

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
ESCUELA DE QUÍMICA

CARBONIZACIÓN DE BIOMASAS RESIDUALES FACILITADA
MEDIANTE LA APLICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO
DE HIERRO(III)

Proyecto de graduación sometido a consideración por la Escuela de
Química como requisito final para optar por el grado de Licenciatura en
Química

Yuliana Chaves Chacón
Ciudad Universitaria Rodrigo Facio


San José, Costa Rica

2016


Este Trabajo Final de Graduación ha sido aceptado por la Escuela de Química, Facultad de Ciencias de la Universidad de Costa Rica como requisito para optar por el grado de Licenciatura en Química.




Dr. Cristian Campos Fernández
Presidente del Tribunal



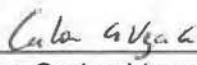
Dr. Cristopher Camacho Leandro
Miembro del Tribunal




Dr. Erick Castellón Elizondo
Director del Trabajo Final de Graduación



Dr. Julio Mata Segreda
Integrante de Comité Asesor



M.Sc. Carlos Vega Aguilar
Integrante de Comité Asesor



Yuliana Chaves Chacón
Postulante

Agradecimientos

Al Dr. Erick Castellón Elizondo por darme la oportunidad de trabajar y aprender con él y por toda su paciencia y apoyo a lo largo del proyecto.

A Don Julio Mata por su asesoría, anécdotas y consejos.

Al M.Sc. Carlos Vega por su apoyo y los conocimientos brindados.

A la M.Sc. Geraldine Conejo, Dpl. Eduardo Valerio de la Escuela de Química, al M.Sc. Óscar Rojas del POLIUNA y a la Sra. Cynthia Barboza del CIEMlc por la colaboración en las diferentes mediciones experimentales.

Al Lic. Carlos Varela y al B.Q. Anthony Ramírez por estar conmigo durante todo este proyecto y motivarme a seguir adelante.

Al Dr. Rolando Procupez y la Sección de Química General por darme la oportunidad de desarrollarme profesionalmente y seguir con mi proyecto.

A mi familia por ser la motivación de todos mis proyectos y el apoyo incondicional.

ÍNDICE

RESUMEN	7
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	8
1.1. Acerca de este trabajo	9
1.1.1. Objetivo General	9
1.1.2. Objetivos Secundarios	9
1.2. PROCESO DE CARBONIZACIÓN Y BIOMASAS RESIDUALES	9
1.2.1. Generalidades del carbón activado	9
1.2.2. Estructura del carbón activado	12
1.2.3. Proceso de adsorción	13
1.2.4. Aplicaciones del carbón activado	14
1.2.5. Proceso de carbonización a partir de biomasas	16
1.2.6. Situación de las biomasas residuales en Costa Rica	20
CAPITULO II: METODOLOGÍA	25
2.1. Preparación de las partículas de Fe_2O_3	25
2.2. Impregnación del material biomásico con las partículas de Fe_2O_3	27
2.2.1. Inmersión directa de las fibras en la disolución de las partículas de Fe_2O_3	28
2.2.2. <i>Formación de las partículas de óxido in-situ</i>	28
2.2.3. Formación de partículas de Fe_2O_3 sobre las fibras mediante pre-adsorción de $FeCl_3$	29
2.3. Carbonización de las fibras funcionalizadas	30
2.4. Determinación del tamaño de las partículas de Fe_2O_3	30
2.5. Determinación del área superficial específica BET	31
2.5.1. Isoterma de Brunauer-Emett-Teller	33
2.6. Métodos de activación para el carbón producido	34
2.6.1. Calentamiento de las fibras	34
2.6.2. Utilización de ácidos	35
2.6.3. Uso de reactor a presión	35
2.6.4. Uso de sales inorgánicas	36
2.7. Implementación de otras materias primas	36
2.8. Evaluación de las características de adsorción de azul de metileno en agua por parte de los carbones preparados	37
2.9. Análisis y comparación del carbón obtenido mediante SEM y DRX	39
CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
3.1. Preparación de las partículas de Fe_2O_3	41
3.2. Impregnación del material biomásico con las partículas de Fe_2O_3	47
3.3. Carbonización de las biomasas y caracterización de los carbones obtenidos	50
3.4. Determinación de la concentración y tamaño de las partículas en disolución	52
3.5. Determinación del área BET	55
3.6. Activación del carbón obtenido a partir de las biomasas y absorción de azul de metileno	62
3.7. Análisis del carbón obtenido mediante la carbonización de diferentes biomasas mediante Microscopía Electrónica de Barrido	66
CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES	69
CAPÍTULO V: BIBLIOGRAFÍA	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Micrografía SEM de la estructura interna del carbón activado a partir de biomateriales.....	11
Figura 2: Estructura del carbón activado formado por tratamiento térmico, formación de poros.....	13
Figura 3: Producción en toneladas de las principales actividades agrícolas según el decimosexto Informe del Estado de la Nación entre el 2005 y el 2009. (SEPSA 2010).....	21
Figura 4: Producción en toneladas de piña, caña de azúcar y banano para Costa Rica en el periodo 2010-2014, según la FAO.	21
Figura 5: Material vegetal de desecho producido durante la producción de piña en Costa Rica. ¹	22
Figura 6: a) Esquema del equipo empleado en la medición del área superficial específica mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K (-196 °C).	32
Figura 7: Partículas de Fe ₂ O ₃ formadas por co-precipitación de FeCl ₃ con una disolución NH ₃ 1mol/L.....	42
Figura 8: Formación de complejos entre el Fe ₂ O ₃ hidratado con el ion sulfonato como a) quelato bidentado, b) puente bidentado o c) quelato monodentado.....	43
Figura 9: Patrón de DRX para la muestra de partículas de Fe ₂ O ₃ sin tratamiento térmico	45
Figura 10: Patrones de DRX para el Fe ₂ O ₃ : (a) con el tratamiento térmico a 500 °C (azul); con el tratamiento térmico a 200 °C (negro). (b) reportado en la literatura.	46
Figura 11: Muestras de fibra de piña (a) con tratamiento de remojar las fibras en una disolución de FeCl ₃ y luego introducirlas en NH _{3(ac)} 1mol//L y (b) añadir las fibras a una disolución con partículas de Fe ₂ O ₃ sintetizadas previamente.....	48
Figura 12: Pruebas de carbonización para fibras de piña (a) blanco de fibras sin funcionalizar; (b) fibras con una fracción en masa menor a 0,8000 FeCl ₃ /biomasa; (c) fibras carbonizadas con más de 0,8000 FeCl ₃ /biomasa; (d) fibras carbonizadas de c y pulverizadas.	49
Figura 13: Análisis comparativo entre celulosa (verde), Carbón comercial (naranja), carbón obtenido de fibras sin partículas de óxido (azul) y carbón obtenido a partir de fibras funcionalizadas con partículas de Fe ₂ O ₃ (rojo).....	51
Figura 14: Distribución de diámetros hidrodinámicos de las partículas de Fe ₂ O ₃ en suspensión, obtenidos mediante la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS).	53
Figura 15: Imágenes TEM de partículas de Fe ₂ O ₃ en suspensión a) formación de aglomerados con amplificación de 2000x; b) aglomerado (amplificación 15000x); c) y d) partículas individuales del óxido (amplificación 70000x y 50000x respectivamente).....	55
Figura 16: a) Ajuste de área BET para la muestra de carbón a partir de carbón comercial, b) ajuste linealizado de adsorción para carbón a partir de fibras de piña.	57
Figura 17: Consideración de la monocapa en la determinación del área BET.	59
Figura 18: Pruebas de carbonización con materiales ricos en carbono y sus respectivos blancos a) almidón de maíz, b) algodón y c) sacarosa.	60
Figura 19: Aserrín previo al tratamiento térmico a) tratado con partículas de Fe ₂ O ₃ y b) blanco sin partículas. Aserrín después del tratamiento térmico c) blanco sin partículas, d) tratado con partículas de Fe ₂ O ₃	61

Figura 20: Pruebas de adsorción de azul de metileno con diferentes carbones: a) comercial, b) empleando NH_3 1mol/L, c) sacarosa y d) obtenido mediante tratamiento con el reactor. 63

Figura 21: Micrografías SEM de a) FST (x50); b) FST (x1,10K); c) FST (x50); d) FST (x1,10K); e) CFF/HCl (x50); f) CFF/HCl (x1,10K); g) CFF (x50); h) CFF (x1,10K); i) CFB (x50); j) CFB (x1,10K); k)MST (x50); l) MST (x1,10K); m) CMF (x50); n)CMF (x1,10K); o) CC (x50); p) CC (x1,10K). 67

RESUMEN

En este trabajo se estudió el proceso de obtención de carbón activado a partir de biomásas residuales agroindustriales de piña y caña de azúcar, además de otros materiales carbonáceos como geles de almidón y sacarosa, mediante la carbonización térmica con la mediación de Fe_2O_3 nanométrico. Para esto se sintetizaron partículas de Fe_2O_3 mediante coprecipitación en medio básico y se adsorbieron superficialmente sobre las fibras vegetales precursoras, para su posterior tratamiento térmico. Se observó una aceleración significativa del proceso de carbonización en los materiales de partida funcionalizados con las partículas, lo cual permite llevar a cabo la carbonización a temperaturas significativamente menores a las usualmente utilizadas, con la inherente reducción de consumo energético. Se midió la adsorción de nitrógeno a 77 K de los materiales resultantes, dando áreas superficiales específicas en el intervalo entre 5 y 40 m^2/g . Asimismo se estudió la aplicación de estos materiales en procesos de remoción de colorantes en agua, mostrando un nivel de adsorción de bajo a moderado en comparación con otros carbones activados a nivel comercial.

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

Este proyecto se realizó motivado por el creciente interés en los temas relacionados con la protección del ambiente y la fabricación de productos de mayor valor agregado a partir de residuos agrícolas; además de la búsqueda de nuevas fuentes alternativas para obtener productos químicos de interés comercial e industrial. La conversión térmica de biomásas residuales se presenta como una opción de gran significancia en el tratamiento de estos materiales que conforman una parte importante del sector agroindustrial de Costa Rica y que durante años han constituido un problema ecológico dentro del sistema productivo al no existir un método consolidado para el tratamiento de las biomásas residuales.^{1, 2}

El tratamiento se proyecta de manera que sea un método adecuado para transformar los residuos lignocelulósicos en productos químicos aprovechables en diversos campos de la industria, como lo es el carbón activado, el cual debido a su naturaleza y estructura altamente porosa, es uno de los agentes químicos más empleados en los sistemas de tratamiento de agua, purificación de sustancias y catálisis.³ En este enfoque al problema, el uso de un transportador de oxígeno, elaborado a partir de Fe_2O_3 , en el proceso de carbonización conforma un aporte valioso en la reducción de costos y la mejora del procesamiento de los materiales vegetales, reduciendo el tiempo y la temperatura a los cuales dichos materiales se carbonizan.

Esta iniciativa busca establecer un método práctico, simple y con un bajo costo para el tratamiento de los residuos biomásicos, dando la oportunidad a las compañías productoras agrícolas de obtener un producto de mayor valor

agregado, como el carbón activado, el cual puede ser comercializado o empleado dentro del sistema productivo como método de tratamientos de aguas, filtros para aire o en el mejoramiento de los suelos de producción.

1.1. ACERCA DE ESTE TRABAJO

1.1.1. Objetivo General

Elaborar carbón activado a partir de biomásas residuales, las cuales son subproductos importantes en la procesamiento de piña, café y azúcar; mediante un proceso de carbonización térmica, co-ayudado con la aplicación de Fe_2O_3 nanoparticulado.

1.1.2. Objetivos Secundarios

- a. Sintetizar y caracterizar nanopartículas de Fe_2O_3 .
- b. Explorar diferentes técnicas de impregnación de las partículas sobre los biomateriales.
- c. Examinar diversos tratamientos térmicos para la carbonización.
- d. Cuantificar mediante técnicas espectroscópicas la producción de los materiales carbonáceos.
- e. Caracterizar las propiedades superficiales de los productos finales.

1.2. PROCESO DE CARBONIZACIÓN Y BIOMASAS RESIDUALES

1.2.1. Generalidades del carbón activado

El carbón activado es un material de gran versatilidad, debido a que posee propiedades fisicoquímicas de valor significativo en diversas secciones de la producción industrial y fenómenos de superficie. Parte de esta importancia se

debe además, a que es posible encontrar diferentes variaciones comerciales de este producto, como lo son: los polvos, los monolitos, las espumas, las partículas granuladas y las láminas, entre otras. Entre las principales características del carbón activado se pueden citar: una amplia área superficial, variaciones del tamaño del poro, la conductividad eléctrica y los rasgos propios de adsorción de la superficie, que le confieren a estos derivados de carbón un importante número de aplicaciones en la purificación de líquidos y gases, en los procesos de catálisis química, en la depuración de aguas residuales y en el almacenamiento de energía.³

Se entiende por carbón activado, el conjunto de materiales carbonosos de naturaleza porosa y con grandes áreas superficiales internas (ver figura 1), que otorgan una mayor capacidad adsorbente. El volumen del poro se encuentra en valores cercanos a 0,2 mL/g y entre los 0,3 y más de 1000 nanómetros de grosor, mientras que el área interna es de alrededor de 400 m²/g.⁴ El método de formación del carbón y el material de origen inciden directamente en las propiedades físicas, tales como la capacidad aislante, la conducción eléctrica, las altas o bajas áreas superficiales específicas y la variabilidad de la densidad.⁵

El uso del carbón activado por parte del ser humano se reporta desde la antigüedad; en Egipto se aprovechaba a modo de agente purificador en aguas y se asociaba con aplicaciones médicas desde el año 1500 a.C.; y en la India antigua se utilizaba, de igual manera, para la purificación del agua para uso humano. Los primeros procesos de manufactura a nivel industrial se reportan alrededor de 1900 y 1910 en productos decolorantes, en la purificación de

sustancias químicas, en la industria de alimentos y en el tratamiento de fuentes acuíferas.⁶

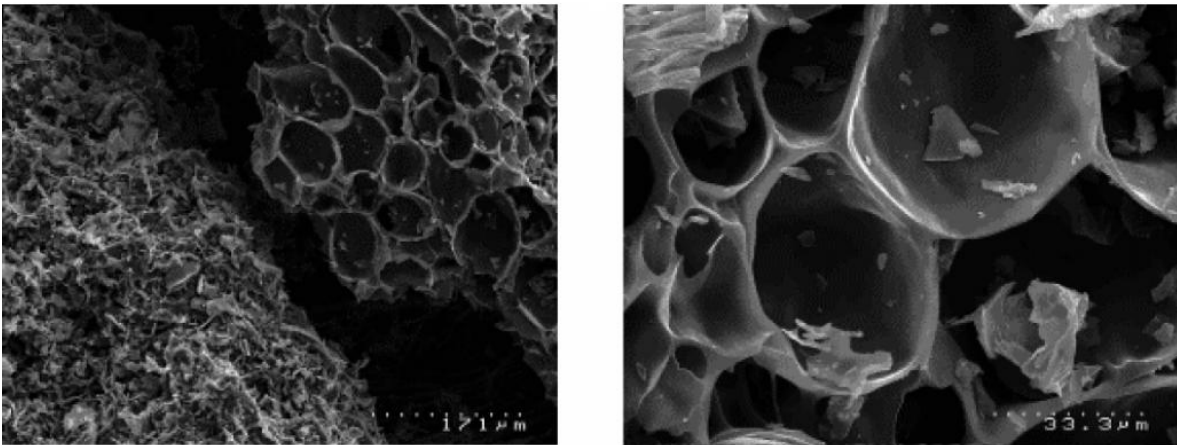


Figura 1: Micrografía SEM de la estructura interna del carbón activado a partir de biomateriales.⁵

Actualmente el uso de componentes lignocelulósicos residuales en la obtención de carbón ha ido creciendo significativamente, debido principalmente a la necesidad de reducir el impacto ambiental de la producción agroindustrial.^{6,7}

El carbón activado se obtiene a partir de la combustión, completa o parcial, y la descomposición térmica de diversos materiales carbonáceos. No contiene únicamente carbón, sino que es posible encontrar, aún en el producto de venta comercial, cantidades significativas de otros elementos como nitrógeno, oxígeno, azufre e hidrógeno, además de algunos compuestos orgánicos enlazados químicamente por grupos funcionales como los carboxilatos, carbonilos, fenoles y quinonas, entre otros⁴, que le confieren al carbón propiedades ácidas, principalmente, y básicas, en raras ocasiones; estas características son de importancia en las funciones de catálisis y adsorción.^{3,4}

1.2.2. Estructura del carbón activado

Durante el proceso de combustión se ha reportado la formación de dos tipos de carbón: el no grafitinizado y el grafitinizado. La obtención de uno o del otro depende tanto de la temperatura de formación, como del material de partida. El primero es resultado del procesamiento de sustancias ricas en oxígeno y bajos porcentajes de hidrógeno, mientras que en el segundo la baja presencia de oxígeno favorece su formación.⁵

La estructura del carbón activado se asemeja al alótropo grafito, modificado por la presencia de microcristales de carbón formados durante el transcurso de la carbonización que, producto de la activación, genera uniones irregulares en el retículo; además, la presencia de impurezas y las condiciones del proceso permiten la formación de espacios vacíos en la estructura cristalina (ver figura 2)^{8,9}. Este proceso de formación de la estructura porosa está basada en etapas, donde se forman primero los poros de mayor tamaño o macroporos por un mecanismo de oxidación de los puntos más débiles o de borde en el área externa de la superficie del material; seguidamente se da la formación de los mesoporos, que son canales secundarios generados en las paredes de los macroporos; finalmente se da la formación de los microporos en los planos en el interior de la materia prima.⁸

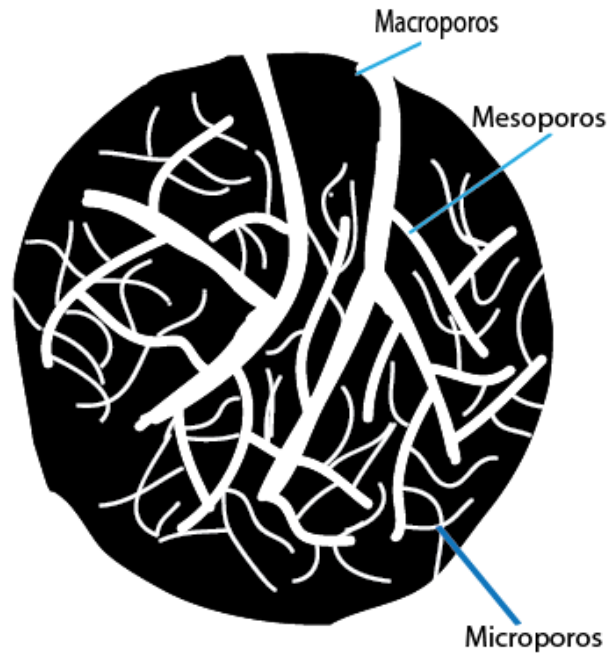


Figura 2: Estructura del carbón activado formado por tratamiento térmico, formación de poros.

