

**CARBÓN ACTIVADO MEDIANTE ACTIVACIÓN QUÍMICA CON ÁCIDO  
FOSFÓRICO A PARTIR DE LA CASCARILLA DE CACAO PARA LA CAPTURA  
DE CO<sub>2</sub>**

**ACTIVATED CARBON FOR CO<sub>2</sub> CAPTURE THROUGH CHEMICAL  
ACTIVATION OF COCOA HUSK WITH PHOSPHORIC ACID**

**ANGIE PAOLA GUTIERRÉZ LARA  
PAULA ANDREA PERILLA ROJAS**

**UNIVERSIDAD JORGE TADEO LOZANO  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES E INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BOGOTÁ D.C  
2019**

**CARBÓN ACTIVADO MEDIANTE ACTIVACIÓN QUÍMICA CON ÁCIDO  
FOSFÓRICO A PARTIR DE LA CASCARILLA DE CACAO PARA LA CAPTURA  
DE CO<sub>2</sub>**

**ACTIVATED CARBON FOR CO<sub>2</sub> CAPTURE THROUGH CHEMICAL  
ACTIVATION OF COCOA HUSK WITH PHOSPHORIC ACID**

**ANGIE PAOLA GUTIERRÉZ LARA  
PAULA ANDREA PERILLA ROJAS**

**Trabajo de grado para optar por el título de:  
INGENIERA QUÍMICA**

**Bajo la dirección de:  
LAURA CONDE ROSA RIVERA**

**UNIVERSIDAD JORGE TADEO LOZANO  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES E INGENIERIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BOGOTÁ D.C**

**2019**

**NOTA ACEPTACIÓN**

**Bogotá D.C (día, mes, año)**

## **DEDICATORIA**

Este trabajo está dedicado en especial a nuestras familias quienes nos brindaron la oportunidad de estudiar y darnos todo lo necesario para llegar hasta esta instancia de nuestra vida, estando a un paso de comenzar nuestra vida como profesionales y ejercer esta carrera a la que le dimos más de un 100% de entrega. Así mismo, yo Angie Paola Gutiérrez Lara agradezco profundamente a mis papas quienes me brindaron la oportunidad de poder viajar hacia San Luis – Argentina a realizar parte de la caracterización de nuestras muestras, gracias a ellos por alentarme a crecer y a darme la oportunidad de aprender nuevas cosas, sin ellos no hubiese sido posible adquirir esta experiencia tan bonita que quedará en mi toda la vida.

De igual modo, detrás de todo ello están profesores que dejaron en nosotros grandes enseñanzas y dentro de ellos a directora de tesis la Profesora Laura Conde Rivera, quien nos brindó la posibilidad de desarrollar este proyecto en su semillero.

Por último y no menos importante, gracias a nuestros amigos más cercanos que brindaron en algún momento un granito de arena en nuestro proyecto y a alentarnos a dar el todo hasta el final.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecemos a la Universidad Jorge Tadeo Lozano por permitirnos el uso de sus instalaciones para la obtención de los materiales de este proyecto, asimismo, a las instituciones que nos prestaron su ayuda para la caracterización de los materiales carbonosos: la Universidad Nacional de Colombia (Departamento de Geociencias) y el Instituto de física aplicada de la Universidad Nacional de San Luis –Argentina, de igual modo al Profesor Ariel Cadena y al Profesor Karim Sapag quienes nos permitieron trabajar en dichas instituciones.

## CONTENIDO

<b>Lista de tablas</b> .....	7
<b>Lista de figuras</b> .....	8
<b>Glosario</b> .....	9
<b>Resumen</b> .....	10
<b>Abstract</b> .....	11
<b>1. Introducción</b> .....	12
<b>2. Metodología</b> .....	15
<b>2.1 Diseño experimental</b> .....	15
<b>2.2 Síntesis de carbón activado</b> .....	16
<b>2.3 Caracterización fisicoquímica del carbón activado</b> .....	16
<b>2.4 Caracterización textural</b> .....	19
<b>3. Resultados y discusión</b> .....	20
<b>3.1 Índice de yodo</b> .....	20
<b>3.2 Análisis próximo y rendimiento</b> .....	21
<b>3.3 Análisis último</b> .....	22
<b>3.4 Espectroscopía infrarroja por transformada de fourier (FTIR)</b> .....	23
<b>3.5 Área de superficie bet y distribuciones de tamaño de poro (TDP)</b> .....	25
<b>3.7 Adsorción de dióxido de carbono CO<sub>2</sub> a 35°C</b> .....	28
<b>4. Conclusiones</b> .....	30
<b>5. Recomendaciones</b> .....	31
<b>Bibliografía</b> .....	32

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1. Condiciones de obtención de carbón activado con ácido fosfórico mediante el uso de residuos lignocelulósicos.....</b>	<b>14</b>
<b>Tabla 2. Diseño Fracción de 3 niveles <math>3^{3-1}</math> efectos de 3 factores en 7 corridas .....</b>	<b>16</b>
<b>Tabla 3. Índice de yodo de los carbones activados obtenidos a 400 - 600°C.</b>	<b>20</b>
<b>Tabla 4. Análisis próximo y rendimiento de los carbones activados.....</b>	<b>21</b>
<b>Tabla 5. Análisis último de los carbones activados .....</b>	<b>23</b>
<b>Tabla 6. Análisis textural de los carbones activados mediante activación química .....</b>	<b>26</b>
<b>Tabla 7. Adsorción de dióxido de carbono mediante carbón activado a partir de diferentes residuos lignocelulósicos.....</b>	<b>29</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1. Los 10 países principales a nivel mundial en producción de cacao (FAO, 2018).</b> .....	13
<b>Figura 2. Regresión índice de yodo</b> .....	17
<b>Figura 3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de carbones activados.</b> .....	24
<b>Figura 4. Isotermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> a 77 K de los carbones activados mediante ácido fosfórico.</b> .....	25
<b>Figura 5. Distribución de tamaño de poro de los carbones activados.</b> <b>a) Distribución de 0 a 8,0 nm. b) Distribución de 0 a 2,0 nm.</b> .....	27
<b>Figura 6. Adsorción de CO<sub>2</sub> de los carbones activados de 35°C</b> .....	28

## GLOSARIO

**Activación química:** Es un método basado en la impregnación y carbonización del material precursor con diferentes sustancias químicas.

**Adsorción:** Proceso en el cual un sólido o un líquido retiene en su superficie gases o líquidos.

**Agente activante:** Se define como aquel compuesto químico que descompone las diferentes moléculas presentes en los materiales precursores en los que se forman enlaces estructurados que permiten el desarrollo de poros en el material.

**Área superficial:** Es definida como el área de la superficie de los carbones activados por unidad de masa ( $m^2/g$ ).

**Cascarilla de cacao:** Residuo obtenido de los granos de cacao después del proceso de tostado que se realiza en la industria chocolatera.

**Caracterización:** Evaluación de propiedades físicas, químicas y estructurales de los materiales.

**Carbón activado:** Material poroso con capacidad de retener gases o líquidos en su superficie.

**Carbonización:** Proceso a altas temperaturas en el cual se aumenta el contenido de carbono en el material precursor.

**Desorción:** Proceso en el cual un gas se libera de un sólido cuando este alcanza una determinada temperatura.

**Distribución de tamaño de poro:** Se define como el área, volumen y radio de los poros de la superficie de los carbones activados.

**Material lignocelulósico:** Se conoce como todos aquellos materiales que tienen como composición química hemicelulosa, celulosa y lignina.

**Material precursor:** Se define como cualquier material precursor rico en carbono que se utiliza como material de partida para la obtención de carbones activados.

**Microporos:** Nombre que recibe aquel tipo de tamaño de poro que es igual o inferior a 2 nm.

## RESUMEN

La liberación de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, para satisfacer necesidades energéticas en aplicaciones fijas y móviles, genera gran preocupación debido al impacto que éste ocasiona, ya que es el componente mayoritario de los gases de efecto invernadero, que contribuyen al incremento del calentamiento global y el cambio climático; por lo tanto, se requiere estudiar metodologías para disminuir su impacto. Ante esta problemática se sugiere el desarrollo de un material carbonoso con alta área superficial en que predominen los microporos, mediante la activación química con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> de la cascarilla de cacao, residuo agroindustrial que no ha sido estudiada como precursor de carbones activados para esta aplicación. Para desarrollar este material se utilizó un diseño factorial 3<sup>3-1</sup> empleando como variables la relación agente activante a precursor (1:1, 1:1,75 y 1:2,5), la concentración de agente activante en la impregnación (25, 55 y 85%p/v) y la temperatura de carbonización (400 y 600°C); la variable de respuesta fue el índice de yodo, a partir del cual se eligieron las mejores muestras para realizar análisis textural mediante isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K y adsorción de CO<sub>2</sub> de 1 a 10 bar a 35°C; además, los materiales fueron caracterizados mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis elemental y análisis próximo. La mayor adsorción de CO<sub>2</sub> a 10 bar fue de 4,9 mmol/g, con la muestra obtenida con relación agente a precursor 1:1, concentración de agente activante de 85%p/v y temperatura de carbonización de 600°C, esta muestra presentó el mayor contenido de microporos (0,22 cm<sup>3</sup>/g) y una superficie específica elevada (960 m<sup>2</sup>/g), indicando que a la temperatura de carbonización de 600 °C, la concentración de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en la impregnación, es la variable que más influye en propiciar microporosidad en los carbones activados y en favorecer su capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>.

