biomasa disponible, división de enlaces y establecimiento de nuevos polímeros resistentes al calor [23,24]. Este ácido también actúa como estabilizador para prevenir el colapso de la materia prima, restringiendo la formación de alquitrán y garantizando la creación de macroporos que transportan el fluido y, mesoporos y microporos donde ocurre la adsorción [25].

La calidad del CAG se puede medir por el área superficial, la granulometría, el tipo de poro predominante y los indicadores de adsorción, entre otros. Los factores más importantes para determinar la calidad del CAG son el tiempo de carbonización, la temperatura de carbonización y la relación de activación (R), la cual es el cociente de la masa del activador entre la materia prima. El activador interviene en las reacciones químicas de pirólisis, principalmente como agente deshidratante. La relación de activación determina la porosidad del producto mientras que la temperatura de pirólisis determina el grado de carbonización. Entre más grande sea el valor de R, mayor es la relación que se obtiene entre macroporos y microporos [7].

En este trabajo se propone el uso de NP, NC y HC como materia prima para la producción del CAG mediante la activación con ácido fosfórico para mejorar la capacidad de adsorción. En base al rendimiento final se estudiaron los efectos de las condiciones de preparación, y la capacidad de adsorción fue medida mediante isothermas de adsorción de azul de metileno (AM) y fenol (F).

## 2 Metodología

### 2.1 Preparación de la fruta

Las dos mitades del hueso de capulín, así como las cáscaras de nuez, fueron lavadas con agua de la llave para eliminar cualquier residuo o material extraño, y secadas en una estufa a 110 °C. Las cáscaras de las nueces fueron parcialmente trituradas para facilitar el manejo durante el proceso subsecuente.

### 2.2 Impregnación y activación

La cantidad de ácido fosfórico (CAS 7664-38-2; Sigma-Aldrich 7664-38-2), fue disuelta en 25 mL de agua destilada. Esta solución fue mezclada con la materia prima (PN, CN o HC) limpia y seca en frascos de 250 mL. Dichos frascos fueron calentados a 85 °C y mezclados a 150 rpm por un periodo de 4 horas para aumentar la penetración del ácido. Después de eliminar el exceso de líquido, la mezcla heterogénea fue calentada a 110 °C para eliminar la humedad.

### 2.3 Pirólisis

Para todas las pruebas el tiempo de carbonización se mantuvo a temperatura máxima constante durante 3 horas, con rampas de calentamiento y enfriamiento de 10 °C/min. Al finalizar el proceso de pirólisis, las

muestras fueron enfriadas a 100 °C y puestas en un desecador.

### 2.4 Lavado y empaçado

El ácido activador fue completamente removido del CAG usando agua destilada. Las muestras fueron lavadas con agua hirviendo, seguidas de agua fría, hasta que se alcanzó un pH de 6.0. El CAG se secó durante 12 horas a 110 °C y empaçado en bolsas selladas para las siguientes mediciones.

### 2.5 Determinación de la isoterma de adsorción con el AM (CAS 61-73-4; Sigma-Aldrich 7220-79-3) y F (CAS 108-95-2; Sigma-Aldrich 108-95-2)

Un total de 0.100 g de CAG en un intervalo entre 8-18 de malla fue medido y mezclado en frascos de 250 mL con diferentes volúmenes de solución de AM (1000 ppm). Para las isothermas de fenol (F), 0.015 g de CAG en un intervalo de 16-30 de malla fue medido y mezclado con diferentes volúmenes de una solución de F (500 ppm). Todos los frascos con pH de 7.0 fueron cubiertos y se dejaron agitar a 125 rpm (nueces) y 150 rpm (huesos de capulín) y se mantuvieron a 20°C por un periodo de 72 horas.

La concentración de equilibrio,  $C_e$ , para cada sustancia fue determinado con un espectrofotómetro UV/V (HACH DR/4000U, 265 nm para F y 665 nm para AM). La cantidad adsorbida en el equilibrio,  $q_e$ , se calculó realizando un balance de masa.