1.2.3. Proceso de adsorción

Las propiedades adsorbentes de un material, como el carbón, se basan en las interacciones existentes entre el material adsorbente y la sustancia que se adhiere; estas relaciones pueden ser de carácter electrostático y por fuerzas intermoleculares débiles. En el primer caso existe una dependencia de las fuerzas atractivas y repulsivas producto de la densidad de carga en las superficies del carbón, las características químicas de la sustancia adsorbida y de la fuerza iónica del medio, en un proceso conocido como quimioadsorción.¹⁰ En el segundo, las interacciones son del tipo atractivas como las fuerza de Van der Waals, las interacciones hidrofóbicas y los enlaces de hidrógeno; este mecanismo se conoce

como fisioadsorción, y favorece que la identidad química de la sustancia adherida se mantenga sin alteración, es un proceso reversible y espontáneo.⁹ En la adsorción química las interacciones entre adsorbente y adsorbato son más fuertes que en la fisioadsorción, por lo que los requerimientos de compatibilidad entre ambos elementos es mayor para la quimioadsorción.^{9,11,12}

Asimismo, en los mecanismos de adsorción se deben considerar otros aspectos como el tamaño molecular que determina la accesibilidad de las sustancias en los poros; la solubilidad, misma que determina el grado de las interacciones hidrofóbicas entre el adsorbente y la superficie del carbón; la acidez, que controla los procesos de asociación y disociación; y la naturaleza química de la molécula enlazante.^{9, 10, 12}

En cuanto a la relación entre la estructura del carbón activado y los mecanismos de adsorción, los macroporos presentan mayor utilidad para atrapar moléculas relativamente grandes, así que su importancia relativa radica en permitir el ingreso de las sustancias hacia los microporos, los cuales son las estructuras de mayor eficacia en los procesos de adsorción. Este sistema poroso permite que el carbón activado funcione como una esponja molecular, que por interacciones físicas o químicas en su superficie permite adherir sustancias específicas para su purificación o eliminación.^{8, 10, 11}

1.2.4. Aplicaciones del carbón activado

Las aplicaciones posibles para el carbón activado son muchas y variadas, de ahí, la enorme importancia de este producto a nivel comercial. Uno de los usos

más comunes y conocidos, es en los sistemas de filtración de agua y aire, en la eliminación de gases y vapores en los espacios industriales y en el tratamiento de agua. Sin embargo, puede emplearse el carbón activado como catalizador de reacciones, supercapacitores, adsorbentes, sensores de gases, mejoramiento del suelo y en algunos tratamientos médicos ^{13, 14, 15} Puede utilizarse también como método de separación de gases, en las mascarillas antigás, controladores de emisiones de los automóviles, clarificación del jarabe de azúcar, purificación de mezclas, extracciones en fase sólida y líquida, entre otras. ¹⁶

Actualmente, el empleo de carbón activado como medio de purificación de combustibles fósiles y biocombustibles ha adquirido importancia, especialmente debido a la búsqueda de mejores rendimientos y eficiencias en la producción energética y reducción de costos en el refinamiento y eliminación de impurezas; conjuntamente se ha comenzado a implementar el uso de este material en la remoción de metales pesados, como cadmio, mercurio y/o plomo. ^{17, 18, 19, 20}

El carbón activado se utiliza en cantidades importantes en la manufactura de hierro y en la producción de diversos compuestos químicos como el disulfuro de carbono, carburo de calcio, carburo de silicio, cianuro de sodio y en diferentes tipos de fármacos; conjuntamente se emplea en el refinamiento de metales y aleaciones como cobre, aluminio, bronce, níquel y manganeso. ²¹

En los procesos de catálisis el uso de carbón activado se aplica como soporte en catalizadores heterogéneos, debido a que se mejora el área de contacto entre la disolución, los reactivos y el catalizador metálico que se encuentran adherido sobre la superficie del carbón. El uso de materiales carbonáceos como catalizadores ha sido muy utilizado debido a que es un

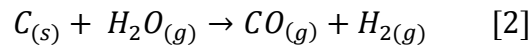
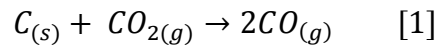
material de bajo costo e inerte, sus propiedades superficiales y capacidad adsorción son favorables para diversos procesos de catálisis empleando paladio, níquel u otros metales de transición.^{22, 23}

1.2.5. Proceso de carbonización a partir de biomásas

El proceso de carbonización consiste en la transformación de materiales ricos en componentes orgánicos en carbón, mediante la aplicación de altas temperaturas en ambientes reducidos en oxígeno. Este tratamiento de alta temperatura tiene como objetivo eliminar las sustancias volátiles de la materia prima, para dar lugar a estructuras carbonáceas porosas. Esta operación utiliza temperaturas que se encuentran dentro del ámbito de los 700 °C hasta los casi 2000 °C, dependiendo de la calidad del carbón deseado.^{24, 25}

Los materiales de partida para la formación de carbón activado son muy variados, prácticamente cualquier componente con una alta concentración de carbón constituye una buena fuente de obtención del producto. Los recursos más comunes empleados para este proceso son la madera, las cáscaras de frutos secos, los carbones, la turba, los residuos de papel y PVC, las fibras naturales y algunos polímeros sintéticos, entre otros. Estas materias primas pueden ser tratadas mediante dos operaciones básicas conocidas como método de activación física y el método de activación química; dichos procesos son seleccionados en función del material de partida y la calidad del carbón deseado. El primer método consiste en generar carbón a temperaturas entre los 400 y 500°C, para después aplicar gases oxidantes o vapor a altas temperaturas, cercanas a los 1000°C. La

aplicación de gases como CO₂ y vapor de agua sobre el carbón favorecen la formación de gases como el CO y el H₂ (ecuación 1 y 2) y aumentan el número de mesoporos en la superficie.^{9, 26}



Por otra parte la activación química consiste en la aplicación en el carbón de agentes oxidantes como ácido nítrico, sulfúrico o fosfórico, además de la aplicación de sales como cloruro de calcio o zinc y algunos hidróxidos de metales alcalinos los cuales colaboran en la deshidratación o la degradación de moléculas orgánicas sobre la superficie, mejorando la capacidad de adsorción del producto final.^{9, 26, 27}

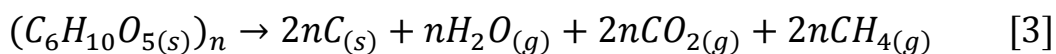
Uno de los enfoques que se están dando actualmente en la manufactura de carbón activado se centra en la transformación de biomazas a partir de diferentes tratamientos térmicos. La biomasa se puede definir como el conjunto de materia orgánica viva o muerta encontrada en un área determinada y que puede emplearse como fuente de energía. Dentro de esta asignación se incluyen cultivos, residuos y derivados de madera, desechos animales, subproductos agrícolas residuales y material forestal. La clasificación de la biomasa es muy variable, debido a que diferentes autores pueden agruparlas en diferentes grupos

basándose en su origen, disposición final, posibles aplicaciones y sus características especiales. Una de las clasificaciones utilizadas con frecuencia, es la que divide la biomasa en primaria y secundaria. La biomasa primaria es todo aquel material obtenido de manera directa del ecosistema natural y que se puede aprovechar en la producción energética, mientras que se entiende biomasa secundaria como los residuos o subproductos de la industria humana, que mediante diversos tratamientos pueden también ser utilizados como fuente de energía.²⁸

En los últimos años la industria agrícola de producción masiva se ha enfrentado a un serio problema en la obtención y tratamiento de biomasa residual, que ha conducido a la apertura de nuevos mercados y el desarrollo de técnicas novedosas para tratar, reducir o aprovechar los subproductos de la producción.^{29,}
^{6, 30} Una de las aplicaciones más extendidas es la obtención de energía eléctrica a partir de la co-generación de subproductos combustibles o la incineración de la biomasa, no obstante no toda la biomasa contiene el mismo valor energético y humedad; y los tratamientos previos pueden llegar a constituir costes más elevados que los beneficios del elemento final, debido a que la biomasa en su forma cruda tiene un bajo valor energético de alrededor de 15 MJ/kg, lo que no le permite ser un producto que compita con los combustibles fósiles. Se han propuesto también la formación de productos derivados de la biomasa que garanticen una mayor rentabilidad para el productor, la manufactura de *comodities*, polímeros, materiales de síntesis o carbón activado.^{30, 31, 32}

La formación de carbón a partir de biomasa se basa en el uso de material de residuo vegetal, que está integrada principalmente por celulosa, un polímero β

de la glucosa ($C_6H_{10}O_6$); y por lignina, un polímero no periódico de tres monómeros: alcohol p-coumarílico ($C_9H_{10}O_2$), alcohol coniferílico ($C_{10}H_{12}O_3$) y alcohol sinapílico ($C_{11}H_{14}O_4$); que en presencia de altas temperaturas, en ambientes reducidos en oxígeno, describen la ecuación [3] para la celulosa.¹⁵ Los rendimientos de formación del carbón varían dependiendo del material de partida y los métodos empleados en la transformación de los compuestos orgánicos, sin embargo diversos autores reportan rendimientos entre el 40 y 70%.^{15, 31, 32, 12}



El empleo de biomásas secundarias como material de partida para la formación de carbón activado constituye una medida alternativa para el control de residuos en las empresas, en tiempos donde la protección ambiental es un tema relevante a nivel comercial. La aplicación de tratamientos no tradicionales contribuye a la solución de problemas, no obstante, una de las principales complicaciones asociadas a los tratamientos térmicos de las biomásas son las elevadas temperaturas que son requeridas para la transformación de los residuos en componentes aprovechables. Para reducir las temperaturas o tiempos de tratamiento se busca como alternativas el uso de catalizadores o reactivos que actúen como aceleradores de oxidación.^{33, 34}

1.2.6. Situación de las biomásas residuales en Costa Rica

La economía costarricense se ha caracterizado por una predominancia hacia la producción agrícola, abarcando un total de 504 785 ha, que constituyen un 9,9 % del territorio nacional y generan cerca del 57,2 % de las exportaciones en los últimos años. Dentro de este sector productivo se estima que en el 2013 el cultivo de café ronda las 93 774 ha, el arroz las 77 240 ha, la caña de azúcar 64 000 ha y la piña las 42 000 ha, constituyendo estos cultivos los productos agrícolas de mayor extensión para el país.^{35, 36} En la figura 3 se puede apreciar el comportamiento de la producción agrícola, según el decimosexto estudio del Estado de la Nación, en el que se estima además que de estas actividades las de mayor producción de biomásas entre el 2005 y 2010 son la caña de azúcar con 3 635 403 toneladas, la piña con 1 870 121 toneladas, el banano y la palma africana con 1 587 618 y 879 750 toneladas respectivamente.

En relación con años más recientes, el comportamiento de los productos agrícolas en el país se ha mantenido prácticamente constante, principalmente los bienes de mayor importancia comercial como la caña azucarera, el banano y la piña, tal como se puede apreciar en las estadísticas de la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, FAO por sus siglas en inglés. (ver figura 4)

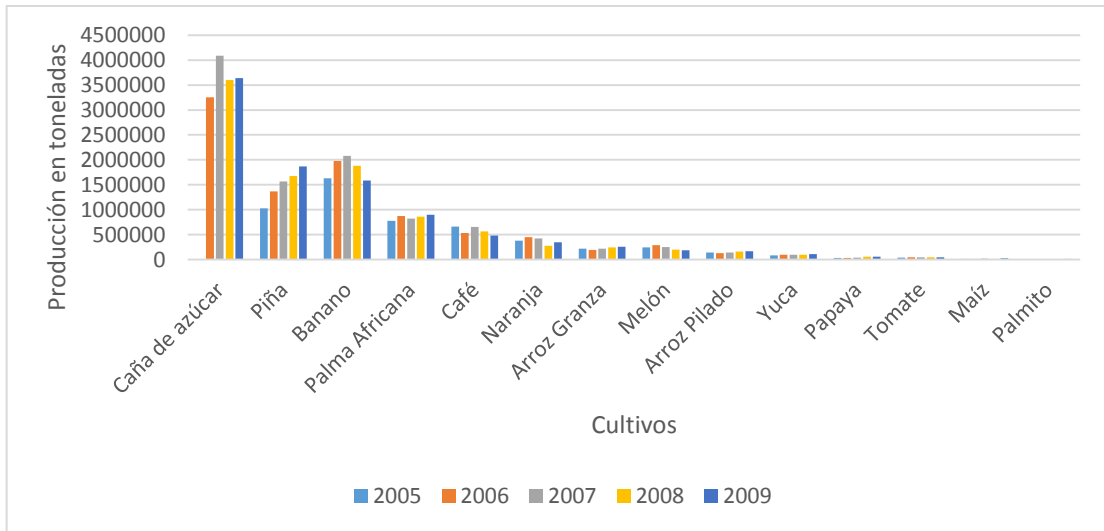


Figura 3: Producción en toneladas de las principales actividades agrícolas según el decimosexto Informe del Estado de la Nación entre el 2005 y el 2009, tomado de SEPSA 2010.³⁵

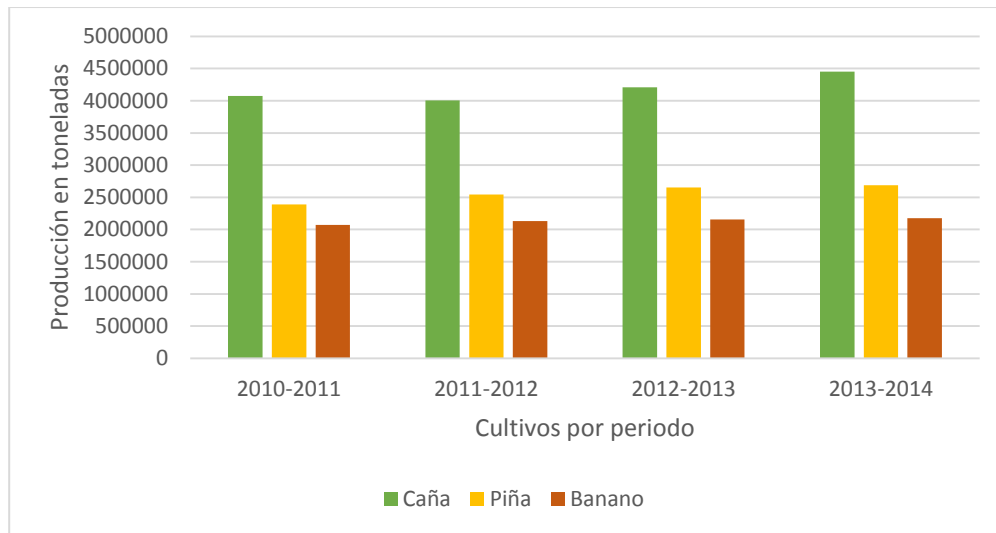


Figura 4: Producción en toneladas de piña, caña de azúcar y banano para Costa Rica en el periodo 2010-2014, según la FAO.³⁷

La producción de caña de azúcar, banano, café, arroz y piña ha contribuido al desarrollo económico nacional, pero a su vez han trascendido como un problema en el tratamiento de los residuos lignocelulósicos. Este tipo de material vegetal

está constituido por los restos del cultivo no aprovechable comercialmente, según los parámetros de producción, como lo son las hojas, mesocarpio, cortezas, follajes, fibras o material fibroso, entre otros. Las biomasas residuales devienen en un problema de contaminación del medio ambiente, principalmente en fuentes acuíferas y suelos (ver figura 5); además de gasto económico adicional en almacenaje, disposición y eliminación por parte de los productores.

Así por ejemplo, en la producción de banano, palma y piña, entre otros, se mantienen parte de los residuos orgánicos en los campos, sin un tratamiento especializado, conllevando a la proliferación de plagas como la mosca *Stomoxys calcitrans*, que afecta al ganado y otros animales domésticos y pone en riesgo la salud humana.³⁸ Por otro lado, la población que trata estos residuos mediante herbicidas o eliminándolos, liberan al aire y suelo productos peligrosos.