## ABSTRACT

The release of CO<sub>2</sub> into the atmosphere, to satisfy energy needs in fixed and mobile applications, generates great concern due to its impact, since it is the major component of greenhouse gases, which contribute to the increase of global warming and climate change; therefore, it is necessary to study methodologies to reduce their impact. Then, the development of a carbonaceous material with high surface area and high micropore volume, through chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> of cocoa husk, an agroindustry residue that has not been studied as precursor of activated carbons for this application, is suggested to face this problem. To develop this material a 3<sup>3</sup>-<sup>1</sup> factorial experiment design was used, taking as variables the activating reagent to precursor ratio (1: 1, 1: 1.75 and 1: 2.5), the activating reagent concentration in the impregnation (25, 55 and 85% p / v) and the carbonization temperature (400 and 600 ° C); the best samples according to iodine index were chosen to perform textural analysis by N<sub>2</sub> adsorption isotherms at 77 K and CO<sub>2</sub> adsorption from 1 to 10 bar at 35 ° C; moreover, the materials were characterized by infrared spectroscopy, Fourier transform (FTIR), elemental analysis and proximate analysis. The highest CO<sub>2</sub> adsorption at 10 bar was 4.9 mmol/g, with the sample obtained at reagent-to-precursor ratio 1:1, activating reagent concentration of 85% w/v and carbonization temperature of 600 °C; this sample showed the highest micropore volume (0.22 cm<sup>3</sup>/g) and a high specific surface area (960 m<sup>2</sup>/g), indicating that at carbonization temperature of 600 °C, the concentration of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> is the most important variable to achieve high microporosity of the activated carbons and consequently high CO<sub>2</sub> adsorption capacity.

## 1. INTRODUCCIÓN

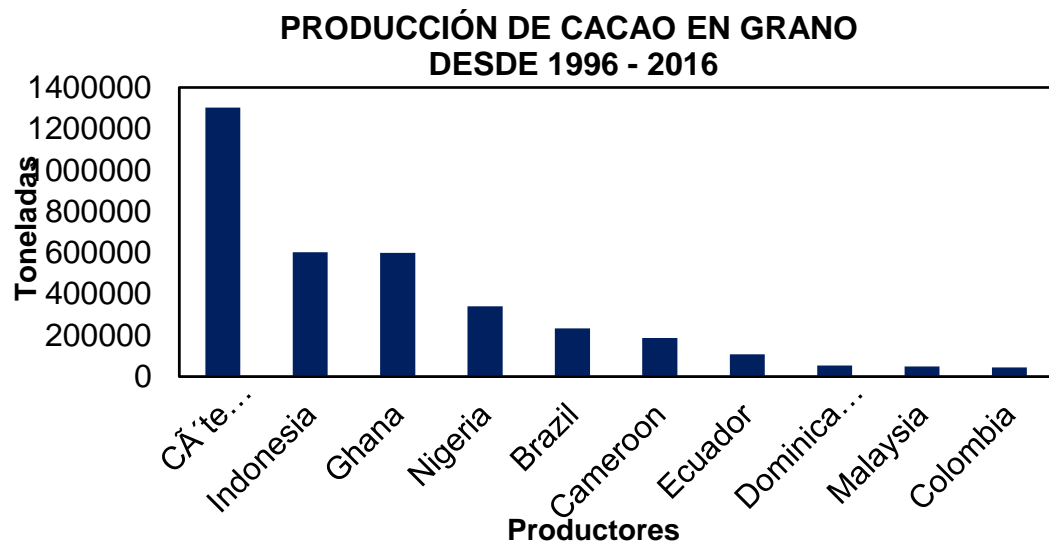
El calentamiento global y el cambio climático son problemáticas ambientales que generan gran preocupación a nivel mundial; estas alteraciones se atribuyen principalmente a las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas con las actividades antropogénicas (Wickramaratne & Jaroniec, 2013), entre éstos gases, el de mayor abundancia es el CO<sub>2</sub>; así, se ha reportado un cambio en el contenido de CO<sub>2</sub> en la atmósfera, pasando de 280 ppmv en la era preindustrial a 390 ppmv aproximadamente en la época actual (Samanta, Zhao, Shimizu, Sarkar, & Gupta, 2012). Por lo tanto, se han realizado grandes esfuerzos de investigación con el fin de desarrollar materiales adecuados para su captura.

En la actualidad, numerosos materiales de carbono, incluidos los carbones activados (Hao, Li, Qian, & Lu, 2010), compuestos de metal-carbono MOFs, carbones derivados de residuos biológicos (Plaza, Pevida, Arenillas, Rubiera, & Pis, 2007; Wang et al., 2012), y carbones dopados con nitrógeno (Xing et al., 2012; Yang, Yuan, & Tsang, 2012) se han investigado para capturar CO<sub>2</sub>.

Para este fin, los carbones activados se convierten en los materiales más atractivos dado a ventajas como lo es su alto contenido de carbono, bajo contenido de materiales minerales y el uso de biomasa lignocelulósica residual como precursor para su obtención (Pelaez & Teutli-Leon, 2012). La economía del proceso está influenciada principalmente por la selección de materias primas fácilmente disponibles y de bajo costo. Los ejemplos más comunes de materias primas son madera, cáscara de coco, semillas de frutas y granos de frutos secos (Girgis, Yunis, & Soliman, 2002).

El énfasis de estas investigaciones está orientado al desarrollo de carbones microporosos, de superficie específica elevada y/o la incorporación de grupos que contienen nitrógeno en los carbones. Sin embargo, recientes estudios experimentales y modelados por sistemas computacionales (Hu, Radosz, Cychoz, & Thommes, 2011) han demostrado que los carbones activados con microporos finos son necesarios para maximizar la capacidad de adsorción de CO<sub>2</sub>. Presser, McDonough, Yeon, & Gogotsi, (2011) estudiaron la captura de CO<sub>2</sub> en los carbones microporosos en relación con el tamaño de los poros, concluyendo que los materiales con microporos menores a 1 nm son responsables de una alta adsorción de CO<sub>2</sub> a 1 bar.

Un material precursor disponible en el país y cuyas características indican que puede ser adecuado para la obtención de carbones activados es la cascarilla de cacao. Desde el año 2012 hasta el 2016 Colombia presentó una producción anual promedio de 49420 toneladas de granos de cacao seco, ocupando la décima posición como productor a nivel mundial con 165844 hectáreas cultivadas como se aprecia en la **Figura 1** y siendo los países africanos los que ocupan la primera posición de producción a nivel mundial con un 66,7% (FAO,2018). En el procesamiento industrial del cacao, para la producción de chocolate, se genera la cascarilla de cacao, subproducto cuya producción asciende aproximadamente al 12% del peso de grano seco (Plaza-Recobert, Trautwein, Pérez-Cadenas, & Alcañiz-Monge, 2017), lo que corresponde a una producción anual cercana a 7264 toneladas de este residuo; éste es utilizado como combustible para las calderas de las mismas industrias chocolateras, también se utiliza en la elaboración de alimentos concentrados para animales (Azizah, Nik Ruslawati, & Swee Tee, 1999), relleno orgánico para fertilizantes o como fuente para la producción de fibra dietaria (Redgwell, Trovato, & Curti, 2003).



**Figura 1. Los 10 países principales a nivel mundial en producción de cacao (FAO, 2018).**

La obtención de carbones activados consiste en crear y ampliar el diámetro de los poros, ya sea por medio de activación física o química; sin embargo, en el caso del uso de los precursores lignocelulósicos, se prefiere la activación química, debido a su mayor rendimiento (Guo & Lua, 2003). La activación química consiste en dos etapas principales, la primera es la impregnación y la segunda es la carbonización. En la impregnación se pueden utilizar distintos agentes tales como  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,

HNO<sub>3</sub>, NaOH, KOH y ZnCl<sub>2</sub> (Hu, Srinivasan, & Ni, 2001; Mohamed, Mohammadi, & Darzi, 2010), que deshidratan el material formando estructuras de enlace cruzado que se relacionan con el desarrollo de la porosidad (Donald, Ohtsuka, & Xu, 2011); en la carbonización se produce la descomposición térmica de la materia prima, eliminando así compuestos volátiles incrementando la proporción de carbono fijo, con una estructura microporosa (Adebayo, Hashim, Abdan, Hanafi, & Mollazade, 2016).

En los últimos 20 años, la activación de materiales lignocelulósicos con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se ha convertido en un método a escala industrial, dada su facilidad de recuperación (Hernández-Montoya, García-Servin, & Bueno-López, 2012) que lo hace amigable con el ambiente y rentable al reducir costos en el proceso de activación. La distribución del tamaño de los poros y el área superficial se determinan por la relación entre la masa del agente químico y la materia prima. Asimismo, el tiempo de activación, la temperatura de carbonización y la velocidad de calentamiento son variables importantes para obtener carbones activados con características texturales y estructurales específicas (Mohamed, Mohammadi, & Darzi, 2010).