## 3. Resultados

### 3.1 Rendimiento de pirólisis

El rendimiento de pirólisis es definido como la masa del CAG obtenido por la masa de la materia prima. La Tabla 1 muestra los porcentajes de rendimiento calculados a diferentes proporciones de activación para NP, NC y HC sin una relación lineal. En los rendimientos del HC-CAG, se puede observar que el rendimiento de pirólisis disminuye cuando T se eleva por encima de los 550 °C.

### 3.2 Caracterización del CAG

Las isothermas de Langmuir y de Freundlich se ajustaron en forma lineal a los datos experimentales del equilibrio de adsorción. Las características esenciales de la isoterma de Langmuir fueron expresadas en términos del factor de separación sin dimensiones,  $R_L = 1/(1 + K_L C_0)$ , con  $C_0$ , la concentración inicial máxima, y  $K_L$  la tasa de adsorción constante en el modelo de Langmuir. Este parámetro indica que la adsorción no es favorable para  $R_L > 1$ , es lineal para  $R_L = 1$ , favorece al CAG para  $0 < R_L < 1$ ; y es irreversible para  $R_L = 0$  [5,13].

### 3.3 Pruebas de los modelos de isothermas de adsorción

La información experimental obtenida de la determinación de las isothermas de adsorción muestra que los tipos de CAG conducen a la isoterma del Tipo I, de acuerdo a la clasificación de Brunauer, como se muestra en la Figura 1.

El modelo de Langmuir ajusto los datos de equilibrio de adsorción lo que indica que dicho CAG no va a desorber abruptamente moléculas de substrato si la concentración de fluido que lo rodea cambia repentinamente, lo que refleja adsorción más favorable [26].

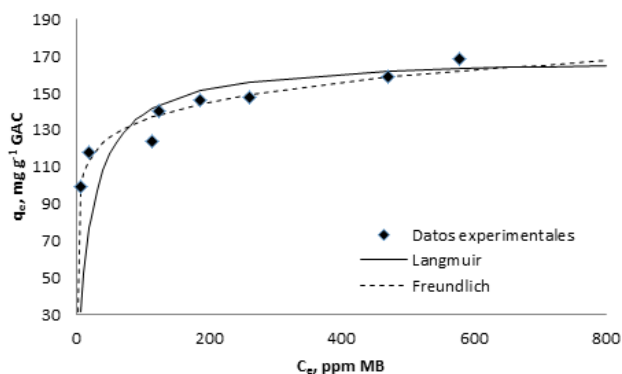


Figura 1. Isoterma de adsorción de AM en el CAG preparado con R= 2 y NC.

Figure 1. Adsorption isotherm of MB on GAC prepared at R=2 y CN.

El PN-CAG presentó mejores capacidades que el proveniente de las nueces de castilla y los huesos de capulín para las relaciones de activación (Rs) probadas para la activación del carbón. El valor del  $q_{max}$  para el AM del NP-CAG es ligeramente más grande que el del HC-CAG y dos veces más grande que el NC-CAG. El  $q_{max}$  para el F sobre el NP-CAG es ligeramente más grande que el del HC-CAG y tres veces más grande que el del NC-CAG. La Tabla 2 también muestra que todos los CAG producidos presentan una afinidad más grande hacia el AM que hacia el F. Esta evidencia indica la presencia de una cantidad y densidad más grande de macroporos que

de microporos o mesoporos y la capacidad que tiene el CAG para adsorber moléculas del mismo peso y tamaño molecular como el AM.

En la Tabla 3, una comparación de los resultados obtenidos con CAG producidos a partir de otros DA muestra que la capacidad del NP-CAG iguala o sobrepasa a las de los demás. La comparación del CAG basado en la capacidad de adsorción está relacionada al ASTM D 3860-98 [27]. Se muestra que la información de adsorción para el NP-CAG con R=2 tiene valores similares a los parámetros de adsorción para el CAG producido de bambú. La capacidad y fuerza de adsorción son similares y entre las más altas encontradas en CAG de DA [28].