Figura 5: Material vegetal de desecho producido durante la producción de piña en Costa Rica.³⁹

Para mitigar los efectos adversos provocados por la acumulación de las biomasas residuales, se ha motivado la búsqueda y desarrollo de tratamientos para estos materiales. La principal aplicación que se ha proyectado para estos residuos vegetales secos es la generación de energía a partir del proceso de combustión o la formación de biocombustibles.^{6, 40, 41} Se estima que cerca de un 80 % de la bioenergía producida por biomasas a partir de la quema de carbón, madera y residuos animales, se destina a actividades no comerciales, tales como la cocción de los alimentos y el calentamiento residencial. El restante 20 % de la energía se emplea con fines comerciales como la obtención de combustibles industriales, la generación eléctrica y al transporte.⁷ Se calcula que solo en la producción de piña se recogen unas 300 toneladas de rastrojos y fibras, las cuales podrían ser aprovechadas en la producción de energía u otros materiales.

Sin embargo, la elaboración de biocombustibles y energía eléctrica mediante la quema de las biomasas conlleva diversas dificultades, especialmente al conformar un complejo grupo de materiales, que en algunos casos requiere un arduo tratamiento previo para su utilización como materia prima. El proceso de combustión de un material heterogéneo y con presencia de materiales indeseables requiere elevados precios en tratamiento de las emisiones de gases contaminantes y subproductos, que conducen a un alto costo en la producción de energía, dando como resultado que se requieran altos incentivos financieros para que este tipo de producción sea rentable.¹³

Los residuos biomásicos se han aprovechado también en la co-combustión con combustibles fósiles, para la producción de etanol, como materia prima para diversos productos poliméricos, compuestos químicos sustitutos de los derivados

del petróleo, como adsorbentes y en la extracción de algunos metabolitos.^{42, 43, 44,}
^{19, 45} Una de las aplicaciones que se obtienen de las biomásas es la elaboración de carbón activado, producto que debido a su gran área superficial se emplea en el desarrollo de filtros para aire, en el tratamiento de aguas residuales, como catalizador de reacciones, supercapacitores, adsorbentes, sensores de gases, mejoramiento del suelo y en algunos tratamientos médicos^{13, 14, 15}

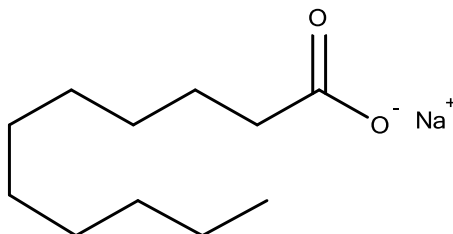
El uso de las biomásas residuales en el país para la producción de carbón se presenta como una solución factible y práctica, incrementa el valor comercial de los residuos vegetales y se obtiene mediante un tratamiento térmico en pocos pasos.⁴⁶ Conjuntamente la producción de carbón a partir de biomásas constituye una opción barata, de fácil obtención y no tóxica para el ser humano o ambiente.

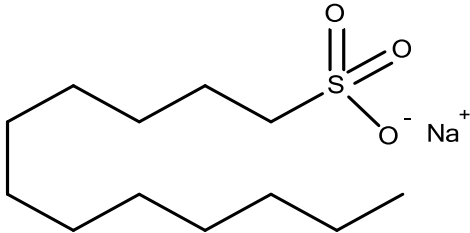
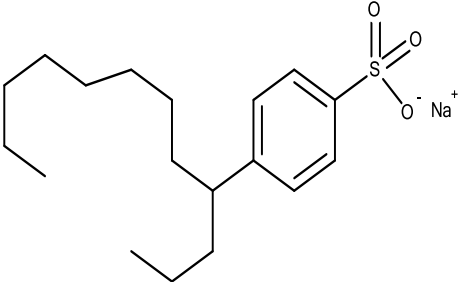
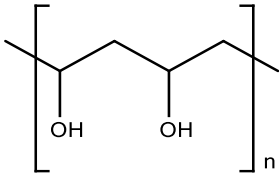
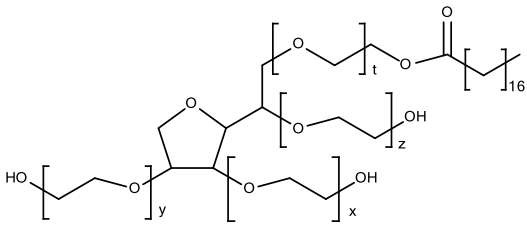
CAPITULO II: METODOLOGÍA

2.1. Preparación de las partículas de Fe_2O_3

Para la preparación de una muestra típica de óxido de hierro(III) particulado, se disolvieron aproximadamente 0,97 g de FeCl_3 anhidro (Acros Organics, 98% de pureza) en 50,0 mL de agua, agitando constantemente hasta disolución completa, posteriormente se añadieron 50,0 mL de $\text{NH}_{3(\text{ac})}$ 1 mol/L (preparada previamente a partir de amoniaco concentrado Gamma) y se agitó por 10 minutos, en este punto se precipitaron aglomerados de las partículas del óxido. Para mejorar la suspensión se añadieron tensoactivos, siguiendo la misma metodología anterior, pero incorporando estos compuestos durante la disolución del FeCl_3 . Se probaron 5 tipos de surfactantes diferentes, como se muestra en el cuadro I, para las primeras pruebas de suspensión con estos materiales.

Cuadro I: Valores de masa y volúmenes para las pruebas con surfactante en la formación de las partículas de Fe_2O_3

Surfactante	Masa del surfactante (g)	Masa de FeCl_3 (g)	Volumen de $\text{NH}_{3(\text{ac})}$ 1 mol/L (mL)
Estereato de sodio 	0,7580	0,7867	50,00

<p style="text-align: center;">Dodecilsulfonato de sodio</p> 	1,0699	0,9362	50,00
<p style="text-align: center;">Dodecilbencensulfonato de sodio</p> 	1,2220	0,9332	50,00
<p style="text-align: center;">Alcohol Poli vinílico (no es tensoactivo; gelificar)</p> 	1,034	0,9360	50,00
<p style="text-align: center;">Sorbitan 20</p>  <p style="text-align: center;">$y+x+z+t=20$</p>	Líquido 4,00 mL	0,9338	50,00

Se realizó el procedimiento descrito para la formación de los aglomerados de óxido y después de formar las partículas y para mejorar la suspensión, el producto se decantó y se lavó con isopropanol, luego las partículas se mantuvieron en el alcohol y se analizaron mediante el uso de un microscopio electrónico de transmisión (TEM, Hitachi HT7700). Las muestras con alcohol poli-vinílico se repitieron debido a la formación de un gel de textura suave que contenía las partículas suspendidas en su retículo, para esto se empleó una cantidad menor de alcohol poli-vinílico (0,2080 g), sin embargo no se observó la formación del gel en la repetición.

Para determinar la identidad de las partículas se empleó difracción de rayos X de polvos, en la Unidad de Rayos X de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica, empleando un difractómetro Bruker D8 Advance con detector LynxEye y se comparó el diagrama obtenido con las bases de datos para Fe_2O_3 y $\text{Fe}(\text{OH})_3$, del Cambridge Structural Database (CCDC) y de la Inorganic Crystal Structures Databases (ICSD).

2.2. Impregnación del material biomásico con las partículas de Fe_2O_3

Se utilizaron fibras y rastrojos de piña, lavados y secos, suministrados por el Dr. Roger Moya de la Escuela de Ingeniería Forestal del Instituto Tecnológico de Costa Rica; las cuales se trataron mediante diversos métodos, descritos posteriormente, con el objeto de encontrar la técnica más efectiva para la funcionalización. Asimismo, se efectuaron pruebas de impregnación con partículas de Fe_2O_3 y carbonización, con almidón gelificado y geles de materiales orgánicos

como el PVA-borato y disoluciones saturadas de sacarosa. Los sistemas utilizados se describen en las secciones 2.2.1, 2.2.2 y 2.2.3. Luego de la fase de secado, las fibras funcionalizadas fueron tratadas térmicamente para obtener el carbón, esta fase del proceso se describe en la sección 2.3. Asimismo, para cada prueba se realizó un blanco del material orgánico sin el tratamiento con las partículas de Fe_2O_3 , con el objetivo de comparar los resultados obtenidos.

2.2.1. Inmersión directa de las fibras en la disolución de las partículas de Fe_2O_3

Para este procedimiento se tomaron 50,00 mL de la suspensión de las partículas preparadas en isopropanol con dodencilbencensulfonato de sodio. Las partículas se re-suspendieron mediante agitación mecánica y se introdujo aproximadamente 1,0000 g de las fibras que se mantuvieron en contacto con la suspensión durante 30 minutos con agitación constante, seguidamente se decantó el líquido y las fibras se dejaron secar al aire durante un día.

2.2.2. Formación de las partículas de óxido *in situ*

Se probaron diferentes cantidades de FeCl_3 para determinar la mínima cantidad de hierro necesaria para obtener resultados óptimos. Los valores de masa utilizados, tanto de la sal, como de las fibras, se muestran en el cuadro II. Primero las fibras se introdujeron en la disolución acuosa del FeCl_3 y se agitaron por 10 min, inmediatamente después se le añadió el $\text{NH}_{3(\text{ac})}$ 1mol/L y se continuó

mezclando durante 30 min, para garantizar el contacto de las partículas con las fibras. Una vez finalizado el proceso las fibras se retiraron de la disolución y se eliminó el exceso de líquido para su secado a temperatura ambiente.

Cuadro II: Cantidades en masa y volumen para las pruebas de funcionalización de las fibras *in situ*

Prueba	Masa FeCl ₃ (g)	Masa fibra (g)	Volumen (mL) NH _{3(ac)} 1mol/L	Volumen (mL) de agua
A	0,7912	2,0747	38,70	61,30
B	0,5891	2,0186	25,80	74,20
C	0,2530	2,0756	12,90	87,10

2.2.3. Formación de partículas de Fe₂O₃ sobre las fibras mediante pre-adsorción de FeCl₃

Las fibras se colocaron en una disolución de FeCl₃ en isopropanol (0,12 mol/L) durante 2 h con agitación mecánica para favorecer la adsorción de la sal de hierro sobre las fibras precursoras. Seguidamente se retiraron de la mezcla y se introdujeron en una disolución de amoníaco 1 mol/L con agitación durante 30 min, para fomentar la formación de las partículas de Fe₂O₃ en el material orgánico, luego se eliminó el líquido y se continuó con la fase de secado a temperatura ambiente.

2.3. Carbonización de las fibras funcionalizadas

Una vez finalizado el periodo de secado, las fibras se sometieron a un proceso térmico mediante el uso de una estufa al vacío (Thermo Scientific, Lab Line), las condiciones del sistema se mantuvieron a 220 °C, presión de 20 kPa y atmosfera inerte, mediante la purga del sistema con nitrógeno (INFRA, alta pureza). Para comparar la efectividad del compuesto transportador de oxígeno (Fe_2O_3 nanoparticulado) se colocaron bajo las mismas condiciones muestras blanco de las fibras. La duración del proceso de carbonización se varió desde 12 h hasta 3 h y se analizó la apariencia, textura y calidad en la adsorción del carbón obtenido.

Como método alternativo para la formación del carbón se utilizó un microondas doméstico (Daewoo, KOR-6L0S) con una potencia de 600 MHz, el equipo utilizado se modificó para que fuera posible introducir nitrógeno y mantener una atmosfera libre de oxígeno y a su vez poder eliminar los vapores y gases expulsados por las muestras. Esta técnica se empleó principalmente con los geles de almidón por periodos menores de tiempo de sólo 5 min.

2.4. Determinación del tamaño de las partículas de Fe_2O_3

Para analizar el tamaño de las partículas se solicitó la colaboración del Laboratorio de Investigación y Tecnología de Polímeros de la Universidad Nacional (POLIUNA), donde se efectuaron las pruebas mediante la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS por sus siglas en inglés), empleando un equipo

Zetasiser Nano ZS90 (Malver, Instruments Ltd., Woroestershire, UK), con la finalidad de determinar el diámetro hidrodinámico.

Para esto se preparó una disolución de partículas del óxido $0,071 \text{ mol/L}$ a partir de FeCl_3 y $\text{NH}_{3(\text{ac})}$ 1 mol/L y se determinó la concentración de partículas (porcentaje de masa/volumen) en la suspensión final. Seguidamente se prepararon a partir de esta suspensión de partículas las siguientes diluciones: $2,00 \text{ mL}/50,00 \text{ mL}$ (D2p65) y $2,00 \text{ mL}/25,00 \text{ mL}$ (D3p65).

Asimismo se realizaron pruebas con microcopia de transmisión de electrones en el Centro de Investigaciones de Estructuras Microscópicas de la Universidad de Costa Rica (CIEMic) para definir el tamaño de las partículas y su distribución en la suspensión.

2.5. Determinación del área superficial específica BET

Para el análisis del área superficial y la capacidad de adsorción de los carbones obtenidos se empleó el sistema mostrado en la figura 6, basado en el modelo BET. La muestra se pesó y se desgasificó dentro del sistema aplicando vacío y calentamiento menor de $220 \text{ }^\circ\text{C}$, seguidamente se llevó a temperatura ambiente, se obtuvo la masa de la muestra desgasificada, se colocó nuevamente en el equipo y se purgó con helio.

Luego de la fase de purgado se determinó el volumen muerto del equipo, que se realizó sumergiendo la muestra en N_2 líquido, se sometió el sistema a vacío y se prosiguió a introducir pequeñas porciones del gas helio (Airgas, alta

pureza), para determinar las variaciones de presión producidas por la posible adsorción del material carbonáceo.

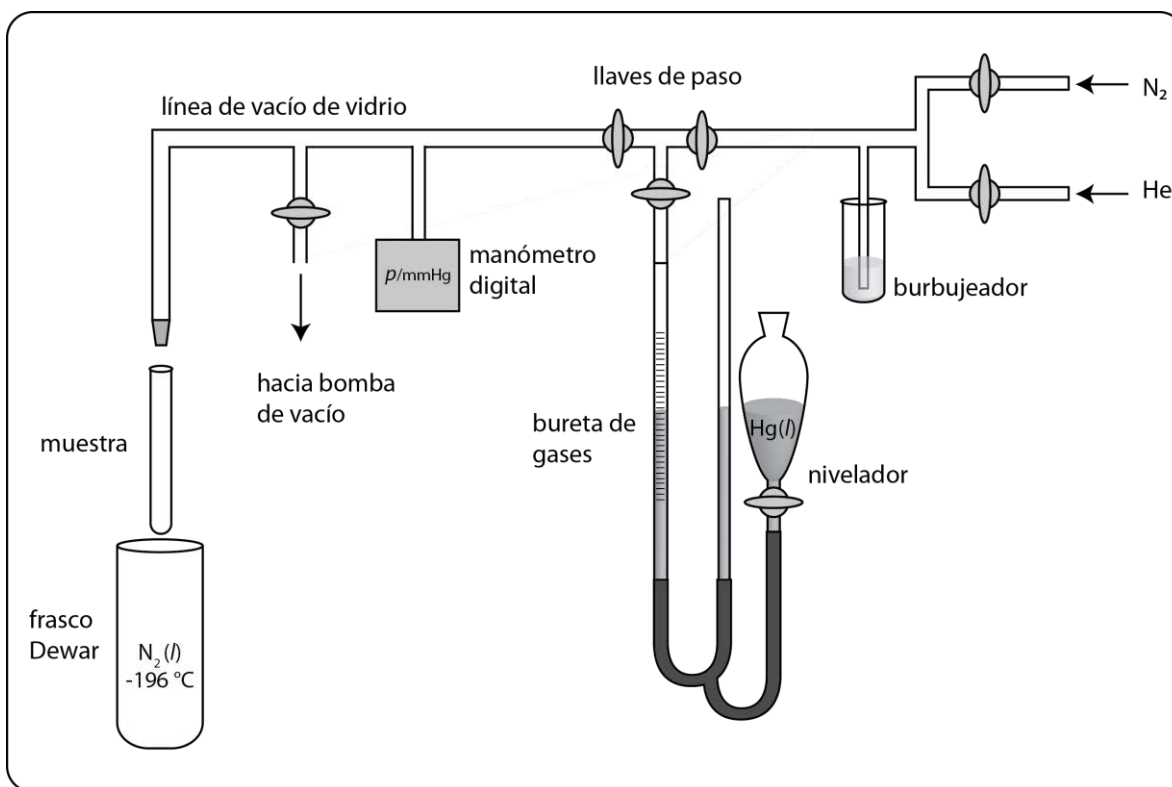


Figura 6: a) Esquema del equipo empleado en la medición del área superficial específica mediante la adsorción de nitrógeno a 77 K ($-196\text{ }^\circ\text{C}$).⁴⁷

Una vez determinado el volumen muerto del sistema se lleva a temperatura ambiente y se limpian las vías mediante el flujo de $N_{2(g)}$. Finalizada la purga, se introdujo nuevamente el tubo con el carbón en nitrógeno líquido, se generó vacío dentro del sistema y se midió la cantidad de N_2 adsorbido por la muestra, añadiendo pequeñas fracciones de gas y determinando las variaciones de presión dentro del aparato de medición. Estos datos de presión se analizaron mediante las ecuaciones [4], [5] y [6], derivadas de la ecuación del gas ideal.

$$n_{adic} = n_{equipo} \quad [4]$$

$$P_{atm}V_{adic} = P_{eq}V_m \quad [5]$$

Donde n_{adic} y n_{equipo} son los moles de gas adicionado y dentro del equipo respectivamente; V_{adic} el volumen de gas adicionado a presión atmosférica y V_m es el volumen muerto del equipo. Los moles adsorbidos por la muestra en estudio se determinan combinando ambas expresiones [4] y [5] en la ecuación [6]:

$$n_{ads} = n_{adic} - n_{no\ ads} = \frac{1}{RT_{amb}} (P_{atm}V_{adic} - P_{eq}V_m) \quad [6]$$

en la que n_{ads} son los moles de gas adsorbidos por el material, $n_{no\ ads}$, los moles no adsorbidos, P_{atm} , la presión atmosférica, T_{amb} , la temperatura ambiente y R la constante de los gases.