**Tabla 1. Condiciones de obtención de carbón activado con ácido fosfórico mediante el uso de residuos lignocelulósicos.**

Material Precursor	Condiciones de activación		Condiciones de carbonización	Propiedad Textural	Referencia
	Relación agente/sólido	Concentración agente %p/p	Temperatura °C	S. Bet [m <sup>2</sup> /g]	
Cáscara de Coco	p/v	29	450	727	(Rios, Silva, Torres, Azevedo, & Cavalcante Jr, 2009)
	1:2	36		844	
		44		767	
		53		693	
Madera	p/v	50	475	1513 1910	(Zuo, Yang, Liu, & Cai, 2009)
	1:5				
	2:5				
Madera	p/p	50	600	1290	(Budinova et al., 2006)
	1,5				

De esta manera, se tiene en cuenta que las propiedades químicas y físicas de los carbones activados obtenidas por activación química con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se ven afectadas por las condiciones experimentales de preparación tales como concentración de ácido, relación de impregnación y temperatura de carbonización (Zuo, Yang, Liu, & Cai, 2009), estas variables influyen en el desarrollo de los poros en especial en el tamaño, afectando el área superficial resultante ya que se puede obtener poros muy

pequeños en áreas superficiales grandes (Diao, Walawender, & Fan, 2002; Gratuito, Panyathanmaporn, Chumnanklang, Sirinuntawittaya, & Dutta, 2008) .El  $H_3PO_4$  se comporta como una plantilla cuyo volumen ocupado en el interior del precursor, es coincidente con el volumen de microporo del carbón activado obtenido (Hernández-Montoya, García-Servin, & Bueno-López, 2012; Zuo, Yang, Liu, & Cai, 2009). Se han reportado datos de obtención de carbón activado a partir de diferentes materiales lignocelulósicos por medio de activación química con ácido fosfórico como se muestra en la **Tabla 1**.

En el estudio realizado por Pereira et al., (2014) se comparan carbones activados obtenidos con cascarilla de cacao y siriguela, usando como agentes activantes  $H_3PO_4$  y  $ZnCl_2$ ; de este estudio se concluyó que empleando una relación de  $H_3PO_4$ /cascarilla de cacao 1:1, temperatura de carbonización de  $500^\circ C$  y concentración de  $H_3PO_4$  de 85% se obtiene carbón activado de alta calidad; sin embargo, este estudio no profundiza el efecto de las variables del proceso de obtención: relación agente: precursor, concentración del agente y temperatura de carbonización, sobre las características de los carbones activados que se pueden obtener a partir de cascarilla de cacao, además no se encontraron reportes en los que se estudie la aplicación de los carbones activados derivados de cascarilla de cacao en la captura de  $CO_2$ .

Teniendo en cuenta lo anterior, el presente trabajo evalúa el efecto de la relación entre agente:precursor, concentración del agente activante y temperatura de carbonización sobre las características texturales de carbones activados obtenidos mediante activación química con  $H_3PO_4$  de cascarilla de cacao, y el desempeño de los mejores materiales en la captura de  $CO_2$ .

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 DISEÑO EXPERIMENTAL

Se realizó un diseño experimental en statgraphics de fracción de 3 niveles  $3^{3-1}$  el cual estudia los efectos de la concentración, la relación entre agente activante y material precursor y la temperatura de carbonización, este diseño experimental determinó el número de carbonizaciones que se llevaron a cabo, variando cada una de las condiciones de estudio, como se observa en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

Tabla 2. Diseño Fracción de 3 niveles  $3^{3-1}$  efectos de 3 factores en 7 corridas

DISEÑO EXPERIMENTAL		
Concentración [%p/p]	Relación precursor/ $H_3PO_4$	Temperatura °C
85	1,75	400
55	2,5	400
25	2,5	600
85	1	600
85	1,75	400
25	2,5	600
85	1	600

## 2.2 SÍNTESIS DE CARBÓN ACTIVADO

Material precursor: *cascarilla de cacao*. Teniendo en cuenta que la cascarilla de cacao es un residuo de la industria chocolatera, éste fue donado por la Compañía Nacional de Chocolates (Colombia) se lavó con agua destilada hasta obtener un color claro en el lixiviado. Se procedió a secar el material precursor en un horno a 60°C hasta obtener peso constante. Posteriormente se molió en un molino de palas y se clasificó el tamaño de partícula hasta obtener aproximadamente 100 g de material precursor con un tamaño de 1 mm.

Se impregnaron 25 g de cascarilla de cacao previamente tratada con  $H_3PO_4$  usando relaciones de agente activante y material precursor de 1:1,1.75:1 y 2.5:1 (p/p), y concentraciones de ácido de 25, 55 y 85 (% p/p) como se muestra en la Tabla 2. El proceso de activación consistió en el contacto directo entre el agente activante y la cascarilla de cacao a una temperatura de 80°C durante 2 horas. Una vez finalizada la etapa de activación se procedió a carbonizar la mezcla obtenida entre el material precursor y el agente en un reactor tubular de vidrio, con un flujo de nitrógeno de 40mL/min, desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de estudio (400 y 600 °C), se usó una rampa de calentamiento de 10°C, y se dejó la muestra a la condición final por 2 h. Al finalizar la carbonización se dejó enfriar la muestra en el horno en atmósfera de nitrógeno. Finalmente, se lavó la muestra con agua destilada hasta obtener una conductividad cercana a la del agua y un pH constante (Patnukao & Pavasant, 2008).

## 2.3 CARACTERIAZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DEL CARBÓN ACTIVADO

**Índice de Yodo:** La determinación del índice de yodo se realizó mediante el método volumétrico de tiosulfato de sodio siguiendo la norma ASTM D 4607-94, la cual se describe a continuación: se pesaron tres cantidades entre 0,8 y 1,5 g para cada una de las muestras, previamente tamizadas a un tamaño de partícula mayor a 150  $\mu$ m, se colocaron en Erlenmeyers de 250 mL y se agregaron 10 mL de HCl al 5% en peso, se llevó a ebullición durante 30s con el fin de eliminar excesos de azufre que pudiera intervenir en el ensayo, se dejó enfriar a temperatura ambiente. Luego, se procedió a agregar 100 mL de solución de yodo 0,1 N en cada uno de los recipientes, se agitó vigorosamente y se filtró rápidamente, se tomaron 50 mL del filtrado obtenido y se procedió a valorar la solución con tiosulfato de sodio al 0,1N hasta observar un cambio en la coloración. El volumen de tiosulfato de sodio utilizado se registró.

A partir del volumen de tiosulfato de sodio (S) utilizado, mediante la ecuación – se calculó la concentración del filtrado residual (C), siendo  $N_1$  la concentración del tiosulfato y F el volumen de yodo filtrado. Utilizando una escala logarítmica se graficó X/M (cantidad de yodo absorbido por gramo de carbono mg/g) y C para cada una de las masas de carbones determinadas, se realizó una regresión por mínimos cuadrados y finalmente se determinó el índice de yodo que se definió como el valor de X/M obtenido a un valor de C igual a 0,02 N.

$$C = \frac{(N_1 * S)}{F}$$

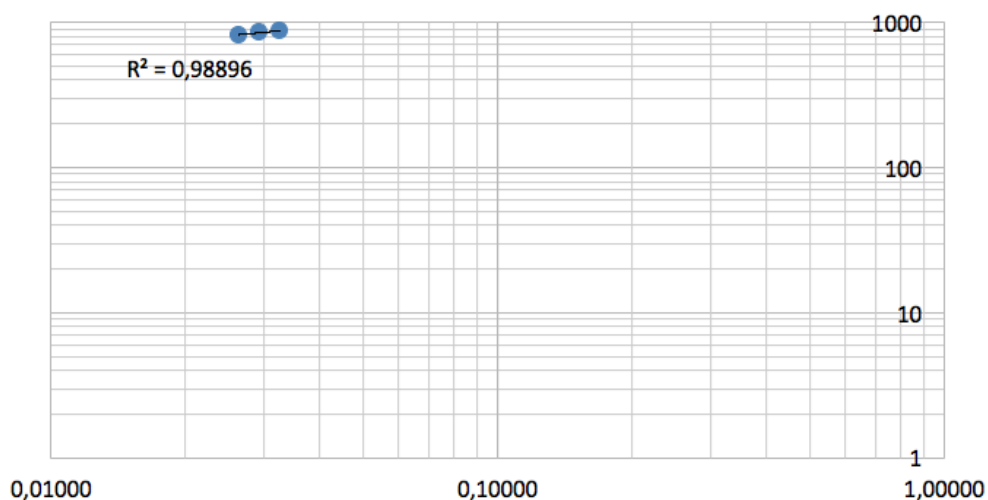


Figura 2. Regresión índice de yodo

La determinación del índice de yodo en los materiales carbonosos se utilizó como el punto de referencia para las siguientes caracterizaciones, ya que a partir de los resultados obtenidos con este método se eligieron las muestras de mayor índice de yodo para realizar las demás caracterizaciones.

**Análisis Próximo y rendimiento:** Mediante la determinación de análisis próximo haciendo uso de las normas de ensayo ASTM D 2016-74, D 1102-84, E 897-82, se determinó el porcentaje de humedad, cenizas y materia volátil. El contenido de carbono fijo se calculó mediante la diferencia de la suma de los porcentajes anteriores respecto a 100.

Inicialmente se colocó 1 g de carbón activado en una cápsula con tapa dentro de un horno precalentado a 145°C hasta alcanzar peso constante, de manera que, se eliminara la totalidad de agua presente en el carbón activado. Posterior a ello, para la determinación de materia volátil en un crisol con tapa previamente tratado, se colocó la muestra resultante de la determinación de humedad durante 7 minutos en una mufla a 950°C, seguido de ello se enfrió a temperatura ambiente para calcular la cantidad de materia des volatilizada presente en el material carbonoso. En consecuencia, para la determinación de cenizas, se realizó este proceso durante 12 h en una mufla a 650°C hasta llegar a peso constante del crisol, de modo que, se eliminaran en su totalidad aquellos compuestos inorgánicos que quedaban presentes en el carbón activado. Finalmente, para la determinación de carbono fijo, se realizó la diferencia de la suma de los resultados de los ensayos anteriormente mencionados respecto a 100. En el **Anexo A** se evidencia de manera detallada el procedimiento de cada uno de los ensayos del análisis próximo.