La Tabla 3 también muestra la comparación con información reportada de adsorción del F. El NP-CAG tuvo el valor más alto de  $q_{max}$  y un valor intermedio de  $R_L$ , lo que implica que tanto alta capacidad de adsorción como retención reversible hacen el CAG adecuado para el tratamiento terciario de aguas residuales.

### 3.4 Imágenes SEM del CAG

En la muestra de control de las NP y HC, la superficie presenta una importante concentración de poros diminutos. Los sólidos tienen grietas y poros de un diámetro aproximado de 10  $\mu m$  para las NP y de 20  $\mu m$  para los huesos de capulín.

Cuando se examinaron las imágenes SEM del CAG,

Tabla 1. Porcentajes de rendimiento para NC y NP a T = 500 °C, y con HC a varias temperaturas.

Table 1. Yields percentages for NC and NP at T = 500 °C, and for HC at various temperatures.

R	NC, %	NP, %	HC, %		
			500 °C	550 °C	600 °C
0.5	29.2	41.3	53%	52%	36%
1	41.3	43.6	48%	46%	33%
1.5	47.4	50.8	45%	42%	32%
2	17.62	70.5			

Tabla 2. Parámetros de la isoterma de Langmuir para la adsorción de AM y F en NC-CAG y NP-CAG.

Table 2. Parameters of Langmuir isotherm for the adsorption of MB and P on NC-CAG and NP-CAG.

AM	$q_{max}$	$K_L$	$R_L$	$R^2$	F	$q_{max}$	$K_L$	$R_L$	$R^2$
NC, R2	169.5	0.045	0.022	0.995	NC, R2	53.2	0.023	0.08	0.962
NC, R1	140.8	0.067	0.015	0.988	NC, R1.5	53.2	0.018	0.1	0.964
NP, R2	400	0.625	0.004	0.999	NP, R1.5	103.1	0.005	0.289	0.933
NP, R1.5	333	0.002	0.398	0.921	NP, R2	158.7	0.006	0.251	0.987

Tabla 3. Constantes de la isoterma de Langmuir para la adsorción de AM sobre CAG producido de diferentes DA.

Table 3. Langmuir constants for the adsorption of MB on GAC produced from different DA.

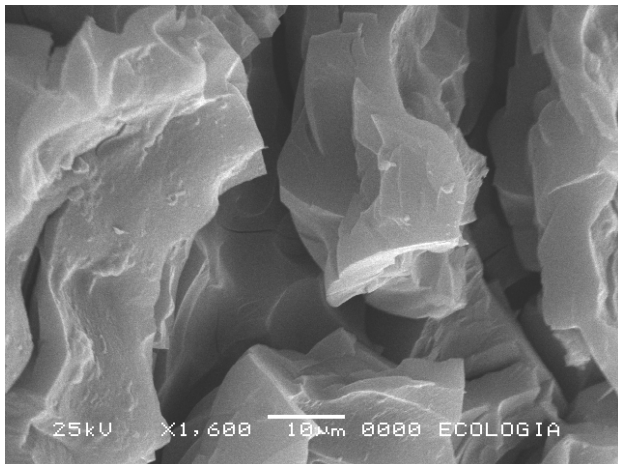
Materia prima	Cáscara de semilla de girasol [29]	Bambú [13]	Tallos de orégano [4]	Aserrín [30]	HC-CAG	NP-CAG
$q_{max}$ , mg/g	16.43	454.2	285.7	149.3	133.3	400
$K_L$ , L/mg	1.15	0.0518	0.686	0.16	0.0086	0.625
$R_L$	0.05	0.004	0.005	0.04	0.47	0.004