2.5.1. Isoterma de Brunauer-Emett-Teller

Para determinar el área superficial específica (área por unidad de masa de adsorbente), los datos experimentales de cantidad adsorbida de nitrógeno a diferentes presiones, se ajustan mediante el modelo de Brunauer-Emett-Teller (BET, ecuación 7):⁴⁷

$$\frac{1}{V \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{c - 1}{V_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{V_m c} \quad [7]$$

$$c = e^{\left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right)} \quad [8]$$

Donde V es el volumen de gas adsorbido por el material en condiciones de temperatura y presión estándar (STP), V_m es el volumen de gas adsorbido por la monocapa, P representa la presión parcial del adsorbato en el equilibrio a 77 K, P_0 es la presión atmosférica y c define una constante adimensional que relaciona las entalpías de adsorción del gas adsorbido sobre la muestra (E_1 y E_L), según se describe en la ecuación [8].⁴⁸ El ajuste se realiza mediante regresión no-lineal, siguiendo el algoritmo de Levenberg-Marquardt utilizando el software *Origin pro 8®*.

2.6. Métodos de activación para el carbón producido

El carbón obtenido es sometido a una serie de pruebas adicionales para mejorar su área superficial, entre las pruebas que se efectuaron se describen:

2.6.1. Calentamiento de las fibras

Para favorecer la activación del carbón se colocaron las fibras secas en 50,00 mL disolución de FeCl_3 y se hirvieron durante unos 30 min, luego se añadieron 50,00 mL de $\text{NH}_3(\text{ac})$, se dejaron 30 min adicionales en ebullición, para seguidamente dejarlo alcanzar la temperatura ambiente y se retiraron las fibras de

la disolución, para dejarlas secar y tratarlas térmicamente. Asimismo, el carbón obtenido mediante el método inicial, se colocó en 50,00 mL de agua y se hirvió por 30 min.

2.6.2. Utilización de ácidos

Se aplicó ácidos oxidantes, tanto en el carbón obtenido, como en las fibras antes del proceso de carbonización, se utilizaron HNO₃ concentrado y H₃PO₄ al 10 %. Para el tratamiento de la materia prima se tomó aproximadamente 1,0000 g de las fibras y se colocaron en 50,00 mL de cada uno de los ácidos, se agitaron por 30 min, se retiraron las fibras del medio y se secaron, luego se trataron con las nanopartículas de Fe₂O₃ mediante el método *in situ*, para seguidamente procesarlas mediante carbonización. En cuanto al tratamiento del carbón obtenido en pruebas anteriores, se le añadieron 50,00 mL de ácido en cada análisis y se mantuvieron en contacto por 30 min, se retiró el líquido, se secó el carbón y se analizó la capacidad de adsorción de las muestras.

2.6.3. Uso de reactor a presión

Se colocó 1,5000 g de fibras en un reactor de presión, en el que se añadieron 10,0 mL de suspensión de partículas de Fe₂O₃ y 0,1000 g de ácido cítrico anhidro al 99,9 % de pureza, se realizaron dos pruebas a diferentes temperaturas a 200°C y 300°C y una presión de 200 psi y 660 psi respectivamente. El tiempo de tratamiento de las muestras fue de 3 horas. Al

finalizar este periodo el producto obtenido se filtró y se analizó su capacidad de absorción.

2.6.4. Uso de sales inorgánicas

En las pruebas de activación del carbón obtenido con sales inorgánicas, se utilizó Na_2CO_3 (Merk, 99,9 % de pureza) con concentración aproximada 0,67 % masa/volumen y ZnCl_2 (Merk, 98 % de pureza) con concentración 1,05 % masa/volumen. Dichas sales se impregnaron sobre las fibras precursoras durante el proceso de formación de las partículas de óxido de hierro(III).

2.7. Implementación de otras materias primas

Con el fin de demostrar la aplicabilidad del método de carbonización mediado por Fe_2O_3 particulado, se ensayó la producción de carbones a partir de diversos materiales carbonáceos. Además de las fibras de piña se utilizaron geles de almidón y alcohol polivinílico-borato (PVA-borato), algodón comercial (farmacéutico), sacarosa de uso doméstico y virutas de madera.

La formación de los geles de almidón se realizó mediante la disolución en caliente de almidón de yuca o maíz en proporciones 1:4 almidón:agua, en este punto se formaron también las partículas de óxido *in situ*, la mezcla se enfrió a temperatura ambiente y después a 4 °C, para dar la consistencia al gel. Los geles de PVA-borato se elaboraron con una disolución inicial de PVA al 4-5 % masa/volumen, calentando a 70 °C, en esta disolución se disolvió 0,5000 g de

FeCl₃ y seguidamente se mezcló con una disolución de borato 4-5 % masa/volumen (en amoníaco 1 mol/L) con una proporción 10:1 PVA:borato, hasta que se obtuvo una consistencia adecuada. Para funcionalizar estas materias primas, con las partículas de óxido, se siguió el procedimiento de la sección 2.2.2 para deposición de las partículas *in situ*.

2.8. Evaluación de las características de adsorción de azul de metileno en agua por parte de los carbones preparados

Con la finalidad de evaluar la aplicación de los carbones obtenidos en procesos de adsorción en medios acuosos, se estudió la adsorción del colorante azul de metileno como modelo en procesos de depuración de aguas. Se preparó una curva de calibración para azul de metileno en absorción UV-visible, con valores de 0,50 a 1,50 ppm y una longitud de onda de 665 nm. Para esto se preparó una disolución madre de azul de metileno al 1,00 % fracción masa/volumen, esta disolución se diluyó a una concentración de 100 ppm y se tomaron alícuotas con micropipeta en balones de 25,00 mL para preparar la curva, la cual se midió en un espectrofotómetro UV-visible (Thermo Scientific, Genesys 10S). En esta prueba se analizó la capacidad de adsorción de muestras de carbón obtenidos a partir de diversos materiales y tratamientos descritos en el cuadro III.

Cuadro III: Materiales carbonáceos empleados en la determinación de adsorción azul de metileno con UV-Vis.

Código de la muestra	Material de origen del carbón	Tratamiento de la muestra
FF1	Fibras de piña	Funcionalizadas con Fe ₂ O ₃ nanoparticulado coprecipitado con NH ₃ 1 mol/L
FF2	Fibras de piña	Funcionalizadas con Fe ₂ O ₃ nanoparticulado coprecipitado con NaOH 1 mol/L
FF3	Fibras de piña	Funcionalizadas con Fe ₂ O ₃ nanoparticulado coprecipitado con NH ₃ 1 mol/L y lavadas con H ₃ PO ₄ al 10%
FF4	Fibras de piña	Tratadas con Fe ₂ O ₃ nanoparticulado coprecipitado con NH ₃ 1 mol/L en un reactor a presión
AF	Gel de almidón de maíz	Funcionalizado con Fe ₂ O ₃ nanoparticulado coprecipitado con NH ₃ 1 mol/L
SF	Sacarosa	Funcionalizada con Fe ₂ O ₃ nanoparticulado coprecipitado con NH ₃ 1 mol/L
FSF	Fibras de piña	Sin aplicación del tratamiento con Fe ₂ O ₃ nanoparticulado
CC	Comercial	Carbón activado de uso comercial (origen vegetal, Proveeduría de Química, UCR)

A dichas masas de carbón se le añadió una alícuota de 50,00 mL de azul de metileno de concentración conocida entre los 200 y los 600 ppm. Las muestras se mantuvieron en contacto con la disolución por un periodo de una hora. Transcurrido este lapso se tomó una alícuota de cada disolución y se analizaron por espectrofotometría UV-visible.

Según los resultados obtenidos de esta primera curva se realizó una segunda determinación de adsorción de azul de metileno para las muestras de carbón FF1, FF2, FSF, SF, AF y CC (Cuadro III). Para esto se realizó una nueva curva de calibración con concentraciones entre los 1,00 y los 5,00 ppm. Primeramente se preparó una disolución madre 1039 ppm de azul de metileno y de esta se prepararon siete diluciones para la curva de calibración con concentraciones de 1,00 a 5,00 ppm. Para determinar la capacidad de adsorción de las muestras de carbón, se pesaron aproximadamente 0,5000 g de cada carbón y se le añadió una alícuota de 50,00 mL de azul de metileno con una concentración de 51,96 ppm; las muestras de carbón estuvieron en contacto con la disolución por cuatro horas; transcurrido este tiempo se tomó una alícuota de la disolución en cada muestra y se analizó la adsorción de azul de metileno por medio de la espectroscopia UV-visible.

2.9. Análisis y comparación del carbón obtenido mediante SEM y DRX

Para comprobar la formación de carbón, a partir de los materiales lignocelulósicos, se realizó un análisis mediante difracción de rayos X en polvos,

donde se compararon muestras de carbón comercial, celulosa y el producto obtenido de la carbonización del material orgánico tratado con el Fe_2O_3 .

Se efectuó también un estudio con microscopía electrónica de barrido en el CIEMic, para observar las áreas superficiales y comparar los diferentes materiales y el carbón obtenido.

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

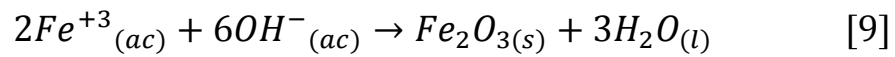
3.1. Preparación de las partículas de Fe_2O_3

La síntesis de nanopartículas ha tenido un crecimiento acelerado en los últimos años, como producto del interés que ha despertado en la comunidad científica la aplicación de estas tecnologías en diversas áreas.^{49, 50} Para la formación de nanopartículas de diferentes materiales se han propuestos métodos coloidales que permitan controlar el tamaño de la partículas y sus propiedades físicas.

Una parte importante de la carbonización es que se dé un paso de combustión regulado por la cantidad de oxígeno que participa en el proceso, para asegurar que la mayor parte del material orgánico se transforme en carbón y no en CO_2 . Para este fin se debe trabajar en atmósferas inertes, sin embargo se puede regular la cantidad de oxígeno que participa en la reacción por medio de un portador de oxígeno. Estos materiales han que tener una alta reactividad y capacidad de transporte de O_2 , a razón de esto se suelen utilizar los óxidos de metales como Ni, Fe, Mn, Cu y Co.³⁴ El Fe_2O_3 se emplea como un portador de oxígeno, ya que, además de poseer estas características, es también un material de bajo costo y los daños que provoca al ambiente son reducidos.

Para el desarrollo de un material nanométrico de Fe_2O_3 se preparó una disolución a partir de una sal de hierro(III). La formación de las partículas se realizó mediante el método de coprecipitación en medio básico, como se describe en la ecuación [9], que viene a ser una de las técnicas más sencillas y eficientes

para su obtención.⁵¹ Durante la formación del Fe_2O_3 el Fe^{3+} en disolución forma un complejo con seis moléculas de agua, para formar el ion hexaacuahierro,⁵² al basificar el medio con $NH_{3(ac)}$ se favorece la formación de las partículas del óxido.



Una de las mayores ventajas del proceso de coprecipitación es que se pueden producir una importante cantidad de partículas, sin embargo, también presenta la limitación asociada al control del tamaño, debido a que el crecimiento del precipitado solo es controlado por factores cinéticos.⁵⁰ La principal limitación está asociada a la formación de aglomerados de gran tamaño que generan la precipitación de las partículas (ver figura 7).^{51, 53}



Figura 7: Partículas de Fe_2O_3 formadas por co-precipitación de $FeCl_3$ con una disolución NH_3 1mol/L

Por otra parte el alcohol polivinílico formó un gel suave, con las partículas suspendidas en su retículo, por lo tanto, esta consistencia no es apta para la aplicación del óxido sobre las fibras. En el caso del sorbitan 20, las partículas precipitaron casi inmediatamente. Según los resultados de los surfactantes, se eligió la utilización del dodecilsulfonato de sodio en la formación del material nanoparticulado.

Una vez obtenidas las partículas en disolución se procedió a definir su identidad; para esto se utilizó el método de difracción de rayos X de polvos (DRX), y el patrón resultante se comparó con espectros de Fe_2O_3 reportados. La primera prueba de DRX se realizó a una muestra sin tratamiento térmico, a la cual se le eliminó el disolvente completamente a una temperatura cercana a los 100 °C. En la figura 9 se observa que el patrón de difracción revela la presencia de un sólido amorfo, puesto que los picos del difractograma no son definidos, por el contrario, son anchos y continuos. En la DRX los átomos bombardeados por electrones de alta energía emiten radiación de rayos X en todas direcciones, lo que genera interferencias por el desfase de las capas interatómicas y la posición relativa de los átomos. En sólidos cristalinos se producen picos definidos por el arreglo ordenado de su estructura interna, mientras que en sólidos amorfos, que carecen de un acomodo fijo de las capas y los átomos están ordenados al azar, la difracción no generan un patrón con picos precisos.^{56, 57}

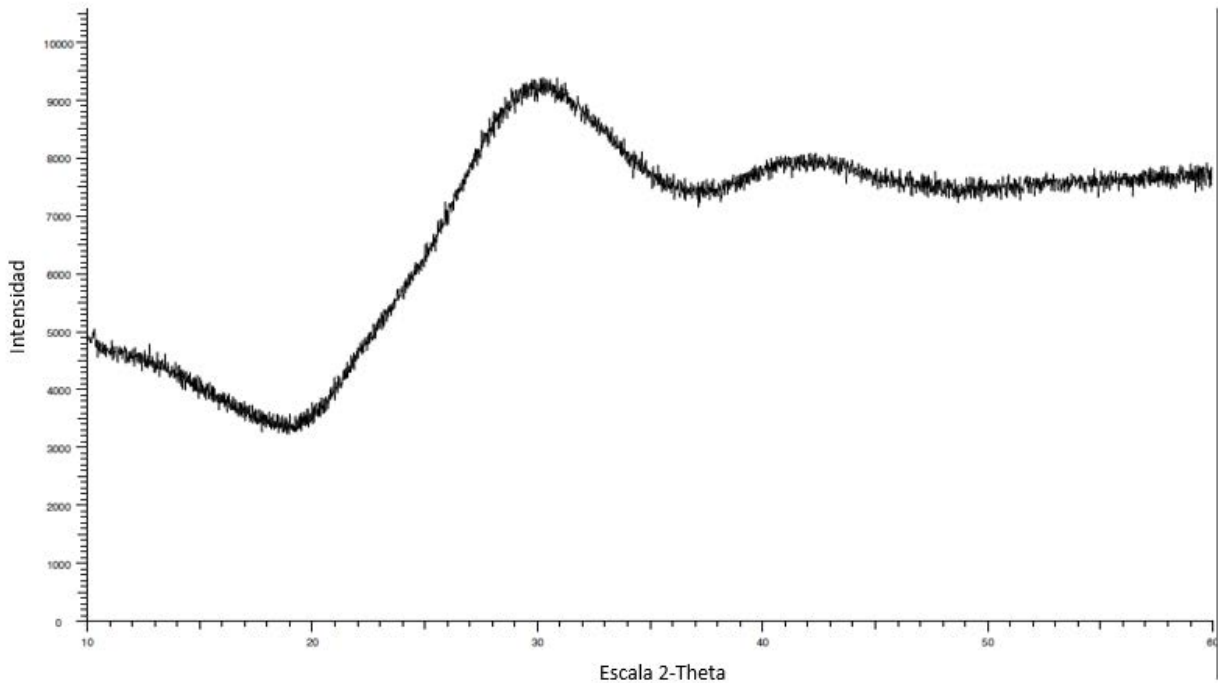


Figura 9: Patrón de DRX para la muestra de partículas de Fe₂O₃ sin tratamiento térmico

Al comparar el patrón de la figura 9 con espectros de Fe₂O₃ de la literatura no se observó similitud en la intensidad de las señales, por lo que las partículas del óxido se sometieron a un tratamiento térmico en una mufla a 200 °C y 500 °C por una hora. Estudios previos ^{58, 59} revelan el carácter amorfo de las nanopartículas a temperaturas menores a los 500 °C y cómo la cristalinidad del sólido se incrementa a altas temperaturas. Las partículas de Fe₂O₃ luego del tratamiento térmico se analizaron con DRX y los patrones se observan en la figura 10.