El **rendimiento** del material carbonoso obtenido se realizó mediante la siguiente expresión (Alcañiz-Monge, 2017), en la que se utiliza la masa final del carbón activado luego de la carbonización:

$$\% \text{ rendimiento} = \frac{\text{masa del producto}}{\text{masa del material impregnado}} \times 100$$

**Análisis último:** El análisis último del carbón activado se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido en el equipo analítico JXA-8230 SuperProbe Electron Probe Microanalyzer (EPMA), que cuenta con una microsonda de energía dispersa (EDS) que opera a un voltaje de aceleración de 10 keV, permitiendo realizar un análisis cuantitativo superficial del contenido de elementos como carbono, nitrógeno, oxígeno, y otros; la composición que se reporta surge de promediar el resultado de los datos tomados a en 5 puntos distintos de la superficie, tomados cada uno por duplicado.

**Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR):** El análisis de grupos funcionales de la cascarilla de cacao y los materiales carbonosos obtenidos se realizó mediante la interpretación de espectros infrarrojos con transformada de Fourier (FTIR) obtenidos en un espectrómetro Agilent CARY 630 FTIR con accesorio de diamante (ATR), este utiliza un cristal de diamante tipo IIA con un dispositivo de prensado para muestras en polvo y sólidas. El diamante de reflexión tiene una superficie de muestreo de 1 mm de diámetro con un área activa de 200 mm proporcionando una profundidad de penetración de aproximadamente  $2\mu\text{m}$ , haciendo barridos ( $1,1\mu\text{m}$  a  $4000\text{cm}^{-1}$ ) en un rango de número de onda de entre  $4000 - 650\text{ cm}^{-1}$ .

## 2.4 CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

**Isotermas de adsorción y desorción de  $\text{N}_2$ :** Las propiedades texturales de los carbones activados se determinaron mediante isotermas de adsorción - desorción de  $\text{N}_2$  a 77K en el sortómetro Micromeritics (ASAP 2050). Los datos obtenidos de la adsorción de  $\text{N}_2$  permiten determinar la superficie específica (SBET) aplicando los métodos de Brunauer, Emmert Y Teller (Rouquerol, 2014) usando un rango de presiones relativas de 0,17 y 0,35, el volumen total de poros usando la regla de Gurvich a una presión relativa de 0,985; se calculó el volumen total de poros ( $V_{\text{Tp}}$ ) y volumen de microporo ( $V_{\mu\text{m}}$ ), posteriormente con la diferencia de los volúmenes anteriores se determina el volumen de mesoporos ( $V_{\text{mp}}$ ). La superficie externa se determinó usando el método  $\alpha\text{S}$ -plot (Rouquerol, 2014); las distribuciones de tamaño de poro se calcularon usando el modelo QSDFT (Quenched Solid State Functional Theory), mediante el kernel “ $\text{N}_2$  at 77K on carbon (slit/cylindr. pores, adsorption branch)” (Neimark, Lin, Ravikovitch, & Thommes, 2009).

**Captura de  $\text{CO}_2$  a  $35^\circ\text{C}$ :** A partir de los resultados de la caracterización textural, se eligieron las muestras con mayor contenido de microporos, para determinar las isotermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $35^\circ\text{C}$  en el intervalo de presión entre 1 y 10bar, en un analizador de adsorción volumétrico ASAP 2020. Antes de las mediciones de adsorción, cada muestra se desgasificó al vacío durante al menos 2 horas a  $200^\circ\text{C}$ .

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 ÍNDICE DE YODO

La evaluación del índice de yodo en carbones activados se describe como una técnica empleada para determinar la capacidad adsorción de estos materiales, mediante la cantidad de yodo adsorbido por gramo de muestra (Saka, 2012), relacionado con la porosidad y superficie específica del material, de manera que, a mayor valor del índice de yodo, se espera que tenga a su vez un mayor potencial para la captura de CO<sub>2</sub>.

En la **Tabla 3** se muestran los resultados obtenidos en este ensayo para cada una de las muestras obtenidas. Los valores más altos de índice de yodo se encuentran en un rango entre 694 mg/g y 767mg/g, estos carbones activados poseen un porcentaje alto de adsorción de yodo que indica, de forma indirecta, altas áreas superficiales y estructuras mayoritarias entre micro y mesoporosas (Ceyhan, Şahin, Saka, & Yalçın, 2013).

**Tabla 3. Índice de yodo de los carbones activados obtenidos a 400 - 600°C.**

Muestra	Índice de yodo (mg. g <sup>-1</sup> )
C-400-1.75-85	516
C-400-1.75-85	648
C-400-2.5-55	518
C-600-1-85	767
C-600-1.75-25	718
C-600-2.5-25	755

Comparando los resultados mostrados en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se aprecia que a condiciones de temperatura de 600°C los carbones activados obtenidos poseen mayor capacidad de adsorción, de manera que, una temperatura alta de carbonización aumenta la liberación de material volátil (Loredó-Cancino et al., 2013) presente en el precursor, ocasionando una mejora de las propiedades texturales lo que sugiere un aumento en el área superficial. Por el contrario, los carbones activados carbonizados a una temperatura de 400°C presentan un bajo índice de yodo, con valores por debajo de 650 mg/g, lo que indica

que no se realiza una deshidratación completa del material precursor, ocasionando la formación de alquitranes y otros líquidos que pueden obstruir los poros de los carbones activados (Loredo-Cancino et al., 2013) e impiden la formación de una estructura porosa mayoritaria en el material. Es por ello, que en este trabajo los carbones activados a los que se evalúan las demás características fisicoquímicas son los obtenidos a una temperatura de 600°C dado a su alta capacidad de adsorción de yodo.

### 3.2 ANÁLISIS PRÓXIMO Y RENDIMIENTO

Las propiedades físicas y el rendimiento de los diferentes carbones activados obtenidos mediante activación química con ácido fosfórico se resumen en la **Tabla 4** el valor alto de humedad 11,11% se obtuvo en el carbón activado a una relación de impregnación intermedia, este contenido de humedad se debe a las condiciones ambientales en las que se almacenan los carbones activados dado a que son sólidos con superficies porosas estos tienden a adsorber humedad del aire (Mojica-Sánchez et al., 2012) así mismo, los carbonizados presentan un bajo contenido de material inorgánico ya que los porcentajes de ceniza obtenidos son bajos (inferiores al 7%), lo anterior justifica los altos contenidos de carbono fijo obtenidos considerando que para todos los carbonizados se obtienen porcentajes mayores al

Muestra	Humedad [%]	Materia Volátil [%]	Cenizas [%]	Carbono Fijo [%]	Rendimiento [%]	Referencia
C-600-2,5-25	6,44	10,94	6,21	76,4	39,33	Este trabajo
C-600-1,75-25	11,11	8,84	6,58	73,47	41,68	Este trabajo
C-600-1-85	1,55	18,56	6,68	73,21	44,69	Este trabajo
Magnolia 500-5-30	9,5	56,3	2,84	27,36	50	(Mi, Chen, Xin, & Yu, 2015)
Semillas de Eucalipto 500 - 2-30	11,13	13,16	3,6	72,1	-	(Mojica et al., 2012)
Madera 600-1-85	2,3	17,8	2,63	77,27	25,16	(Yorgun & Yildiz, 2015)
Fibra de Kenaf 500-1-85	5,6	77,3	6,9	11	-	(Shamsuddin, et al., 2016)

70%. Con respecto a los porcentajes de material volátil se observan que estos son inferiores al 20%, estos valores indican altas liberaciones de gases en la activación y carbonización de las muestras generando altos valores de rendimiento de producto obtenido (Shamsuddin et al., 2016).

**Tabla 4. Análisis próximo y rendimiento de los carbones activados**

Los resultados de análisis próximo de carbones activados obtenidos partir de materiales lignocelulósicos diferentes a la cascarilla de cacao y activados con ácido fosfórico se encuentran registrados en la **Tabla 4**, realizando una comparación se observa que aquellos materiales precursores en los cuales se utilizó la misma temperatura de carbonización (600°C) presentan porcentajes similares de carbono fijo a diferencia de aquellos obtenidos a temperaturas más bajas en los que se observa una disminución de este valor y un aumento en la cantidad de material volátil presente en los carbonizados, estas diferencias se deben a las condiciones de activación como la concentración, temperatura y relación entre material precursor y agente activante con las que se obtienen los carbones activados. Con respecto al contenido de cenizas se percibe que la activación química con ácido fosfórico genera bajos contenidos de cenizas en el producto final.

Como se indican en los resultados, a medida que aumenta la relación de ácido fosfórico con respecto a la cascarilla, el rendimiento de obtención de carbón activado disminuye; este comportamiento indica que el exceso de ácido fosfórico promueve la gasificación del material precursor, aumentando la pérdida de peso total del carbón activado obtenido. El mismo resultado también fue observado por otros investigadores (Yakout & Sharaf El-Deen, 2016; Jagtoyen & Derbyshire, 1998).