se observó porosidad a una escala de 10  $\mu\text{m}$ , para el NP-CAG con R=2 y R=1, como se muestra en las Imágenes 1 y 2. Estos poros son responsables de reducir la resistencia de transferencia de masa para la adsorción [31,32]. Sobre la superficie exterior áspera del CA, se pueden observar poros de 10  $\mu\text{m}$ . Esta evidencia confirma que esta muestra de CAG contiene una gran cantidad de macroporos cilíndricos casi rectos. Este CAG es recomendado para adsorber moléculas que tienen gran peso molecular, tales como moléculas de anillo múltiple, AM, (> 128 amu), y moléculas de peso intermedio, tal como el F u otras moléculas orgánicas de un solo anillo (78-128 amu).



**Imágen 1.** Porosidad superficial del NP-CAG.

**Image 1.** Surface porosity of PN-GAC



**Imágen 2.** Porosidad interna del NP-CAG.

**Image 2.** Internal porosity of PN-GAC

Las muestras de NP-CAG y HC-CAG muestran una porosidad estructurada y grafitica. Se detectaron conductos de aproximadamente 10  $\mu\text{m}$  de longitud y poros muy pequeños. Los poros están alineados, y casi no hay espacio entre ellos, incrementando significativamente su densidad. Con la ayuda de las imágenes y las isotermas de adsorción, es posible entender el comportamiento de adsorción del NP-CAG y HC-CAG bajo diferentes condiciones. Se fabricó CAG con alta capacidad de adsorción y superficie homogénea.

#### 4. Conclusiones

Se produjeron carbones activados de las cáscaras de nuez de pecan y castilla, y de los huesos de capulín cuyos porcentajes de rendimiento más altos

fueron del 52 %, 70 % y 48 %, respectivamente, con un factor de impregnación de 2 g de ácido fosfórico por gramo de materia prima.

Las isotermas de adsorción de AM y F para las muestras de CAG se ajustaron mejor al modelo de Langmuir. Las capacidades de NP-CAG y HC-CAG para adsorber AM y F estuvieron entre las más altas producidas por diferentes DA.

La estructura del poro observada mediante imágenes SEM explica una adsorción más alta para AM debido a la densidad de los macroporos y mesoporos en la superficie del CA.

#### 5. Referencias bibliográficas

[1] USDA, 1997, <http://www.ers.usda.gov/briefing/FruitandTreeNuts/fruitnutpdf/nutprodtrade.pdf>, Accedido en Mayo 25 del 2014.

[2] Azevedo DCS, Araujo, JCS, Basto-Neto M., Torres AEB, Jaguaribe EF, Cavalcante CL. Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride. *Microporous Mesoporous Mater.* 2007; 100:361-364.

[3] Selvi K, Pattabhi S, Kadirvelu K. Removal of Cr(VI) from aqueous solution by adsorption onto activated carbon. *Bioresour. Technol.* 2001; 80:87-89.

[4] Timur S. Oreganum Stalks by Chemical Activation. *Energy Fuels* 2002; 20: 2636-2641.

[5] Karagöz S, Tay T, Ucar S, Erdem M. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresour. Technol.* 2008; 14:6214-6222.

[6] Tsai WT, Chang CY, Wang SY, Chang CF, Chien SF, Sun HF. Preparation of activated carbons from corn cob catalyzed by potassium salts and subsequent gasification with  $\text{CO}_2$ . *Bioresour. Technol.* 2001; 78:203-208.

[7] Suárez-García F, Martínez-Alonso A, Tascon JMD. Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2002; 63:283-301.

[8] Altenor S, Carene B, Emmanuel E, Lambert J, Ehrhardt JJ, Gaspard S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *J. Hazard. Mater.* 2009; 165:1029-1039.

[9] Yulu D, Walawenderand L. Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum. *Bioresour. Technol.* 2002; 81:45-52.

[10] Lua AC, Yang T, Guo J. Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2004; 72:279-287.