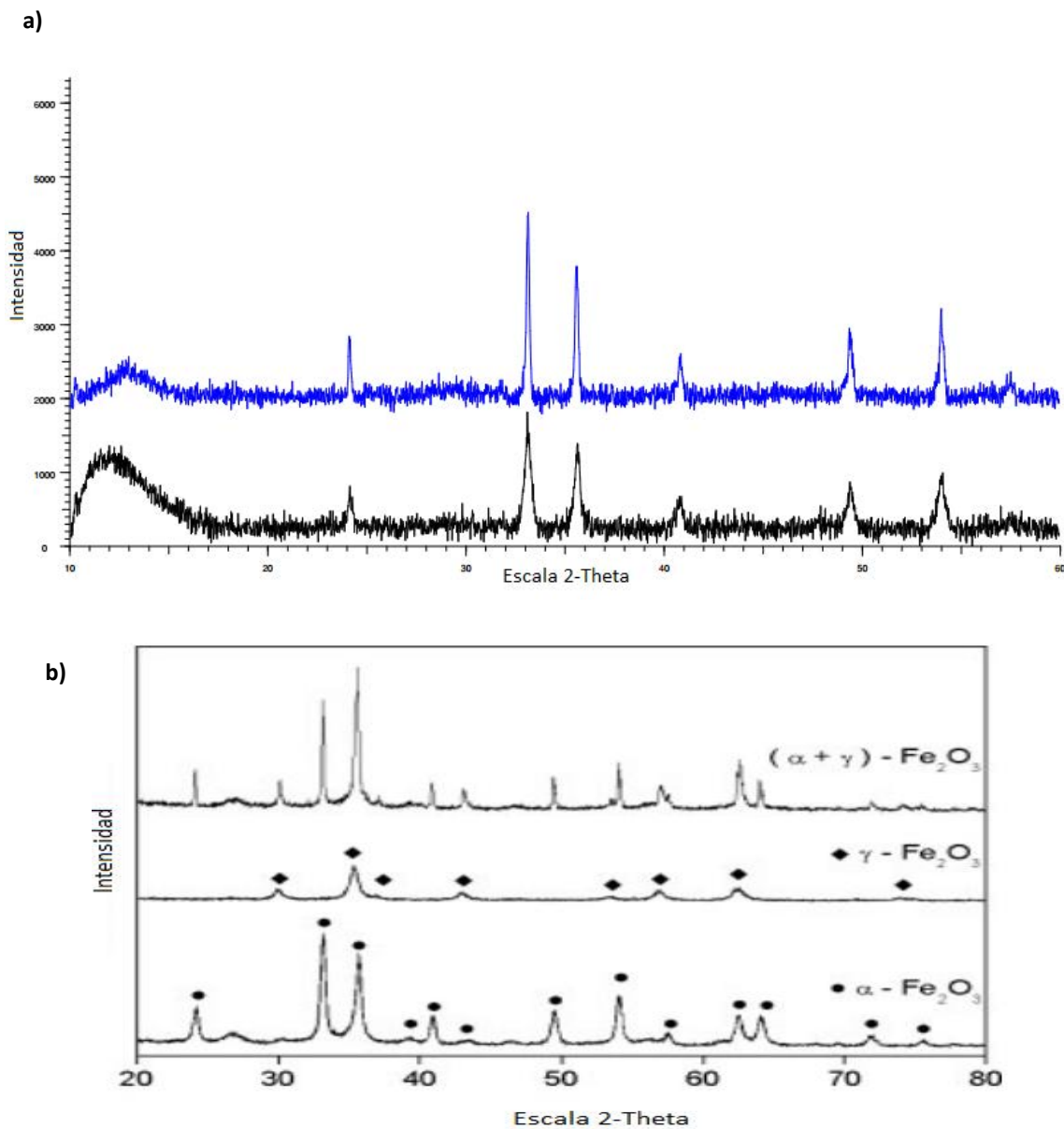


Figura 10: Patrones de DRX para el Fe_2O_3 : (a) con el tratamiento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (azul); con el tratamiento térmico a $200\text{ }^\circ\text{C}$ (negro). (b) reportado en la literatura.⁵⁸

Al comparar los patrones de difracción se observa cómo el tratamiento térmico aumenta el carácter cristalino del óxido y mejora la definición de los picos de los difractogramas, concordando las señales entre los 20 y 60 grados, con los reportados para el sólido $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.⁶⁰ El $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ muestra la presencia de hierro α ,

el cual presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo, el cual se caracteriza por presentar propiedades antiferromagnéticas.⁶¹.

3.2. Impregnación del material biomásico con las partículas de Fe₂O₃

De las tres técnicas utilizadas: 1. añadir las fibras a una disolución con partículas de Fe₂O₃ sintetizadas previamente; 2. formación de las partículas *in situ* sobre el material vegetal; y 3. remojar las fibras en una disolución de FeCl₃ y luego introducirlas en NH_{3(ac)} 1mol//L; se obtuvieron los resultados que se resumen en el cuadro IV. Para determinar la eficiencia del método se evaluó la rapidez de formación del carbón y sus propiedades físicas.

A partir de los resultados obtenidos por esta prueba se descartó el uso del método 3 para la funcionalización de las fibras, debido a que se determinó una diferencia en la coloración del material vegetal (ver figura 11) y la adhesión del óxido sobre las fibras no es el requerido, ya que la carbonización fue mucho menor en las muestras tratadas mediante este método. Entre los tratamientos 1 y 2 se eligió emplear el tratamiento 2 en pruebas posteriores, a razón de que en el proceso *in situ* las partículas se forman directamente sobre las fibras que se encuentran en la disolución.

Cuadro IV: Comparación de las técnicas de funcionalización de las fibras vegetales con nanopartículas de Fe₂O₃.

Prueba	Fracción de masa FeCl ₃ /biomasa	Apariencia previa al tratamiento térmico	Apariencia después del tratamiento térmico a 240 °C
1	0,9565	Coloración café claro	Después de 1 hora se observó la carbonización del material, con algunos residuos de fibras
2	0,9382	Coloración café claro	Después de 1 hora se observó la carbonización del material, sin residuos de fibras
3	0,9150	La coloración fue más clara que en 1 y 2, similar a las fibras sin tratamiento	Después de 1 hora se observó la carbonización parcial del material, con residuos de fibras

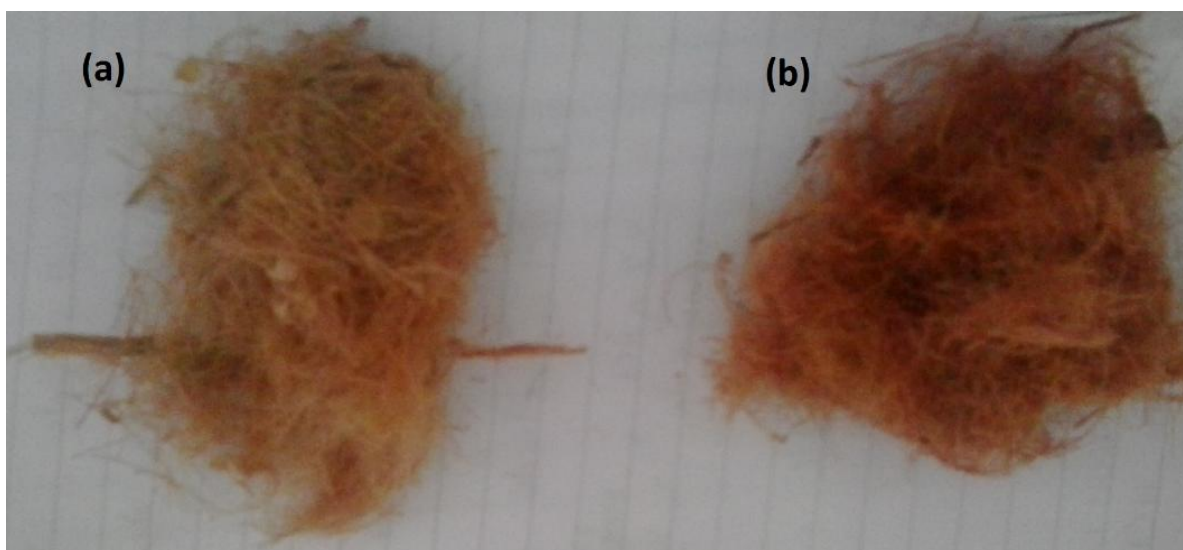


Figura 11: Muestras de fibra de piña (a) con tratamiento de remojar las fibras en una disolución de FeCl₃ y luego introducirlas en NH_{3(ac)} 1 mol//L y (b) añadir las fibras a una disolución con partículas de Fe₂O₃ sintetizadas previamente

Para la prueba *in situ* se determinó las proporciones adecuadas de masa de FeCl₃ para la formación del óxido, las cantidades de reactivos para las pruebas descritas en esta sección se resumen en el cuadro II. Las fibras se mantuvieron en contacto con las disoluciones por 30 minutos, después del tratamiento térmico las

muestras no mostraron signos de carbonización. Se repitieron las pruebas aumentando el tiempo en que las fibras reposaron en la disolución del Fe_2O_3 a 2 horas y se repitió el calentamiento a $240\text{ }^\circ\text{C}$ en una estufa al vacío. Se determinó que la relación en masa adecuada de la sal era por encima de los 0,8:1 debido a que por debajo de esa cantidad la carbonización de las fibras no era completa y se observaban material orgánico sin alteración evidente (ver figura 12).

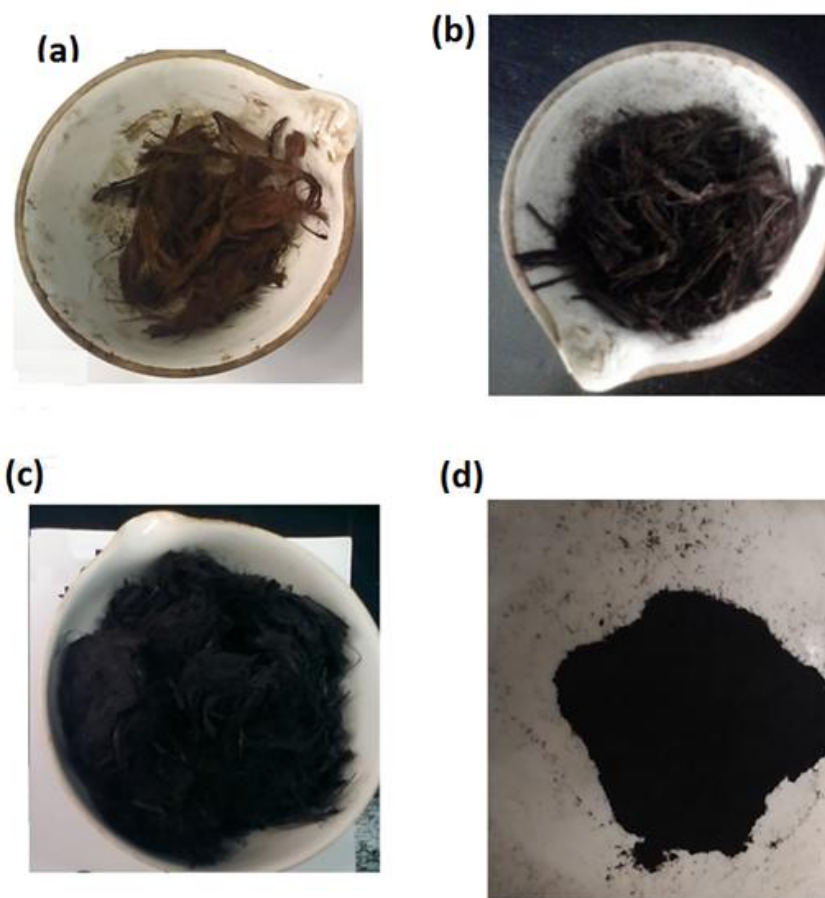


Figura 12: Pruebas de carbonización para fibras de piña (a) blanco de fibras sin funcionalizar; (b) fibras con una relación en masa menor a 0,8000 FeCl_3 /biomasa; (c) fibras carbonizadas con más de 0,8000 FeCl_3 /biomasa; (d) fibras carbonizadas de c y pulverizadas.

3.3. Carbonización de las biomásas y caracterización de los carbones obtenidos

En las pruebas de carbonización se mantuvieron las condiciones de 240 °C, al vacío y purgando con $N_{2(g)}$, se inició con un periodo de 12 horas, donde las fibras funcionalizadas con las partículas el óxido mostraron carbonización, mientras un blanco de las fibras no mostró inicios de formación de carbón (ver figura 12). El tiempo se modificó luego a 6 horas, seguidamente se redujo a 3 horas y finalmente a 2 horas, donde los resultados fueron similares a los observados a 12 horas.

Al comparar las fibras sin partículas de Fe_2O_3 y las fibras funcionalizadas con el óxido, bajo las mismas condiciones de temperatura y duración del tratamiento térmico, se destaca que sólo las fibras tratadas mostraron carbonización, asimismo sobresale el hecho de que la temperatura a la cual se desarrolló el proceso de carbonización fue menor que el reportado en otros estudios.^{9, 14, 31, 32} También se observa que la carbonización se completa en un tiempo reducido para las fibras funcionalizadas; se demuestra bajo estas implicaciones que el uso de las partículas facilita el proceso de carbonización reduciendo la temperatura y el tiempo a los que el proceso finaliza, dando como resultado la obtención de carbón con rendimientos que se encuentran entre el 50 y el 70 %.

El efecto de las partículas de hierro durante el proceso de carbonización del material biomásico es el transporte de oxígeno de manera controlada, es decir, facilitan la oxidación del carbono presente en las moléculas orgánicas, implicando

según la literatura, que aproximadamente un 39 % del Fe^{3+} se reduce a Fe^{2+} . La presencia de ambos cationes de hierro a una temperatura superior a los 200 °C conlleva a la formación de magnetita (Fe_3O_4)⁶², lo que en conjunto con la presencia de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, formado por la oxidación de la magnetita, ayuda entender el hecho de que algunos de los carbones obtenidos mostraban propiedades magnéticas y fueran atraídos al acercar un imán.

Para analizar la transformación del material lignocelulósico en carbón se realizó un estudio mediante difracción de rayos X (DRX), comparando muestras de celulosa, carbón comercial y carbón obtenido a partir de fibras de piña funcionalizadas con las partículas del óxido. El resultado de este procedimiento se muestra en la figura 13.

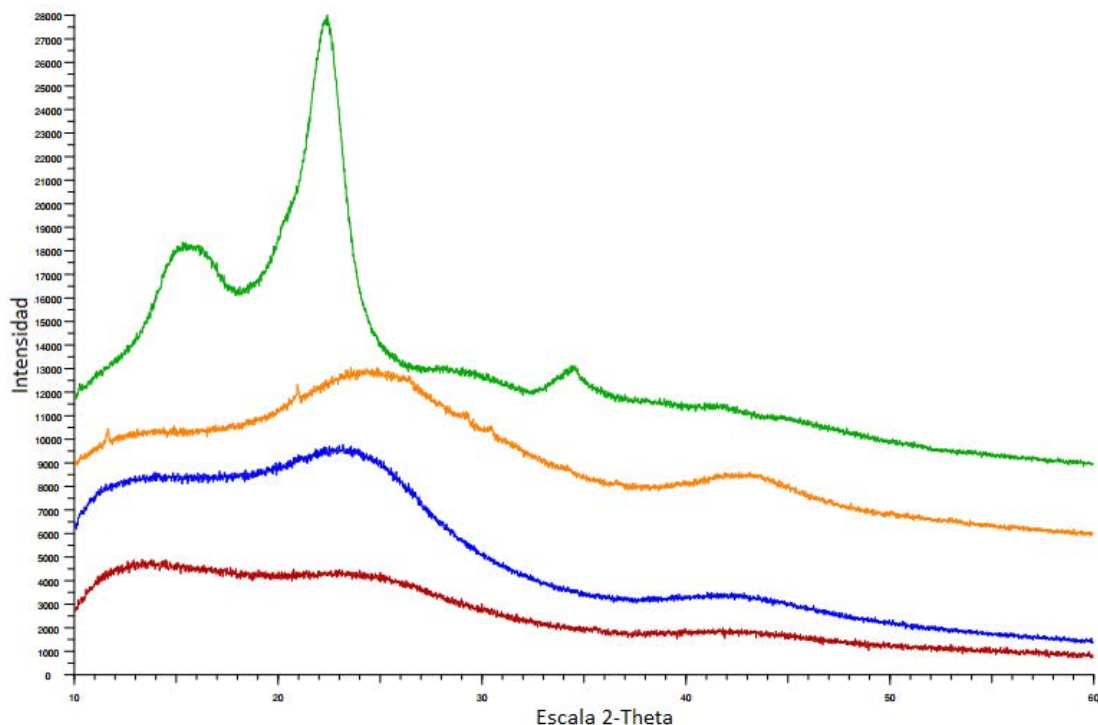


Figura 13: Análisis comparativo con DRX entre celulosa (verde), Carbón comercial (naranja), carbón obtenido de fibras sin partículas de óxido (azul) y carbón obtenido a partir de fibras funcionalizadas con partículas de Fe_2O_3 (rojo)

Como se aprecia en esta figura, tanto la muestra de carbón obtenido de las fibras funcionalizadas, como el derivado de un blanco de las fibras sin tratar con el óxido, muestran un patrón casi idéntico al mostrado por el carbón comercial, mientras que no observa similitudes significativas con el diagrama de DRX de la celulosa. Este hecho permite confirmar la transformación de los materiales vegetales en carbón mediante el tratamiento realizado.

3.4. Determinación de la concentración y tamaño de las partículas en disolución

Para determinar la concentración de las partículas se tomó una alícuota de 5,00 mL de la disolución del óxido y se colocó en un tubo de ensayo, seguidamente la disolución se eliminó y se midió la masa de las partículas secas, esta prueba se realizó por triplicado.