### 3.3 ANÁLISIS ÚLTIMO

El análisis último de los carbones activados fue obtenido mediante EDS, de modo que, el porcentaje de la composición en masa presentado en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** representa la cantidad del elemento presente en la superficie del material poroso. El contenido de carbono de las muestras se encuentra en un rango entre 82% y 89% en masa; al compararlo con el reportado por Tejada, Almanza, Villabona, Colpas, & Granados (2017) para la cascarilla de cacao (50,35%), se evidencia que las condiciones de activación proporcionan un aumento del contenido de carbono en el material aproximadamente del 76%; también se encuentra que el contenido de carbono aumentó al incrementar la relación de ácido fosfórico a material precursor, alcanzando un valor máximo de 88,99 % en la muestra obtenida a relación de 2,5, que a su vez fue la muestra de menor rendimiento, indicando que la activación conduce a la liberación de moléculas con una proporción importante de heteroátomos, lo que hace que se concentre carbono en el material.

Los obtuvieron a condiciones máximas de temperatura, relación precursor/agente y condiciones mínimas de concentración de agente activante ( $H_3PO_4$ ), en estas mismas se observan concentraciones altas para fósforo y bajas para oxígeno, a diferencia de aquellos que se realizaron a altas temperaturas y concentraciones de agente activante y una relación precursor/agente baja presentan mayor cantidad de oxígeno y menores cantidades de carbono y fósforo.

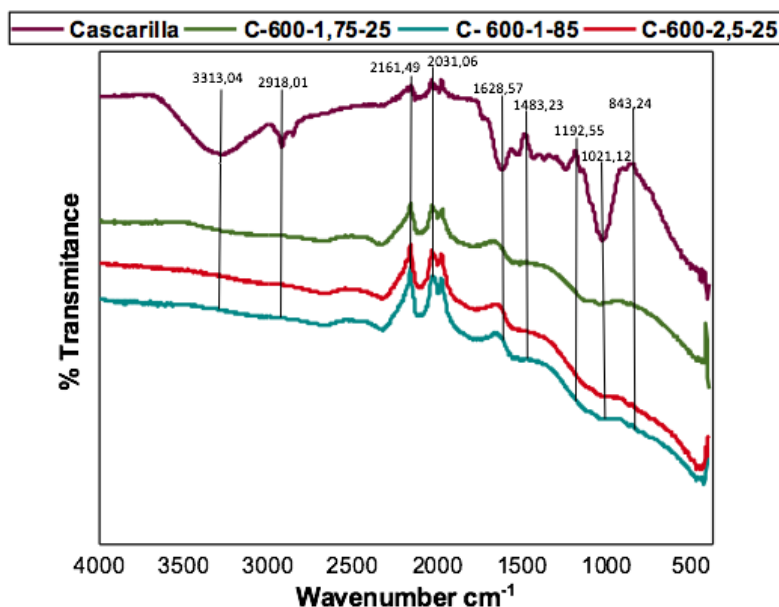
Comparando con otros materiales precursores como la cascara de coco se observan que se obtienen porcentajes de carbono entre el 63 - 93,24% y oxígeno entre el 13,11 - 35,7% en masa (Islam, Ahmed, Khanday, Asif, & Hameed, 2017; Hidayua & Mudaa, 2016; Yuea, Xiab, LiweiWanga, LinlinWang, & JieYangaXinHua, 2018), los resultados obtenidos realizando el análisis elemental en cada uno de los carbones activados realizados a partir de cascarrilla de cacao se encuentran en el rango registrado por diferentes autores considerando la similitud en la composición lignocelulósica entre los dos materiales precursores y los métodos de síntesis con agentes de activación química diferentes como NaOH,  $ZnCl_2$ ,  $K_2CO_3$ , temperatura de activación, concentración del agente activante y relación agente:precursor (Islam, Ahmed, Khanday, Asif, & Hameed, 2017; Hidayua & Mudaa, 2016; Yue et al., 2018).

**Tabla 5. Análisis último de los carbones activados**

Muestra	C [%]	O [%]	P [%]	Referencia
C-600-2,5-25	88,99	9,29	1,66	Este trabajo
C-600-1,75-25	87,45	9,91	2,41	Este trabajo
C-600-1-85	82,74	17,02	0,71	Este trabajo
Cáscara de coco 600°C-3- $K_2CO_3$	91,35	-	-	(Yue et al., 2018)
Cáscara de coco 550°C-1- $ZnCl_2$ -60	77	19,76	-	(Hidayu & Muda, 2016)
Madera de Abedul 600°C-5-50	86,33	8,5	2,2	(Budinova et al., 2006)
Madera de Paulownia 600°C-1-60	70,83	25,76	-	(Yorgun & Yildiz, 2015)

### 3.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Para la identificación de los grupos funcionales expuestos en la superficie del material precursor y los carbones activados obtenidos mediante diferentes condiciones de síntesis, se muestran los espectros en la **Figura 3**. El espectro obtenido para la cascarilla de cacao presenta una banda de absorción en  $3313\text{ cm}^{-1}$  debidas a estiramientos en enlaces O-H (Boonamnuayvitaya, Sae-ung, & Tanthapanichakoon, 2005), también se observa la presencia de grupos alifáticos con picos máximos en  $2161\text{ cm}^{-1}$  y  $2031\text{ cm}^{-1}$  (Ahmad, Mohd, Wan, Azmier, & Radzi, 2012), vibraciones de estiramientos de grupos metilo que son atribuidos a  $2918\text{ cm}^{-1}$ . En este material se evidenciaron bandas de absorción en un rango de  $1628\text{ cm}^{-1}$  a  $1192\text{ cm}^{-1}$  se asigna para estiramientos de grupos carbonilo de enlaces C-O en ácidos, alcoholes, fenoles, éteres y esterés. El pico que se presenta en  $843\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a estiramientos de grupos C-H (Socrates, 2006; Daniel et al., 2017).



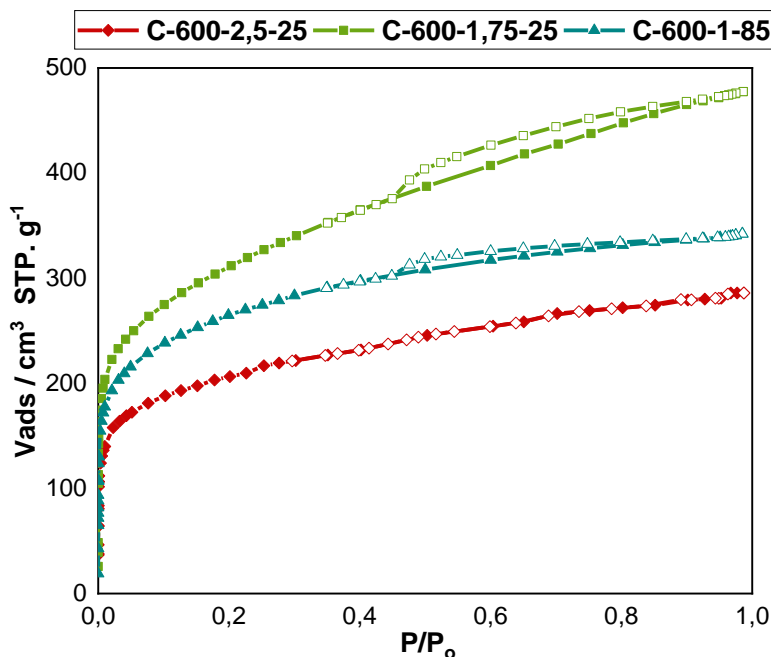
**Figura 3. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de carbones activados.**

Las principales diferencias entre los resultados de FTIR del material precursor y los carbones activados obtenidos son la disminución de las bandas de absorción pertenecientes a los grupos C-O de éteres, hidroxilo OH y carboxilo. La formación de hombros leves de bandas anchas de absorción en un rango entre  $1300\text{ cm}^{-1}$  y  $900\text{ cm}^{-1}$  indica la presencia de grupos fosfato: P=O, O-C con enlace de hidrógeno -C de aromáticos y P=OOH, estos compuestos son característicos de carbones activados con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . La modificación en los carbonizados se debe a las diferentes condiciones de activación a la que fue sometido el material precursor

teniendo en cuenta que los tratamientos involucran altas temperaturas que alteran la funcionalidad de la superficie de los carbones (Budinova et al., 2006).

### 3.5 ÁREA DE SUPERFICIE BET Y DISTRIBUCIONES DE TAMAÑO DE PORO (TDP)

En la **Figura 4** se presentan los resultados de las isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  a 77K de los carbones activados obtenidos mediante activación química con ácido fosfórico. Como se puede observar, es notorio que todos los carbones activados tienen tanto micro como mesoporos en su estructura, puesto que las isothermas de adsorción presentan un aumento significativo del volumen adsorbido a presiones relativas bajas, así mismo, dos de ellas exhiben un bucle de histéresis, siendo más notorio en las muestras obtenidas a condiciones bajas e intermedias en la relación entre el agente activante y el precursor respecto a las condiciones de impregnación.



**Figura 4.** Isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$  a 77 K de los carbones activados mediante ácido fosfórico.

Como se describe en la **Figura 4**, los carbones activados con tratamiento térmico a 600°C proporcionan isothermas tipo I y II con histéresis tipo H4 según la clasificación de la IUPAC (Matthias Thommes et al., 2015); el volumen de microporos supera los 0,18  $cm^3/g$  en todas las muestras como se indica en la **Tabla 6**, siendo mayor la

muestra obtenida a relación de impregnación baja empleando la mayor concentración de ácido fosfórico (C-600-1-85), de manera que, estas condiciones de tratamiento conducen a un alto contenido de microporos y un contenido intermedio de mesoporos entre las muestras obtenidas a un tratamiento térmico de 600 °C.