[11] Al-Qodah Z, Shawabkah R. Production and characterization of granular activated carbon from activated sludge. *Braz. J. Chem. Eng.* 2009; 26:10-15.

[12] Lima I, Marshall E. Utilization of turkey manure as granular activated carbon: Physical, chemical and adsorptive properties. *Waste Manage.* 2005; 25:726-732.

[13] Hameed BH, Din ATM, Ahmad AL. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.* 2007; 141:819-825.

[14] Olivares-Marin M, Fernandez-Gonzalez C, Macias-Garcia A, Gomez-Serrano V. Porous structure of activated carbon prepared from cherry stones by chemical activation with phosphoric acid. *Energy Fuels* 2007; 21:2942-2949.

[15] Alhamed Y. Activated carbon from dates stones by  $\text{ZnCl}_2$  activation. *Eng Sci.* 2006; 17:75-100.

[16] Nowicki P, Pietrzak R, Wachowska H. Siberian anthracite as a precursor material for microporous activated carbons. *Fuel* 2008; 87:2037-2040.

- [17] Srivastava VC, Mall ID, Mishra IM. Adsorption of toxic metal ions onto activated carbon: Study of sorption behavior through characterization and kinetics. *Chem. Eng. Process* 2008; 47:1269-1280.
- [18] Jusoh A, Shiung L, Ali N, Noor M. A simulation study of the removal efficiency of granular activated carbon on cadmium and lead. *Desalination* 2007; 206:9-16.
- [19] Pesic B, Storhok V. Adsorption of gold on activated carbon in bromide solutions. *Metall. Mat. Trans. B* 1992; 23:104-122.
- [20] Kai K, Kato Y, Imada N. Catalyst for oxidizing mercury metal and exhaust gas purifying, 2009. <http://www.faqs.org/patents/app/20090053121>.
- [21] Guy-Reznik S, Katz I, Dosoretz CG. Removal of dissolved organic matter by granular-activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis of membrane bioreactor effluents. *Water Resour.* 2008; 42, 1595-605.
- [22] Cañizares P, Carmona M, Baraza O, Delgado A, Rodrigo MA. Adsorption equilibrium of phenol onto chemically modified activated carbon F400. *J. Hazard. Mater.* 2006; 131:243-248.
- [23] Girgis BS, El-Hendawy A. Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous Mesoporous Mater.* 2002; 52:105-117.
- [24] El-Qada EN, Allen SJ, Walker GM. Influence of preparation conditions on the characteristics of activated carbons produced in laboratory and pilot scale systems. *Chem. Eng. J.* 2008; 142:1-13.
- [25] Ahmadpour A, King BA, Do DD. Comparison of equilibria and kinetics of high surface area activated carbon produced from different precursors and by different chemical treatments. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998; 37:1329-1334.
- [26] Foo KY, Hameed BH. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.* 2010; 156:2-10.
- [27] ASTM (2006). Standards on Activated Carbon, Segunda edición.
- [28] Kannan N, Sundaram MM. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons-a comparative study. *Dyes Pigments* 2001; 51:25-40.
- [29] Thinakaran N, Baskaralingam P, Pulikesi M, Panneerselvam P, Sivanesan S. Removal of acid violet 17 from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from sunflower seed hull. *J.Hazard. Mater.* 2008; 151:316-322.
- [30] Lam MK, Zakaria R. Production of activated carbon from sawdust using fluidized bed reactor, International Conference on Environment. 2010; [http://eprints.usm.my/13227/1/production\\_of\\_activated.pdf](http://eprints.usm.my/13227/1/production_of_activated.pdf) , Accedido en Mayo 28.
- [31] Gleisy L, Matta I, Dornelas B, Lambrecht R, Antonio da Silva E. Dynamic isotherms of dye in activated carbon. *Mat. Res.* 2008; 11:15-90.
- [32] Simpson D. Biofilm processes in biologically active carbon water purification. *Water Resour.* 2008; 42:2839-2848.