La concentración promedio de las partículas se estimó en $0,581 \pm 0,003$ g/mL de la disolución. A partir de esta concentración se prepararon las disoluciones necesarias para el análisis del tamaño de partículas en suspensión mediante la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS).

El método de dispersión de luz dinámica o espectroscopia de captura de fotones, es un procedimiento que permite conocer la distribución de las partículas en una suspensión. Consiste en irradiar la suspensión coloidal con un haz de luz láser, que al entrar en contacto con el sólido presente en la suspensión sufre un proceso de dispersión en múltiples direcciones; los haces de luz dispersados por

las distintas partículas sufren interferencias entre sí y se produce una intensidad de dispersión determinada.^{63, 64}

La señal obtenida por el detector se basa en la intensidad de dispersión determinada por la interferencia que sufren los haces de luz al interactuar con las partículas. Como producto del movimiento browniano las partículas suspendidas cambian constantemente de posición y por ende también se alteran las condiciones de interferencia y la intensidad de dispersión, así, las partículas pequeñas que se mueven con mayor rapidez, aceleran la variación de la intensidad de dispersión, mientras, que las grandes, mucho más lentas generan variaciones más pausadas; en consecuencia la luz que se difunde puede presentar interferencias constructivas o destructivas dependiendo del tiempo que tardan en llegar al detector.^{65, 66}

El análisis con DLS mostró mejores resultados con la muestra D2p65, en la que se determinó la presencia de partículas con dimensiones promedio de (423 ± 8) nm, los resultados obtenidos para dicha prueba se resumen en la figura 14.

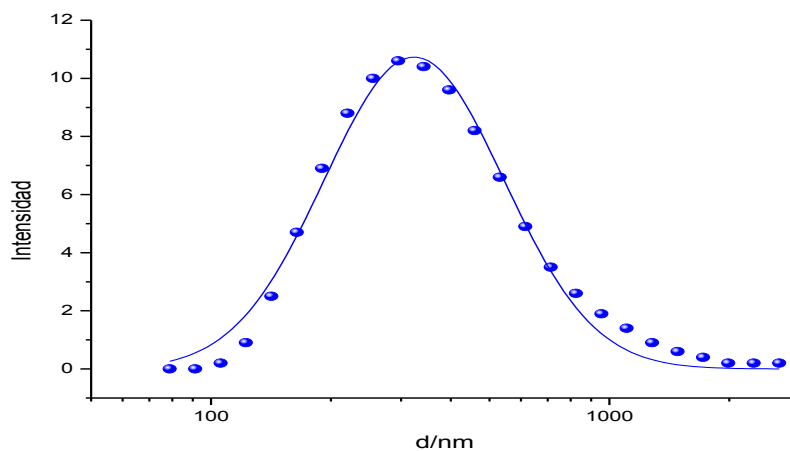


Figura 14: Distribución de diámetros hidrodinámicos de las partículas de Fe₂O₃ en suspensión, obtenidos mediante la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS).

Para examinar el tamaño de la partícula se realiza un análisis estadístico mediante una distribución lognormal, misma que se caracteriza por mostrar cómo se distribuye la probabilidad de una variable aleatoria cuyo logaritmo está normalmente distribuido y una de las variables es el resultado del producto de factores independientes,⁶⁷ para realizar el ajuste lognormal se aplica la ecuación [10]

$$y = \left[\frac{A}{\sigma x \sqrt{2\pi}} \right] \left[\frac{\log \left(\frac{x}{\mu} \right)^2}{2\sigma^2} \right] \quad [10]$$

Se observa que el tamaño del Fe₂O₃ en la disolución es mayor a 100 nm y se entiende que por definición de nanopartículas el tamaño de las mismas debe ser menor a este valor, sin embargo, se debe tener en cuenta que el tamaño del material sólido suspendido en la disolución se determina, mediante el diámetro hidrodinámico, esta propiedad está relacionada con el proceso de solvatación que sufren las partículas por el disolvente, debido a que se forma una capa bipolar sobre la superficie del corpúsculo que influye en su movimiento,⁶⁸ por dicha razón, muchas veces el diámetro medio de las partículas determinado por la técnica de DLS es mayor al que se puede determinar mediante un microscopio electrónico de transmisión (TEM). Asimismo las dimensiones de la esfera de solvatación estará asociada a las propiedades eléctricas del disolvente.^{69, 70}

Con el propósito de definir el tamaño real de las partículas se efectuaron pruebas de TEM. Esta técnica se emplea frecuentemente en disoluciones coloidales por ser una manera confiable de estimar las dimensiones y morfología

de partículas en suspensión. El uso de electrones en este proceso tiene la ventaja de lograr observar detalles en escala nanométrica, al poseer menores longitudes de onda que la radiación electromagnética empleada en las técnicas de dispersión.⁷¹ Los resultados obtenidos se observan en la figura 15, en 15 a) y b) se confirma como las partículas de Fe_2O_3 forman aglomerados de tamaño significativo, alrededor de 400 nm, tal como se determinó por medio de la técnica de DLS. El tamaño de las partículas individuales se estimó entre los 4,0 y 60 nm.

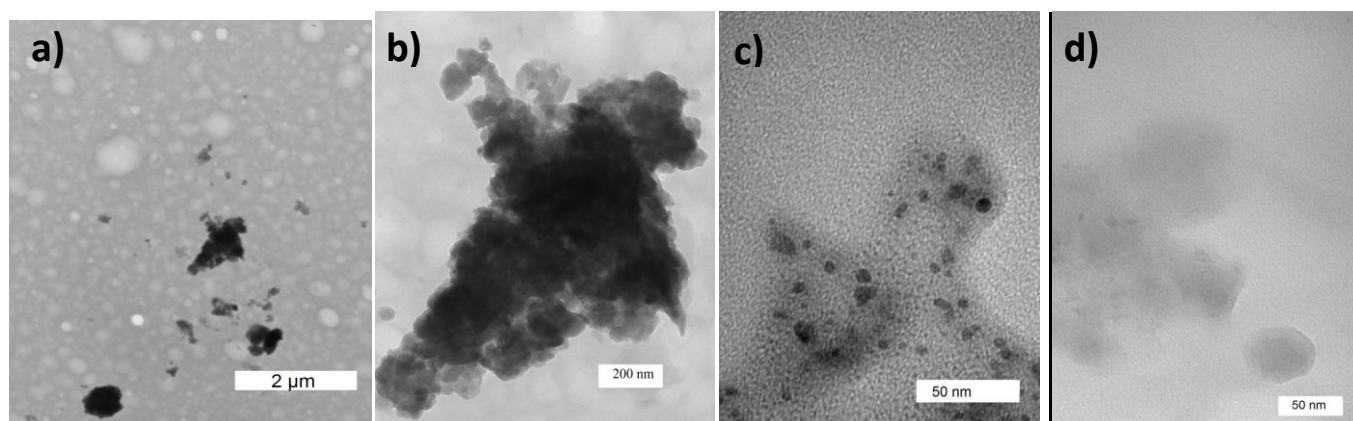


Figura 15: Imágenes TEM de partículas de Fe_2O_3 en suspensión a) formación de aglomerados con amplificación de 2 000x; b) aglomerado (amplificación 15 000x); c) y d) partículas individuales del óxido (amplificación 70 000x y 50 000x respectivamente)

3.5. Determinación del área BET

El análisis del área superficial se realiza mediante la medición de las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K. Los datos experimentales se ajustan utilizando el modelo BET para la adsorción en mesoporos. Este modelo fue desarrollado por Stephen Brunauer, Paul Hung Emmett y Edwar Teller en 1938 explicar la adsorción física de gases sobre la superficie de sólidos. El ajuste de los

datos obtenidos permite determinar el área específica (área por unidad de masa) del material poroso. La aplicación del sistema BET se basa en los principios de adsorción de monocapa en la isoterma de Langmuir, según las siguientes suposiciones: la adsorción de las moléculas de gas se desarrolla por medio de capas infinitas, no existe la interacción entre las moléculas y las capas del sólido; la ecuación de Langmuir puede ser aplicada a en cada capa y los procesos de adsorción y desorción ocurren únicamente en las superficies expuestas.⁷⁰

La determinación del área superficial del material obtenido, mediante la carbonización de las fibras, se realizó empleando la ecuación [11], que describe el modelo BET. Los datos de adsorción suelen representarse como el volumen total adsorbido (V) en condición estándar de presión y temperatura (273 K, 1 atm), en función de las diferentes presiones relativas aplicadas $x = p/p_0$ (con p_0 como la presión de saturación, es decir, presión atmosférica), V_m es el volumen de adsorbato (N_2) adsorbido formando una monocapa y C es una constante relacionada con la entalpía de adsorción del adsorbato. En algunos casos es necesario agregar al modelo un parámetro V_μ que representa la presencia de microporosidades:

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot x}{(1 - x)(1 - x - C \cdot x)} + V_\mu \quad [11]$$

el cual representa la cantidad de adsorbato adsorbido sobre la microporosidad del adsorbente, debido a que la isoterma BET, únicamente describe la adsorción

sobre mesoporosidad.⁷⁰ El ajuste de los datos experimentales de acuerdo al modelo de la ecuación [11] se realiza mediante regresión no-lineal.

La figura 16a, muestra la isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K para el carbón comercial y 16b para material carbonáceo obtenido a partir de una muestra de fibras de piña funcionalizadas. Los resultados se ajustan a la ecuación entre las presiones relativas de 0,05 y 0,30 dado que entre estos valores se ubican los sitios de más alta energía en el material que han sido ocupados a las presiones más bajas.⁷²

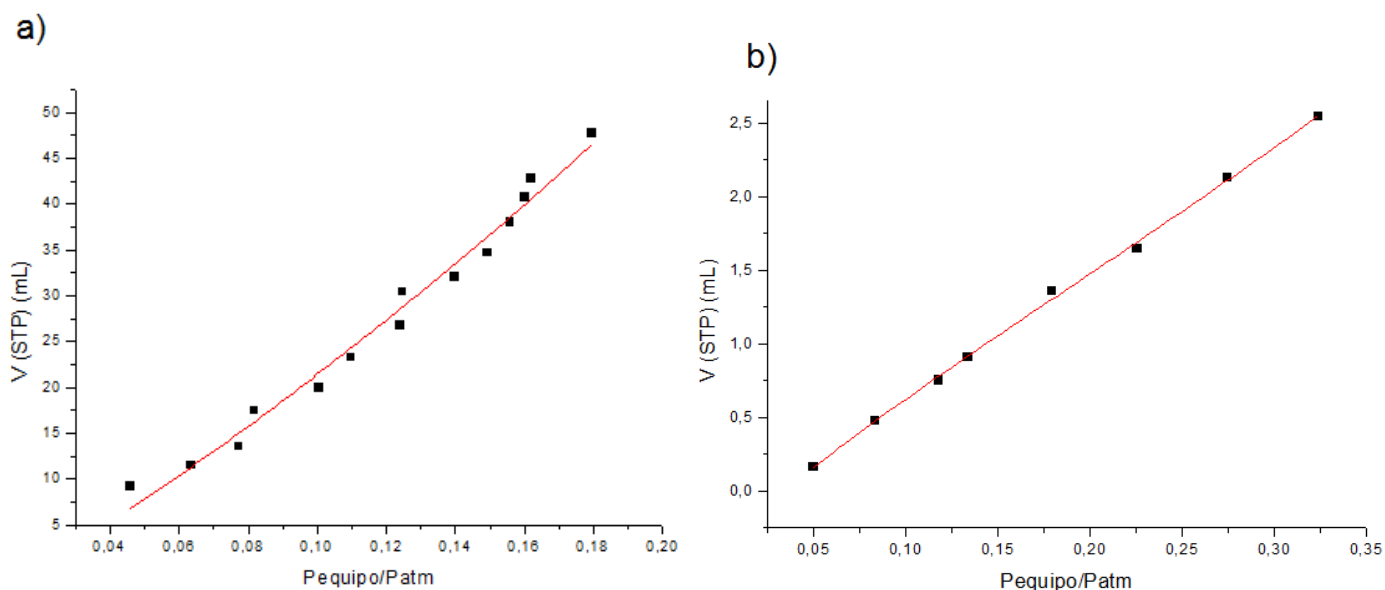


Figura 16: a) Ajuste de área BET para la muestra de carbón a partir de carbón comercial, b) ajuste de área BET linealizado de adsorción para carbón a partir de fibras de piña.

Las pruebas de área BET se realizaron a muestras del carbón producido con diversos materiales biomásicos, los resultados de las áreas se resumen en el cuadro V. Las áreas obtenidas presentan proporciones muy bajas en comparación con el carbón comercial y para algunos materiales obtenidos la dispersión de los

resultados no convergía en el modelo como producto de las bajas áreas superficiales específicas.

Cuadro V: Determinación del área superficial específica y tiempos de carbonización de diferentes biomásas residuales mediante una análisis BET

Material de origen del carbón	Tiempo de carbonización a 240 °C	Volumen de (N ₂) adsorbido por la monocapa (cm ³)	Área superficial específica (m ² /g)
Fibras de piña funcionalizadas con Fe ₂ O ₃	2h	3,1 ± 0,1	13,5 ± 0,4
Gel de almidón de maíz funcionalizadas con Fe ₂ O ₃	4h	8 ± 2	35 ± 9
Fibras de piña funcionalizadas con Fe ₂ O ₃ lavadas con HCl	4h	2,7 ± 0,3	11 ± 1
Comercial	-----	233 ± 9	1014 ± 39

Los carbones obtenidos por los materiales lignocelulósicos presentan áreas pequeñas y los carbones a partir de otros tratamientos, como el lavado con H₃PO₄, sales inorgánicas o en un reactor a presión, mostraron dispersión del ajuste, esto producto de una baja adsorción del N_{2(g)} en sus superficies.

El volumen del gas adsorbido por los poros del material se establece a partir de la ecuación obtenida por el ajuste del gráfico y con este parámetro se pueden encontrar las dimensiones del área superficial, considerando la superficie de monocapa, como se describe en la figura 17.

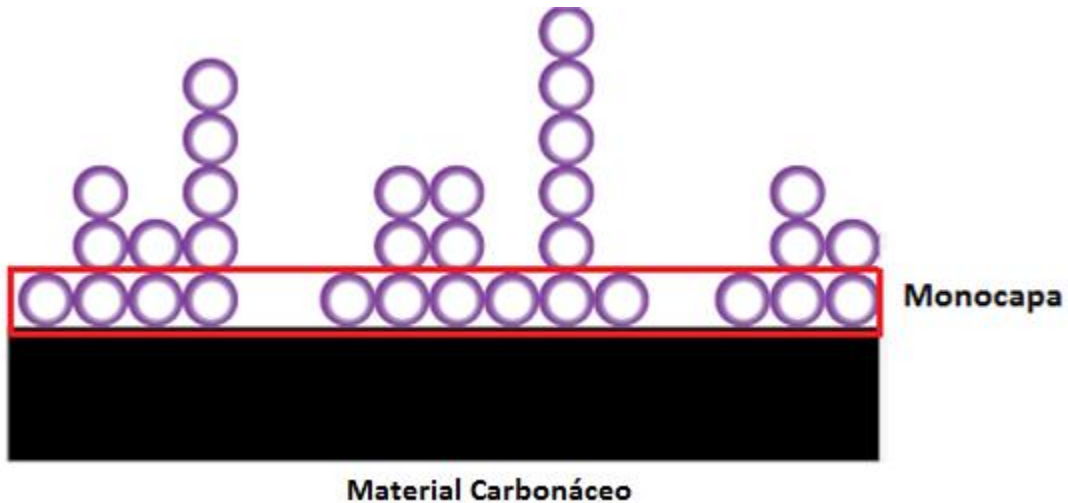


Figura 17: Consideración de la monocapa en la determinación del área BET.

La teoría de área BET considera la existencia de múltiples capas y zonas sin adsorbato y permite determinar el volumen molecular mediante la ecuación [11]. Donde S_{molec} es la superficie molecular representada por la ecuación [12], P y T son presión y temperatura a condiciones estándar, N_A es el número de Avogadro, M es la masa molar y R es la constante de los gases. Estos factores, en conjunto, a excepción del V_m , dan como resultado 4,35; por esta razón para estimar el área por cantidad de masa (m^2/g) para el carbón producido, el valor de V_m obtenido por el ajuste no lineal se multiplica por este factor.⁷⁰ La superficie molecular del N_2 se considera que es de $S_{molec} = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$.

$$S_{BET} = \frac{S_{molec} \cdot V_m \cdot P \cdot N_A \cdot 10^{-6}}{R \cdot T} \quad [12]$$

Debido al aumento en las rapidezces de carbonización, así como en la reducción considerable de las temperaturas necesarias durante los tratamientos

térmicos, se experimentó la generación de materiales carbonáceos a partir de fibras de piña, geles de almidón, PVA, algodón y sacarosa (ver figura 18). Se observó que los tiempos de carbonización se reducían en comparación con los blancos. Inicialmente se consideraron tiempos de carbonización mayores de 24 h a 12 h, sin embargo, se demostró que en menores tiempos entre 1 h y 5 h las muestras tratadas con las partículas sufrían una transformación a carbón (cuadro V), mientras que los mismos materiales sin funcionalizar no presentaban cambios visibles. De igual manera no hubo diferencias en los valores calculados de las áreas superficiales.