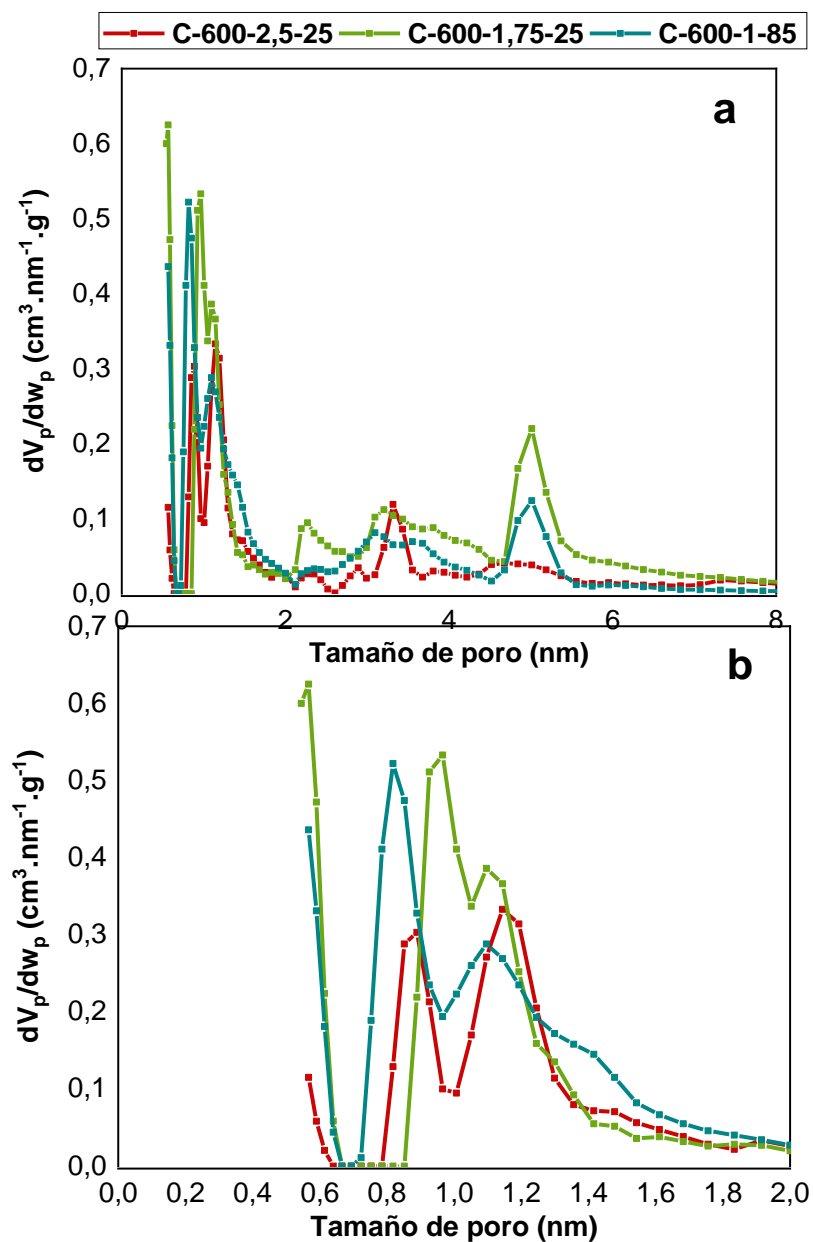
**Tabla 6. Análisis textural de los carbones activados mediante activación química**

Muestra	Parámetros Texturales					
	S <sub>BET</sub>	S <sub>ext</sub>	S <sub>μP</sub>	V <sub>μP</sub>	V <sub>TP</sub>	V <sub>mP</sub>
	[m <sup>2</sup> /g]			[cm <sup>3</sup> /g]		
<b>C-600-2.5-25</b>	760	326	434	0,18	0,44	0,26
<b>C-600-1.75-25</b>	1120	646	474	<b>0,20</b>	0,74	0,54
<b>C-600-1-85</b>	960	445	515	<b>0,22</b>	0,53	0,31

De esta forma, como indican los resultados del análisis textural presentados en la **Tabla 6**, la relación de impregnación entre el agente activante y precursor es la variable más significativa para la obtención mayoritaria de microporos en los carbones activados; si bien se puede notar, a medida que aumenta esta relación la microporosidad disminuye. Este efecto se ha presentado en diferentes estudios en la obtención de carbón activado con ácido fosfórico. Según el estudio de (Yakout & Sharaf El-Deen (2016) a medida que aumenta la cantidad de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> utilizado, aumenta el volumen ocupado por él y por varios polifosfatos, lo que da como resultado un mayor volumen de poro y un tamaño de poro mayor disminuyendo así la presencia de microporos. Asimismo, de acuerdo con el estudio de Patnukao & Pavasant (2008), evalúan como variable de síntesis para la obtención de carbones activados a partir de semillas de eucalipto la relación entre el agente activante a precursor, una temperatura de carbonización de 500°C y concentración del agente activante (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) al 85% p/v. En este estudio se presenta que al aumentar esta relación de impregnación desde 1:0,3 hasta 1:1 disminuye la cantidad de microporos aumentando los mesoporos en los carbones activados, sin embargo, hay un aumento representativo de la superficie específica, por lo tanto, para la evaluación de estos materiales en la captura de CO<sub>2</sub> es más significativa la generación de gran cantidad de microporos en su estructura que un aumento de superficie específica, sin embargo, si el área superficial es muy baja disminuye la obtención de poros en la estructura del material carbonoso y con ello la pérdida de microporos en este.

De este modo, dada a la aplicación de estos materiales en la captura de CO<sub>2</sub> y en consecuencia al análisis textural previamente analizado, se presenta en la **Figura 5** la distribución de tamaño de poro obtenida mediante el método QSDFT, la cual permite analizar la heterogeneidad textural del material carbonoso que está relacionada con las propiedades cinéticas y de equilibrio de los carbones activados

(Prahas, Kartika, Indraswati, & Ismadji, 2008). Como se muestra en la **Figura 5** se observa que los carbones activados (C-600-1-85 y C-600-1,75-2,5) presentan una tendencia hacia la presencia de ultramicroporos ya que las curvas de distribución de poro indican la presencia de poros inferiores a 0,6 nm. Asimismo, se aprecia que estos carbones activados no presentan una homogeneidad en el tamaño de poro ya que muestran un tamaño de poro en el rango de 0,5 y 8,0 nm

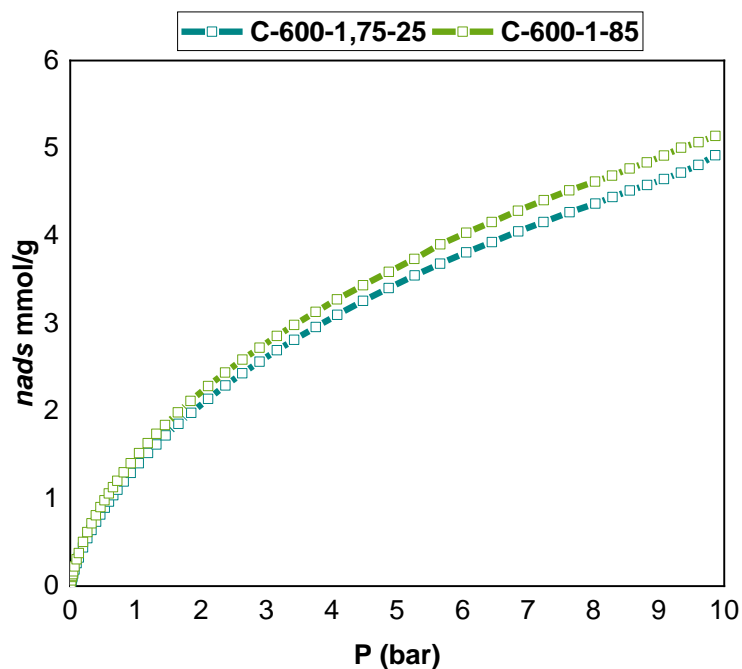


**Figura 5.** Distribución de tamaño de poro de los carbones activados. a) Distribución de 0 a 8,0 nm. b) Distribución de 0 a 2,0 nm.

Como se puede apreciar en la **Figura 5 (a)** se observa que las muestras C-600-1,75-25 y C-600-1-85 presentan un pico máximo a 5,0 nm en la región de mesoporos y en la **Figura 5 (b)** se observa que estas muestras presentan un pico máximo a 1,0 y 0,8 nm respectivamente en la región de los microporos y en 0,5 nm aproximadamente en la región de los ultramicroporos concluyendo así que las condiciones de síntesis de estos carbones activados conducen a la obtención mayoritaria de poros en su estructura en comparación con la muestra C-600-2,5-25, en donde la cantidad del volumen total de poros de este 0,44 cm<sup>3</sup>/g , es el menor de todos los carbones activados obtenidos. Por lo tanto, si hay un exceso de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en el proceso de activación esto provocará la obstrucción de los poros en el material sólido impidiendo el desarrollo de porosidad del carbón activado.

### 3.7 ADSORCIÓN DE DIÓXIDO DE CARBONO CO<sub>2</sub> A 35°C

Como se observa en la **Figura 6**, la adsorción de CO<sub>2</sub> se evaluó en un rango de presión de 1 a 10 bar, donde al aumentar las condiciones de impregnación entre el agente y el precursor desde 1 hasta 1,75 la cantidad de microporos permite la adsorción del gas siendo representativa respecto a materiales lignocelulósicos sintetizados reportados en la literatura mediante distintos agentes activantes como se reporta en el estudio de González-García (2018).



**Figura 6. Adsorción de CO<sub>2</sub> de los carbones activados de 35°C**

Como se puede observar en la **Figura 6** a presión de 1,0 bar la adsorción de CO<sub>2</sub> de las muestras C-600-1-85 y C-600-1,75-25 no representa una diferencia notoria en su capacidad de adsorción, sin embargo, a medida que hay un aumento en la presión se denota un aumento en la adsorción de CO<sub>2</sub> especialmente en la muestra C-600-1-85 que presenta mayor cantidad de microporos en su estructura así como mayor proporción de poros con diámetro cercano a 0,6 nm como se aprecia en la **Figura 5**, indicando que en el caso de los materiales obtenidos, la presencia de porot de este tamaño, favorece la adsorción de CO<sub>2</sub>.

**Tabla 7. Adsorción de dióxido de carbono mediante carbón activado a partir de diferentes residuos lignocelulósicos.**

Muestra	Precursor	Agente activante	0°C	25°C	35°C	Referencia
			mmol CO <sub>2</sub> ads/g			
C-600-1,75-25	Cascarilla cacao	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-	-	1,4	Este trabajo Este trabajo (Vargas, Giraldo, Erto, & Moreno-Piraján, 2013)
C-600-1-85	Cascarilla cacao	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	-	-	1,5	
C-500-1-48	Palma africana	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,7	-	-	(Haoran Wei et al., 2012)
C-600-3	Bamboo	KOH	-	4,5	-	(Deng et al., 2015)
C-500-1	Cáscara de maní	KOH	-	4,0	-	(González-García, 2018)
C-500-1-95	Cáscara de arroz	ZnCl <sub>2</sub>	-	-	1,3	

De acuerdo con la revisión bibliográfica previa en la elaboración de este proyecto y en el estudio realizado por González-García (2018), no se encuentran numerosos estudios donde se reporte el uso de ácido fosfórico como agente activante para la obtención de carbón activado para la aplicación de adsorción de CO<sub>2</sub>. En la **Tabla 7** se resumen diferentes resultados reportados en la literatura de materiales lignocelulósicos sintetizados mediante activación química donde se reporta la cantidad de gas adsorbido a 1 bar de presión. Comparando los resultados de la **Tabla 7**, se puede observar que al disminuir la temperatura de adsorción CO<sub>2</sub> aumenta la cantidad de gas adsorbido, permitiendo que este ocupe continuamente los poros estrechos del carbón activado sin que halla volatilidad del gas y disminuya la cantidad de gas adsorbido. Como se muestra en el caso de la cascarilla de arroz,

material que fue sintetizado con  $ZnCl_2$  tiene una cantidad adsorbida de  $CO_2$  a presión de 1 bar similar al material sintetizado en este trabajo, diferente a la cáscara de maní que fue activada mediante KOH donde aunque la temperatura de adsorción es diferente presenta un elevado número de mmoles de  $CO_2$  adsorbido en comparación a los otros, sin embargo, no se descarta que al disminuir la temperatura de adsorción el material sintetizado en este trabajo mejor su capacidad de adsorción.

#### 4. CONCLUSIONES

La mayor capacidad e adsorción de  $CO_2$  fue de 1,5 mmol  $CO_2$  /g, a 10 bar, con el material obtenido con relación agente activante:precursor de 1:1, concentración de agente de 85% p/v y temperatura de carbonización de 600°C; este material fue a su vez el que presentó el mayor contenido de microporos (0,22  $cm^3/g$ ) entre los materiales obtenidos, un área superficial elevada de 960  $m^2/g$ , la menor cantidad de humedad y contenido de carbono fijo de acuerdo con el análisis próximo, así como el mayor contenido de oxígeno, el menor contenido de carbono y de fósforo establecidos mediante el análisis último.

De igual modo, se evidenció que en cuanto mayor sea la cantidad de microporos en la estructura del material carbonoso, aunque su superficie específica no sea tan elevada, la adsorción de  $CO_2$  es significativa. De acuerdo con la distribución de tamaño de poro, se estableció que a mayor contenido de microporos, en especial los ultramicroporos con diámetro cercano a 0,6 nm, mayor es la cantidad de gas adsorbido.

Respecto a la funcionalidad de la superficie de los carbones activados obtenidos se observa que las condiciones de activación generan disminución en la cantidad de grupos carbonilo, hidroxilo, metilo y alifáticos presentes inicialmente en el material precursor, así como también un aumento de los grupos fosfato, característico de activaciones químicas con  $H_3PO_4$ .

## 5. RECOMENDACIONES

Como se ha demostrado mediante este trabajo, la cascarilla de cacao es un material residual lignocelulósico que aún no ha sido estudiado a profundidad para la obtención de carbones activados con óptimas propiedades texturales como lo son una superficie específica elevada y la presencia mayoritaria de microporos especialmente ultramicroporos en su estructura para la adsorción de gases como el dióxido de carbono  $\text{CO}_2$ . De igual modo, como se describe en la literatura, el KOH es el agente activante más utilizado para propiciar la microporosidad necesaria para dicha aplicación, por lo tanto, el uso de ácido fosfórico también es una variable poco estudiada.

En consecuencia, con los resultados obtenidos para mejorar la capacidad de adsorción de los carbones activados, se recomienda explorar temperaturas de carbonización inferiores a la reportadas en este estudio, empleando ácido fosfórico como agente activante, para establecer si se puede proponer un proceso más económico pero que permita incrementar la microporosidad de las muestras; se sugiere también estudiar la activación de cascarilla de cacao con KOH.

Respecto al análisis de índice de yodo, es recomendable ampliar el análisis de las muestras utilizando valores de masa más distantes entre sí, con el fin de obtener resultados de adsorción de yodo con diferencias significativas que permitan determinar con mayor exactitud esta magnitud.

Por otro lado, se aconseja que luego de la carbonización el lavado se realice con una base muy diluida alternando el lavado con agua destilada, de modo que se pueda aumentar la velocidad del lavado y disminuir la pérdida de masa.

Finalmente, para el estudio de la microporosidad de los carbones activados es necesario realizar las isotermas de adsorción con  $\text{CO}_2$ , ya que al ser una molécula más pequeña que la del  $\text{N}_2$  permitirá el estudio de tamaño de poros inferiores a 0,6 nm.

## BIBLIOGRAFÍA

- Adebayo, S. E., Hashim, N., Abdan, K., Hanafi, M., & Mollazade, K. (2016). Prediction of quality attributes and ripeness classification of bananas using optical properties. *Scientia Horticulturae*, 212, 171-182. doi:10.1016/j.scienta.2016.09.045.
- Ahmad, F., Ahmad, M. A., Daud, Wan Mohd Ashri Wan, & Radzi, R. (2012). Cocoa (theobroma cacao) shell-based activated carbon by CO<sub>2</sub> activation in removing of cationic dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies. *Chemical Engineering Research and Design*, 90(10), 1480-1490. doi:10.1016/j.cherd.2012.01.017.
- Azizah, A. H., Nik Ruslawati, N. M., & Swee Tee, T. (1999). Extraction and characterization of antioxidant from cocoa by-products. *Food Chemistry*, 64(2), 199-202. doi:10.1016/S0308-8146(98)00121-6.
- Boonamnuayvitaya, V., Sae-ung, S., & Tanthapanichakoon, W. (2005). Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde. *Separation and Purification Technology*, 42(2), 159-168. doi:10.1016/j.seppur.2004.07.007.
- Budinova, T., Savova, D., Petrov, N., Razvigorova, M., Minkova, V., Ciliz, N., . . . Ekinci, E. (2003). *Mercury adsorption by different modifications of furfural adsorbent* doi:10.1021/ie020707p.
- Ceyhan, A. A., Şahin, Ö, Saka, C., & Yalçın, A. (2013). A novel thermal process for activated carbon production from the vetch biomass with air at low temperature by two-stage procedure. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 170-175. doi:10.1016/j.jaap.2013.08.007.
- De Luna, Mark Daniel G, Murniati, Budianta, W., Rivera, K. K. P., & Arazo, R. O. (2017). Removal of sodium diclofenac from aqueous solution by adsorbents

derived from cocoa pod husks. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(2), 1465-1474. doi:10.1016/j.jece.2017.02.018.

- Deng, S., Hu, B., Chen, T., Wang, B., Huang, J., Wang, Y., & Yu, G. (2015). Activated carbons prepared from peanut shell and sunflower seed shell for high CO<sub>2</sub> adsorption. *Adsorption*, 21(1), 125-133. doi:10.1007/s10450-015-9655-y.
- Diao, Y., Walawender, W. P., & Fan, L. T. (2002). Activated carbons prepared from phosphoric acid activation of grain sorghum. *Bioresource Technology*, 81(1), 45-52. doi:10.1016/S0960-8524(01)00100-6.
- Donald, J., Ohtsuka, Y., & Xu, C. (. (2011). Effects of activation agents and intrinsic minerals on pore development in activated carbons derived from a canadian peat. *Materials Letters*, 65(4), 744-747. doi:10.1016/j.matlet.2010.11.049.
- FAO. (2018). Food and agriculture organization of the united nations&nbsp; Retrieved from <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC/visualize>.
- González-García, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1393-1414. doi:10.1016/j.rser.2017.04.117.
- Guo, J., & Lua, A. C. (2003). *Surface functional groups on oil-palm-shell adsorbents prepared by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and KOH activation and their effects on adsorptive capacity* doi:10.1205/026387603765444537.
- Hao, G., Li, W., Qian, D., & Lu, A. (2010). *Rapid synthesis of nitrogen-doped porous carbon monolith for CO<sub>2</sub> capture*. Germany: doi:10.1002/adma.200903765.
- Haoran Wei, Shubo Deng, Bingyin Hu, Zhenhe Chen, Bin Wang, Jun Huang, & Gang Yu. (2012). *Granular bamboo-derived activated carbon for high CO<sub>2</sub> adsorption: The dominant role of narrow micropores*. Weinheim: Wiley Subscription Services, Inc. doi:10.1002/cssc.201200570.
- Hernández-Montoya, V., García-Servin, J., & Bueno-López, J. I. (2012). *Thermal treatments and activation procedures used in the preparation of activated carbons* InTech.
- Hidayu, A. R., & Muda, N. (2016). Preparation and characterization of impregnated activated carbon from palm kernel shell and coconut shell for CO<sub>2</sub> capture. *Procedia Engineering*, 148, 106-113. doi:10.1016/j.proeng.2016.06.463.