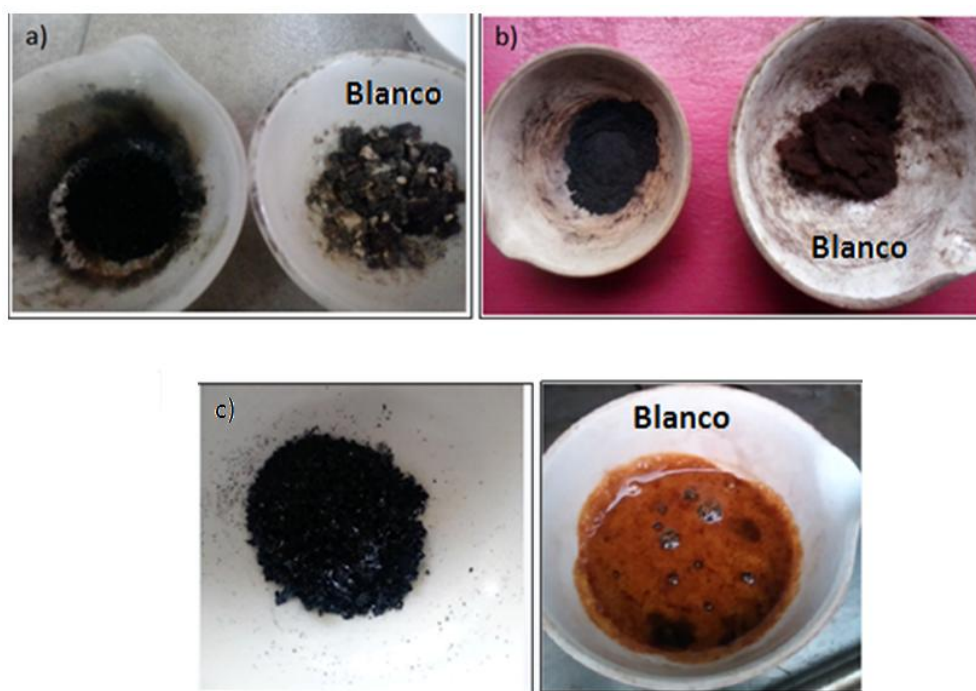


Figura 18: Pruebas de carbonización con materiales ricos en carbono y sus respectivos blancos a) almidón de maíz, b) algodón y c) sacarosa.

Para comparar con un último material biomásico de mayor densidad, se ensayó con virutas de madera (aserrín), las cuales se sometieron a un tratamiento

similar al de las fibras, con una fracción en masa de 0,02 $\text{FeCl}_3/\text{NH}_3$ 1mol/L, mostrando una coloración oscura en las muestras tratadas (ver figura 19); estas muestras se colocaron en la estufa a 200°C y pasadas 2h el aserrín tratado mostraba carbonización, mientras el blanco continuaba sin alteración.

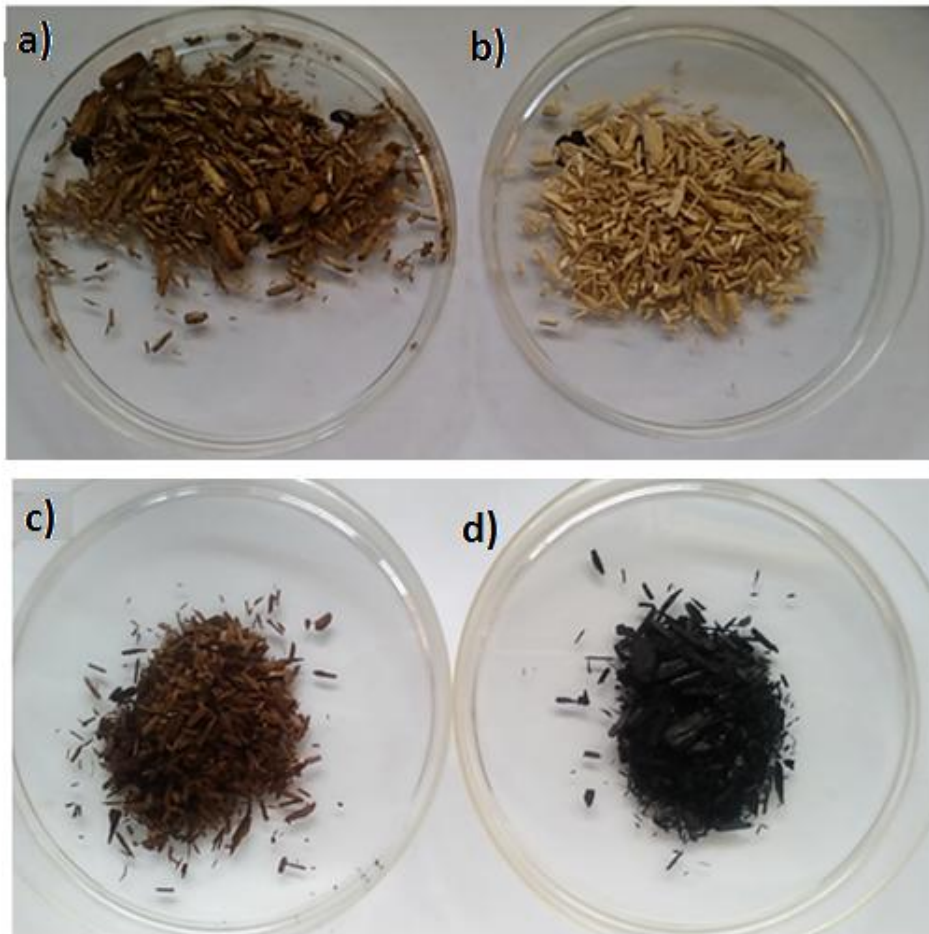


Figura 19: Aserrín previo al tratamiento térmico a) tratado con partículas de Fe_2O_3 y b) blanco sin partículas. Aserrín después del tratamiento térmico c) blanco sin partículas, d) tratado con partículas de Fe_2O_3 .

3.6. Activación del carbón obtenido a partir de las biomasas y absorción de azul de metileno

Como producto de las observaciones del área superficial de los carbones obtenidos mediante la aplicación de las nanopartículas, se procedió a buscar maneras de activar dichos materiales. Para esto se utilizaron ácidos oxidantes como el nítrico y el fosfórico, que son agentes de activación comúnmente utilizados⁹, además de la aplicación de sales inorgánicas como el $ZnCl_2$ y el Na_2CO_3 , cuya finalidad es aumentar la porosidad del material por medio de la acción electrolítica, que genera un efecto de hinchazón de la estructura de la celulosa, que conlleva a la ruptura de los enlaces que promueven el desarrollo de los poros en el carbón.⁷³ Asimismo se utilizó agua como un método de activación físico, mediante la aplicación de vapor a altas temperaturas, hirviendo el carbón por periodos controlados de tiempo o con un reactor a presión, donde las fibras eran colocadas en su estado natural y se añadió disolución con partículas de Fe_2O_3 .

Los carbones obtenidos y activados mediante estos métodos se analizaron a partir de la técnica de absorción de azul de metileno para determinar si la retención del colorante en el sólido aumentaba en comparación con el carbón obtenido en las primeras pruebas. En primera instancia se realizó una prueba cualitativa, para valorar si ocurría un cambio significativo en la coloración de las disoluciones. Los carbones analizados se obtuvieron a partir de las muestras señaladas en el cuadro III. En dicho análisis se observó una alteración en la coloración de las disoluciones donde se encontraban las muestras FF1, AF, SF,

FSF y CC; que se tornaron de un color verde claro. Sin embargo al dejarlas por 8 horas se observó que en el carbón comercial la coloración desapareció completamente y en estas tres muestras la coloración se redujo considerablemente (ver figura 20).

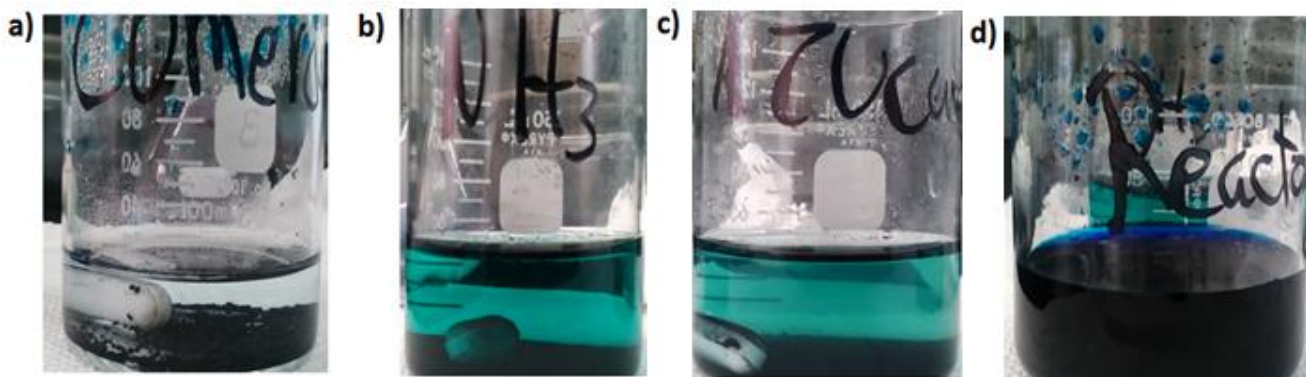


Figura 20: Pruebas de adsorción de azul de metileno con diferentes carbones: a) CC, b) FF1, c) SF y d) FF4.

Las demás muestras se mantuvieron sin cambios apreciables con el trascurso del tiempo, como se aprecia en la figura 20d. A raíz de estas observaciones se procedió a repetir las pruebas, empleando únicamente estos materiales de partida en la obtención del carbón.

Para esta nueva determinación se realizó una curva de calibración y se determinó mediante la ecuación de Beer-Lambert, el cambio en la concentración de las disoluciones de azul de metileno analizadas después de una hora de contacto con los carbones.

Las muestras analizadas mostraron una disminución de la coloración prácticamente desde el inicio de la prueba, la coloración azul oscuro se tornó verde claro, mientras que el carbón comercial se comportó de manera similar,

presentando una disminución de la coloración lentamente hasta desaparecer completamente, después de una hora los resultados se muestran en el cuadro VI.

Cuadro VI: Cambio de concentración de azul de metileno adsorbida por las muestras de carbón producidas a partir de biomásas

Material de partida del carbón	Masa de carbón (g)	Relación m/m de colorante adsorbido por el carbón (mg/g)
SF	0,5036	3,9
FSF	0,5014	4,1
FF1	0,5053	3,9
CC	0,5020	3,4
AF	0,5095	3,3

Sin embargo, al analizar el área superficial de los carbones mostrados en el cuadro VI mediante el método BET el área no muestra un cambio con respecto a las mediciones iniciales realizadas a estas muestras. La disminución de la coloración es producto de la interacción del azul de metileno con el Fe^{+2} que se forma durante el proceso de carbonización, ya que esta tintura se emplea como un indicador óxido-reducción. A razón de esto se procedió a lavar los carbones SF, FF1 y AF con HCl concentrado para eliminar los restos de Fe_2O_3 , se observó que el líquido sobrenatante de los carbones obtenidos presentaba una coloración

amarilla, por la presencia de iones de hierro. Luego de lavar los carbones se secaron y se repitieron las pruebas de adsorción de azul de metileno, dando como resultado que la coloración azul se mantenía sin cambios significativos, por lo que se concluye que tienen menos efectividad en la adsorción de colorantes que el carbón comercial, y que la alteración del color fue el resultado de las interacciones del colorante con el hierro.

Como última prueba se determinó si el aumento de la temperatura de carbonización mejoraría el área superficial del carbón obtenido con las fibras de piña o si el empleo de un material biomásico con mayor proporción de lignina, como lo es la madera, generaría mejores resultados en cuanto al área del producto final. Las fibras de piña se sometieron a un calentamiento de 500 °C en una mufla por 10 minutos, mientras las muestras de aserrín se trataron con las partículas y se carbonizaron a 200 °C. El carbón obtenido con estos materiales se lavó con HCl para eliminar los residuos de hierro, se secaron y se repitieron las mediciones de adsorción de azul de metileno después de 3 horas de contacto con la disolución.

Los resultados de la adsorción de azul de metileno obtenidos de esta prueba fueron similares a los presentados en el cuadro VI, siendo la muestra con mayor adsorción la del carbón obtenido a partir de madera, con una concentración adsorbida de 2,50 mg de azul de metileno por gramo de carbón. Al analizar el área superficial específica de este carbón mediante la adsorción de $N_{2(g)}$ a 77 K se determinó que el área es de 7,40 m²/g.

3.7. Análisis del carbón obtenido mediante la carbonización de diferentes biomásas mediante Microscopía Electrónica de Barrido

Finalmente se realizó un análisis mediante microscopia electrónica de barrido (SEM, Hitachi S3799M) a muestras de: carbón obtenido de fibras de piña funcionalizadas con nanopartículas (CFF), fibras de piña sin ningún tratamiento (FST), fibras de piña funcionalizadas sin tratamiento térmico (FFT), carbón a partir de fibras funcionalizadas y lavadas con HCl (CFF/HCl), carbón a partir de fibras de piña sin tratamiento (CFB), madera sin partículas y tratada térmicamente (MST), carbón a partir de madera funcionalizada con las partículas del óxido (CMF) y carbón comercial (CC). Esto con el objetivo de analizar la forma y rugosidad de las superficies y determinar si se observaba una diferencia entre las muestras con y sin tratamiento, además de valorar las áreas superficiales de las muestras para relacionarlas con los datos obtenidos mediante el ajuste de las curvas BET. Las imágenes obtenidas empleado SEM se compilan en la figura 21.

Las micrografías 21 a-d muestran las fibras sin tratamiento térmico, no obstante, se observa una diferencia en las superficies entre b y d, debido a la aplicación de las partículas sobre las fibras en d. En cuanto a los carbones producto de la carbonización de fibras de piña (21e-21j) el área superficial se asemeja en los diferentes tratamientos y no se presenta una rugosidad o porosidad significativa. Las muestras de madera 21k-21m presentan un mayor carácter rugoso en la superficie del material.

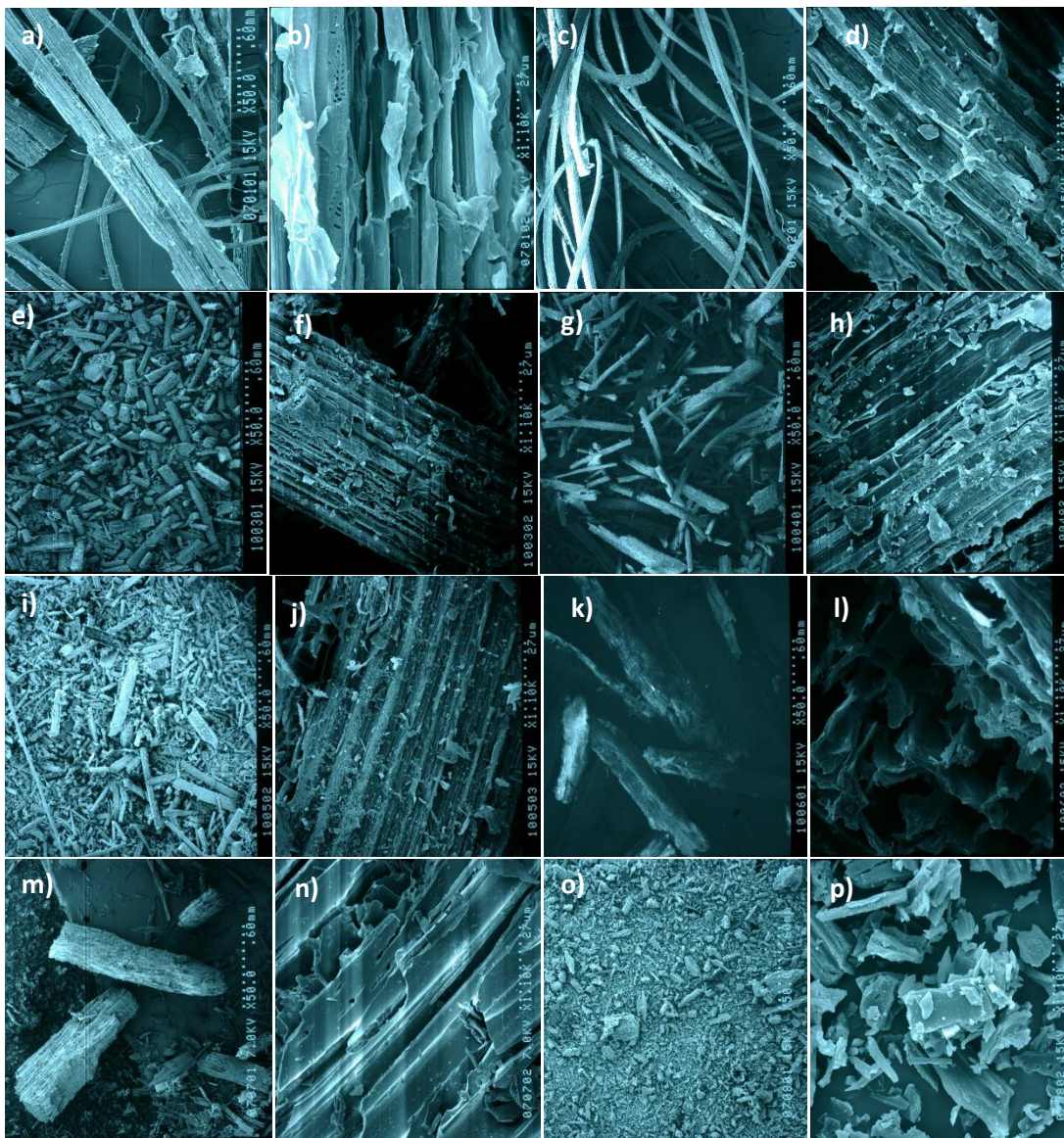


Figura 21: Micrografías SEM de a) FST (x50); b) FST (x1,10K); c) FFT(x50); d) FFT(x1,10K); e) CFF/HCl (x50); f) CFF/HCl (x1,10K); g) CFF (x50); h) CFF (x1,10K); i) CFB (x50); j) CFB (x1,10K); k)MST (x50); l) MST (x1,10K); m) CMF (x50); n)CMF (x1,10K); o) CC (x50); p) CC (x1,10K).