- Hu, X., Radosz, M., Cychosz, K. A., & Thommes, M. (2011). *CO<sub>2</sub>-filling capacity and selectivity of carbon nanopores: Synthesis, texture, and pore-size distribution from quenched-solid density functional theory (QSDFT)*. United States: doi:10.1021/es200782s.
- Hu, Z., Srinivasan, M. P., & Ni, Y. (2001). Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons. *Carbon*, 39(6), 877-886. doi:10.1016/S0008-6223(00)00198-6.
- Islam, M. A., Ahmed, M. J., Khanday, W. A., Asif, M., & Hameed, B. H. (2017). Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption. *Journal of Environmental Management*, 203(Pt 1), 237-244. doi:10.1016/j.jenvman.2017.07.029.
- Jagtoyen, M., & Derbyshire, F. (1998). *Activated carbons from yellow poplar and white oak by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation*doi:10.1016/S0008-6223(98)00082-7.
- Loredo-Cancino, M., Soto-Regalado, E., Cerino-Córdova, F. J., García-Reyes, R. B., García-León, A. M., & Garza-González, M. T. (2013). Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization. *Journal of Environmental Management*, 125, 117-125. doi:10.1016/j.jenvman.2013.03.028.
- Matthias Thommes, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol, & Kenneth S.W. Sing. (2015). Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9), 1051-1069. doi:10.1515/pac-2014-1117.
- Mohamed, A. R., Mohammadi, M., & Darzi, G. N. (2010). Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(6), 1591-1599. doi:10.1016/j.rser.2010.01.024.
- Mojica-Sánchez, L., Ramirez-Gomez, W., Rincón-Silva, N., Blanco-Martínez, D., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. (2012). Síntesis de carbón activado proveniente de semillas de eucalipto por activación física y química. *Afinidad. Revista De Química Teórica Y Aplicada*, Retrieved from [https://www.openaire.eu/search/publication?articleId=od\\_613::a987752068b6b187169819819dd5516a](https://www.openaire.eu/search/publication?articleId=od_613::a987752068b6b187169819819dd5516a)
- Patnukao, P., & Pavasant, P. (2008). Activated carbon from eucalyptus camaldulensis dehn bark using phosphoric acid activation. *Bioresource Technology*, 99(17), 8540-8543. doi:10.1016/j.biortech.2006.10.049.

- Peláez-Cid, A. A., & Teutli-León, M. M. M. (2012). *Lignocellulosic precursors used in the elaboration of activated carbon*InTech.
- Pereira, R. G., Veloso, C. M., da Silva, N. M., de Sousa, L. F., Bonomo, R. C. F., de Souza, A. O., . . . Fontan, Rafael da Costa Ilhéu. (2014). Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and ZnCl<sub>2</sub> as activating agents for BSA and  $\alpha$ -lactalbumin adsorption. *Fuel Processing Technology*, 126, 476-486. doi:10.1016/j.fuproc.2014.06.001.
- Plaza, M. G., Pevida, C., Arenillas, A., Rubiera, F., & Pis, J. J. (2007). CO<sub>2</sub> capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. *Fuel*, 86(14), 2204-2212. doi:10.1016/j.fuel.2007.06.001.
- Plaza-Recobert, M., Trautwein, G., Pérez-Cadenas, M., & Alcañiz-Monge, J. (2017). Preparation of binderless activated carbon monoliths from cocoa bean husk. *Microporous and Mesoporous Materials*, 243, 28-38. doi:10.1016/j.micromeso.2017.02.015.
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2008). *Activated carbon from jackfruit peel waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization* doi:10.1016/j.cej.2007.08.032.
- Presser, V., McDonough, J., Yeon, S., & Gogotsi, Y. (2011). *Effect of pore size on carbon dioxide sorption by carbide derived carbon* doi:10.1039/c1ee01176f.
- Rashwan, W. E., & Girgis, B. S. (2004). Adsorption capacities of activated carbons derived from rice straw and water hyacinth in the removal of organic pollutants from water. *Adsorption Science & Technology*, 22(3), 181-194. doi:10.1260/0263617041503471.
- Redgwell, R. J., Trovato, V., & Curti, D. (2003). Cocoa bean carbohydrates: Roasting-induced changes and polymer interactions. *Food Chemistry*, 80(4), 511-516. doi:10.1016/S0308-8146(02)00320-5.
- Rios, R., Silva, F., Torres, A., Azevedo, D., & Cavalcante Jr, C. (2009). Adsorption of methane in activated carbons obtained from coconut shells using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation. *Adsorption*, 15(3), 271-277. doi:10.1007/s10450-009-9174-9.
- Rouquerol, F. (2014). *Adsorption by powders and porous solids* (2. ed. ed.). Amsterdam [u.a.]: Elsevier, Academic Press.
- Saka, C. (2012). BET, TG–DTG, FT-IR, SEM, iodine number analysis and preparation of activated carbon from acorn shell by chemical activation with

- ZnCl<sub>2</sub>. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 95, 21-24. doi:10.1016/j.jaap.2011.12.020.
- Samanta, A., Zhao, A., Shimizu, G. K. H., Sarkar, P., & Gupta, R. (2012). Post-combustion CO<sub>2</sub> capture using solid sorbents: A review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(4), 1438-1463. doi:10.1021/ie200686q.
- Shamsuddin, M. S., Yusoff, N. R. N., & Sulaiman, M. A. (2016). Synthesis and characterization of activated carbon produced from kenaf core fiber using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *Procedia Chemistry*, 19, 558-565. doi:10.1016/j.proche.2016.03.053.
- Socrates, G. (2006). *Infrared and raman characteristic group frequencies* (3. ed., reprinted as paperback ed.). Chichester [u.a.]: Wiley.
- Tejada, C. N., Almanza, D., Villabona, A., Colpas, F., & Granados, C. (2017). Caracterización de carbón activado sintetizado a baja temperatura a partir de cáscara de cacao (theobroma cacao) para la adsorción de amoxicilina. *Ingeniería Y Competitividad*, 19(2) doi:10.25100/iyc.v19i2.5292.
- Tie Mi, Liang Chen, Shan-zhi Xin, & Xin-ming Yu. (2015). Activated carbon from the chinese herbal medicine waste by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation. *Journal of Nanomaterials*, 2015 doi:10.1155/2015/910467.
- Vargas, D., Giraldo, L., Erto, A., & Moreno-Piraján, J. (2013). Chemical modification of activated carbon monoliths for CO<sub>2</sub> adsorption. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 114(3), 1039-1047. doi:10.1007/s10973-013-3086-3
- Wang, J., Heerwig, A., Lohe, M. R., Oschatz, M., Borchardt, L., & Kaskel, S. (2012). Fungi-based porous carbons for CO<sub>2</sub> adsorption and separation. *Journal of Materials Chemistry*, 22(28), 13911. doi:10.1039/c2jm32139d.
- Wickramaratne, N. P., & Jaroniec, M. (2013). *Importance of small micropores in CO<sub>2</sub> capture by phenolic resin-based activated carbon spheres* doi:10.1039/c2ta00388k.
- Xing, W., Liu, C., Zhou, Z., Zhang, L., Zhou, J., Zhuo, S., . . . Qiao, S. Z. (2012). Superior CO<sub>2</sub> uptake of N-doped activated carbon through hydrogen-bonding interaction Electronic supplementary information (ESI) available. see DOI: 10.1039/c2ee21653a.5(6), 7323-7327. doi:10.1039/c2ee21653a.
- Yakout, S. M., & Sharaf El-Deen, G. (2016). Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(S2), S1162. doi:10.1016/j.arabjc.2011.12.002.

- Yang, H., Yuan, Y., & Tsang, S. C. E. (2012). Nitrogen-enriched carbonaceous materials with hierarchical micro-mesopore structures for efficient CO<sub>2</sub> capture. *Chemical Engineering Journal*, 185-186, 374-379. doi:10.1016/j.cej.2012.01.083.
- Yorgun, S., & Yıldız, D. (2015). *Preparation and characterization of activated carbons from paulownia wood by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>* doi:10.1016/j.jtice.2015.02.032.
- Yue, L., Xia, Q., Wang, L., Wang, L., DaCosta, H., Yang, J., & Hu, X. (2018). CO<sub>2</sub> adsorption at nitrogen-doped carbons prepared by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation of urea-modified coconut shell. *Journal of Colloid and Interface Science*, 511, 259-267. doi:10.1016/j.jcis.2017.09.040.
- Zuo, S., Yang, J., Liu, J., & Cai, X. (2009). Significance of the carbonization of volatile pyrolytic products on the properties of activated carbons from phosphoric acid activation of lignocellulosic material. *Fuel Processing Technology*, 90(7), 994-1001. doi:10.1016/j.fuproc.2009.04.003.