Las rugosidades de la superficie de los carbones activados están generalmente relacionadas con la liberación de gases o compuestos volátiles presentes en la materia prima y que son expulsados durante el proceso térmico, la

formación de microporosidades está ligada a la temperatura de carbonización,⁷⁴ no obstante los carbones producidos muestran un tipo de superficie compacta, que podría verse mejorada con una exposición a mayores temperaturas. Una superficie más rugosa y con un incremento de la microporosidad podría aumentar la capacidad adsortiva de los productos carbonáceos obtenidos, ya que estas características se asocian con una mayor área de contacto superficial y un aumento en las interacciones entre el carbón y el adsorbato.⁷⁵

Las observaciones de las pruebas realizadas a los diferentes materiales y los procesos ejecutados revelan que las partículas de Fe_2O_3 realmente aceleran el proceso de carbonización y reduce las temperaturas a las cuales este ocurre, sin embargo las áreas superficiales específicas del producto obtenido son bajas (5-40 m^2/g). El proceso desarrollado abre nuevas perspectivas para la producción de carbones, no obstante se requiere de investigaciones adicionales dirigidas hacia la activación de las superficies de estos carbones.

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES

El proceso de coprecipitación de la sal de hierro(III) en medio básico permite la síntesis de nanopartículas de Fe_2O_3 de manera sencilla. Estas partículas forman aglomerados hidratados que precipitan con el paso del tiempo; pero la aplicación de tensoactivos permite mantener por un mayor periodo esta suspensión, para mejorar el contacto entre las fibras y las partículas.

La identificación de las partículas mediante DRX demostró que el óxido antes del tratamiento térmico presenta un carácter amorfo, pero al calentar la muestra aumenta el carácter cristalino del material. A su vez se determinó que el tamaño de la partícula en disolución mediante la técnica de DLS era de (423 ± 8) nm aproximadamente considerando el diámetro hidrodinámico, y que el tamaño de las partículas analizadas mediante TEM se encontraba entre los 4,0 y los 60 nm.

La aplicación de las nanopartículas de Fe_2O_3 reduce el tiempo y la temperatura a la cual el material biomásico inicia el proceso de carbonización. Esto permite obtener carbón a partir de residuos lignocelulósicos, lo que brinda una posible solución para el tratamiento de estos materiales de desecho, que constituyen una problemática ambiental considerable en el país.

Aunque el área superficial del carbón obtenido no fue la esperada, se abre la posibilidad para estudios posteriores, enfocados en aumentar la capacidad de adsorción del material producido o el aprovechamiento de las propiedades magnéticas que presentan los carbones.

CAPÍTULO V: BIBLIOGRAFÍA

1. Lara, M.; Gutiérrez, C.; Barrantes, L.; Núñez, M.; Agüero, O. *Generación de electricidad a través de biomasa*. Proyecto de Ley de la Asamblea Legislativa de Costa Rica: Expediente N.º 16.788: San José, Costa Rica, **2007**.
2. Rivera, G.; Rodríguez, G. *Generación de electricidad a través de biomasa*. Proyecto de Ley de la Asamblea Legislativa de Costa Rica: Expediente N° 18.181: San José, Costa Rica, **2013**.
3. Rufford, T. E.; Hulicova-Jurcakova, D.; Zhu, J. *Green carbon materials advances and applications*. Pan Stanford Publishing: Singapur, **2014**.
4. Bansal, R. C.; Goyal, M. *Activated carbon adsorption*. Taylor & Francis: Estados Unidos, **2005**.
5. Bourke, J.; Manley-Harris, M.; Fushimi, C.; Dowaki, K.; Nunoura, T.; Antal, M. J. Do All Carbonized Charcoals Have the Same Chemical Structure? 2. A Model of the Chemical Structure of Carbonized Charcoal *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2007**, 46(18), 5954-5967.
6. McKendry, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresources Technology*. **2002**, 83, 47-54.
7. Oo, A.; Albion, K.; Keir, A. *Biomass Residuals Study: for OPG Repowering Program. The Research Park*. Universidad de Illinois: Estados Unidos, **2011**.
8. Ash, B.; Satapathy D.; Mukherjee, P. S.; Nanda, B.; Gumaste, J. L.; Mishra B. K. Characterization and application of activated carbon prepared from waste coir pith. *Journal of Scientific & Industrial Research*. **2006**, 65, 1008-1012.
9. Mohammad-Khah, A.; Ansari, R. Activated Charcoal: Preparation, characterization and Applications: A review. *International Journal of ChemTech Research*. **2009**, 4(1) 859-864.
10. Dias, J. M.; Alvim-Ferraz, M. C. M.; Almeida, M. F.; Rivera-Utrilla, J.; Sánchez-Polo, M. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review. *Journal of Environmental Management*. **2007**, 85(4), 833-846.
11. Kaludjerovic, B.; Kljajevic, L.; Sekulic, D.; Stasic, J.; Bogdanov, Z. Adsorption characteristics of activated carbon hollow fibers. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*. **2009**, 15(1) 29-31.
12. Atkins, P. W.; De Paula, J.; Cwi, S. *Atkins química física*. Buenos Aires; Médica Panamericana: México, **2008**.
13. Wu, Z.; Li, C.; Liang, H.; Chen, J.; Yu, S. Ultralight, Flexible and Fier-Resistant Carbon Nonofiber Aerogels from bacterial cellulose. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 2925 -2929.

14. Wang, L.; Skreiberg, Ø.; Gronli, M.; Patrick, G.; Antal, M. Is Elevated Pressure Required To Achieve a High Fixed-Carbon Yield of Charcoal from Biomass? Part 2: The Importance of Particle Size. *Energy & Fuel*. **2011**, *25*, 3251-3265.
15. Antal, M. The art, science and technology of Charcoal Production. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42*, 1619-1640.
16. Menéndez Díaz, J. Á. *El carbón en la vida cotidiana: de la pintura rupestre al ascensor espacial*. J., Ángel Menéndez Díaz: España, **2012**.
17. Hema, M.; Srinivasan, K. Uptake of toxic metals from wastewater by activated carbon from agro industrial by-product. *Indian Journal of Engineering & Material Sciences*. **2010**, *17*, 373-381.
18. Kadirvelu, K.; Namasivayam, C. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution. *Advances in Environmental Research*. **2003**, *7*, 471-478.
19. Hasler, P.; Nussbaumer, Th. Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification. *Biomass and Bioenergy*. **1999**, *16*, 385-395.
20. Kadirvelu, K.; Faur-Brasquet, C.; Cloirec, P. L. Removal of Cu(II), Pb(II), and Ni(II) by Adsorption onto Activated Carbon Cloths. *Langmuir*. **2000**, *16*(22), 8404-8409.
21. Antal, M.; Croiset, E.; Dai, X.; DeAlmedia, C.; Shu-Lai Mok, W.; Norberg, N. High Yield Biomass Charcoal. *Energy & Fuel*. **1996**, *10*(3) 652-658.
22. Gusta, E.; Dalai, A. K.; Uddin, M. A.; Sasaoka, E. Catalytic Decomposition of Biomass Tars with Dolomites. *Energy & Fuels* **2009**, *23*(4), 2264-2272.
23. Wang, S.; Lu, G. Effects of acidic treatments on the pore and surface properties of Ni catalyst supported on activated carbon. *Carbon*. **1998**, *36*(3) 283-292.
24. Miller, B. G. *Coal energy systems*. Elsevier Academic Press: Holanda, **2005**.
25. Speight, J. G. *The chemistry and technology of coal* (3rd ed). CRC Press: Estados Unidos, **2013**.
26. Marsh, H.; Rodríguez-Reinoso, F. *Activated carbon*. Elsevier: Holanda, **2006**.
27. Marsh, H. *Activated carbon compendium: a collection of papers from the journal Carbon 1996-2000*. Elsevier: Holanda, **2001**.
28. Sebastián Nogués, F.; García Galindo, D.; Rezeau, A.; Ábrego Garrués, J. *Energía de la biomasa*. Prensas Universitarias de Zaragoza: España, **2010**.
29. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. *Biomass*. Global Terrestrial Observing System: Italia, **2009**.
30. Bracmort, K. *Biomass: comparison of definitions in legislation*. Congressional Research Service: Estados Unidos, **2011**.
31. Boateng, A. Characterization and Thermal Conversion of Charcoal Derived from Fluidized-Bed Fast Pyrolysis Oil Production of Switchgrass. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 8857-8862.
32. Cao, N.; Darmstadt, H.; Roy, C. Activated Carbon Produced from Charcoal Obtained by Vacuum Pyrolysis of Softwood Bark Residues. *Energy & Fuels*. **2001**, *15*, 1263-1269.

33. Adánez, J.; García, F.; De Diego, L.; Gayán, P.; Celaya, J.; Abad, A. Ni-Cu oxygen carriers to reach zero CO and H₂ emissions in chemical-looping combustion. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 2617-2625.
34. Shen, L.; Wu, J.; Xiao, J.; Song, Q.; Xiao, R. Chemical-Looping Combustion of Biomass in a 10 kW_{th} Reactor with Iron Oxide as an Oxygen Carrier. *Energy & Fuels.* **2009**, *23*, 2498-2505.
35. Bach, O. *Agricultura: rumbo hacia la sostenibilidad*. Ponencia preparada para el Decimonoveno Informe Estado de la Nación. San José: Programa Estado de la Nación: Costa Rica, 2013.
36. Álpizar, M.; Chacón, M.; López, K.; Medaglia, C.; Mora, E.; Moreira, L.; Segura, S. Estadísticas de Comercio Exterior Costa Rica, 2014. Promotora del Comercio Exterior de Costa Rica, PROCOMER: Costa Rica, **2015**.
37. Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura. Estadísticas de los *principales alimentos y mercancías en Costa Rica*. Tomado de <http://www.fao.org> el 11 de enero de 2016, **2016**.
38. Oliveira, J.; Hernández, J.; Jiménez, C.; Zeledón, R.; Blandón, M.; Urbina, A. First report of Trypanosoma vivax infection in dairy cattle from Costa Rica. *Veterinary Parasitology.* **2009**, *163*, 136-139.
39. Camacho, A. Crece interés por Control Biológico. El Financiero. Tomada de <http://www.elfinancierocr.com> del 28/03/15 a las 12:00, **2009**.
40. Petrou, E.; Pappis, C. Biofuels: A Survey on Pros and Cons. *Energy & Fuels.* **2009**, *23*, 1055–1066.
41. Hoogwijk, M.; Faaij, A.; Van de Broek, R.; Berndes, G.; Gielen, D.; Turkenburg, W. Exploration of the ranges of the global potencial of biomass. *Biomass and Bioenerg.* **2003**, *25*, 119 – 133.
42. Fierro, V.; Klouz, V.; Akdim, O.; Mirodatos, C. Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications. *Catalysis Today.* **2002**, *75*, 141-144.
43. Jia, X.; Furumai, H.; Fang, P. Yields Biomass and Extracellular Polymers in Four Anaerobic Sludges. *Environ. Tech.* **1996**, *17*, 283-291.
44. Dodds, D.; Gross, R. Chemicals from Biomass. *Science.* **2007**, *318*, 1250-1251.
45. Lesmana, S.; Febriana, N.; Soetaredjo, F.; Sunarso, J.; Ismadji, S. Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater. *Biochemical Engineering Journal.* **2009**, *44*, 19-41.
46. Horio, M.; Suri, A.; Asahara, J.; Sagawa, S.; Aida, C. Development of Biomass Charcoal Combustion Heater for Household. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 361-372.
47. Colina, A. *Remoción de arsénico en aguas contaminadas utilizando fibras vegetales funcionalizadas con un polímero poicatiónico como intercambiador iónico*. Tesis para obtener el grado de Licenciatura en Química. Universidad de Costa Rica: Costa Rica, **2015**.

48. Lowell, S.; Lowell, S. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density*. Kluwer Academic Publishers: Estados Unidos, **2004**.
49. Park, J.; Lee, E.; Hwang, N.-M.; Kang, M.; Kim, S. C.; Hwang, Y. Hyeon, T. One-Nanometer-Scale Size-Controlled Synthesis of Monodisperse Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. *Angewandte Chemie*. **2005**, 117(19), 2932-2937.
50. Shevchenko, E. V.; Bodnarchuk, M. I.; Kovalenko, M. V.; Talapin, D. V.; Smith, R. K.; Aloni, S.; Alivisatos, A. P. Gold/Iron Oxide Core/Hollow-Shell Nanoparticles. *Advanced Materials*. **2008**, 20(22), 4323-4329.
51. Laurent, S.; Forge, D.; Port, M.; Roch, A.; Robic, C.; Vander Elst, L.; Muller, R. N. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications. *Chemical Reviews*. **2008**, 108(6), 2064-2110.
52. Clugston, M. J.; Flemming, R. *Advanced chemistry*. Oxford University Press: Estado Unidos, **2000**.
53. Santra, S.; Tapecc, R.; Theodoropoulou, N.; Dobson, J.; Hebard, A.; Tan, W. Synthesis and Characterization of Silica-Coated Iron Oxide Nanoparticles in Microemulsion: The Effect of Nonionic Surfactants. *Langmuir*. **2001**, 17(10), 2900-2906.
54. Rosen, M. J.; Kunjappu, J. T. *Surfactants and interfacial phenomena* (4th ed). N.J: Wiley: Estados Unidos, **2012**.
55. Bandara, J.; Kiwi, J.; Mielczarski, J. *Molecular Mechanism of surface recognition. Azo dyes degradation on Fe, Ti, and Al oxides through metal sulfonate complexes*. *Langmuir*. **1999**, 15(22), 7670-7679.
56. Cortés, H.; Martínez, P.; Alveiro, H. *Fundamentos de Cristalografía*. Elizcom: Colombia, **2006**.
57. Guinier, A. *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. Dover: Estados Unidos, **1994**.
58. Miller, B. G. *Coal energy systems*. Elsevier Academic Press: Estados Unidos, **2005**.
59. Cao, X.; Prozorov, R.; Kolytyn, Y.; Kataby, G.; Felner, I.; & Gedanken, A. Synthesis of pure amorphous Fe₂O₃. *Journal of Materials Research*. **1997**, 12(02), 402-406.
60. Woo, K.; Lee, H. J.; Ahn, J.-P.; Park, Y. S. Sol-Gel Mediated Synthesis of Fe₂O₃ Nanorods. *Advanced Materials*. **2003**, 15(20), 1761-1764.
61. Goldman, A. *Modern ferrite technology* (2nd ed). Springer: Estados Unidos, **2005**.
62. Liu, L.; Zhou, F.; Wang, L.; Qi, X.; Shi, F.; Deng, Y. Low-temperature CO oxidation over supported Pt, Pd catalysts: Particular role of FeO_x support for oxygen supply during reactions. *Journal of catalysis*. **2010**, 274, 1-10.
63. Berne, B. J.; Pecora, R. *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics* (Dover ed). Dover Publications: Estados Unidos, **2000**.
64. Schmitz, K. S. *An introduction to dynamic light scattering by macromolecules*. Academic Press: Estados Unidos, **1990**.

65. Álvarez, M. *Estructuras supramoleculares generadas por derivados de ácidos biliarios y ciclodextrinas*. Universidad de Compostela: España, **2007**.
66. Schmitz, K. *Introduction of Dynamic light Scattering by Macromolecules*. Academic Press: Estados Unidos, **1990**.
67. Garvey, P. R. *Probability methods for cost uncertainty analysis: a systems engineering perspective*. M. Dekker: Estados Unidos, **2000**.
68. Myhra, S.; Rivière, J. C. *Characterization of nanostructures*. Taylor & Francis: Estados Unidos, **2013**.
69. Goldman, A. *Modern ferrite technology* (2nd ed). Springer: Estados Unidos, **2005**.
70. Condon, J. B. *Surface area and porosity determinations by physisorption: measurements and theory*. Elsevier: Holanda, **2006**.
71. Reimer, L.; Kohl, H. *Transmission electron microscopy: physics of image formation* (5th ed). Springer: Estados Unidos, **2008**.
72. Lowell, S.; Lowell, S. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density*. Springer: Estados Unidos, **2006**.
73. Namasivayam, C.; Sangeetha, D. Removal and recovery of vanadium(V) by adsorption onto ZnCl₂ activated carbon: Kinetics and isotherms. *Adsorption*. **2006**, 12(2), 103-117.
74. Sun, Y.; Yue, Q.; Gao, B.; Huang, L.; Xu, X.; Li, Q. Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H₃PO₄ and H₄P₂O₇ activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor. *Chemical Engineering Journal*. **2012**, 181-182, 790–797.
75. Diduszko, R.; Swiatkowski, A.; Trznadel, B. J. On surface of micropores and fractal dimension of activated carbon determined on the basis of adsorption and SAXS investigations. *Carbon*. **2000**, 38(8), 1153–1162.