

UNIVERSIDAD DE PINAR DEL RÍO
“Hermanos Saiz Montes de Oca”
FACULTAD DE AGRONOMÍA Y FORESTAL
DEPARTAMENTO DE PRODUCCIÓN FORESTAL



ESTUDIO DE LAS POSIBILIDADES DE APROVECHAMIENTO DEL SERRÍN DE *Pinus caribaea* Morelet var. *caribaea* EN LA OBTENCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS.

TESIS PRESENTADA EN OPCIÓN AL GRADO CIENTÍFICO DE
DOCTOR EN CIENCIAS FORESTALES.

Francisco Márquez Montesino

PINAR DEL RÍO

1999

UNIVERSIDAD DE PINAR DEL RÍO
“Hermanos Saiz Montes de Oca”
FACULTAD DE AGRONOMÍA Y FORESTAL
DEPARTAMENTO DE PRODUCCIÓN FORESTAL

ESTUDIO DE LAS POSIBILIDADES DE APROVECHAMIENTO DEL SERRÍN DE *Pinus caribaea* Morelet var. *caribaea* EN LA OBTENCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS.

TESIS PRESENTADA EN OPCIÓN AL GRADO CIENTÍFICO DE DOCTOR EN
CIENCIAS FORESTALES.

Autor

Francisco Márquez Montesino

Tutores

Dra. Marlena Castellanos Castro

Investigadora Titular

Dr. Tomás Cordero Alcántara

Profesor Titular

Consultante: Dr. Juan José Rodríguez Jiménez. Catedrático de la Universidad
Autónoma de Madrid

PINAR DEL RÍO

1999

Los resultados que se exponen en la presente Tesis se han alcanzado como consecuencia del trabajo realizado por el autor y respaldado por la Universidad de Pinar del Río.

Lic. Francisco Márquez Montesino

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos:

A la Universidad de Pinar del Río de cuyas autoridades recibí siempre el mayor apoyo y comprensión.

A mis padres, esposa e hijos, que por tanto tiempo han soportado mis ausencias y han asumido mis obligaciones.

Al Dr. catedrático Juan José Rodríguez Jiménez, Jefe del proyecto a través del que se realizaron la mayor parte de estos experimentos, nutriéndome de su amplia experiencia y conocimientos.

A mis tutores Dra. Marlena Castellanos Castro, Investigadora Titular del CITMA (Nivel Central) y Dr. Tomás Cordero Alcántara, Profesor Titular de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga, España, quienes fueron estímulo y guía perenne en esta larga y difícil tarea.

Al Dr. José Rodríguez Mirasol, profesor titular de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga, España, por su gran apoyo y valiosa ayuda.

A la Universidad Internacional de Andalucía por haberme concedido el Proyecto que me permitió concluir este trabajo.

Al Dr. José A. Díaz Duque, por su apoyo constante.

A Elías, Padrón, María Antonia y demás compañeros de la Red de Energía.

Al ICIDCA y su subdirector Amaury Alvarez; a Alejandro, Aramis y al grupo de carbón activado del CIPIMM; a Carlos de las Pozas, Miguel Autié y al grupo de Zeolitas del CNIC y al Centro de Investigaciones del Petróleo, por su oportuna ayuda.

Al Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Málaga y en especial, al Profesor Dr. Pedro J. Martínez de la Cuesta, Catedrático de Ingeniería Química y Director del Departamento.

A la Dra. Eloisa González Serrano, por su importante ayuda.

A mis compañeros del Departamento de Química por su colaboración.

DEDICATORIA

Dedico esta Tesis
A mi esposa, padres e hijos.

SÍNTESIS

El presente trabajo de tesis comprende un estudio acerca de las posibilidades de aprovechamiento del serrín de ***Pinus caribaea*** Morelet ***var. caribaea***, para la obtención de carbones activados.

La materia prima original, se sometió a un proceso de pirólisis a temperatura de 900 °C, obteniéndose las curvas TG (Análisis Termicogravimétrico) y TGD (Análisis Termicogravimétrico Diferencial) que permitió seleccionar la temperatura óptima de carbonización de 700 °C.

Se hizo un estudio experimental del poder calórico de la biomasa y los carbonizados como parte de la caracterización del material previo para la activación y se obtuvo una expresión matemática que permite el cálculo del poder calórico a partir de los valores de materia volátil y carbono fijo.

En un horno tubular, se llevó a cabo la carbonización del material de partida en atmósfera inerte de N₂. Los carbonizados fueron obtenidos a la temperatura de 700 °C y dos horas de tiempo de residencia.

A la biomasa y carbonizados obtenidos, se les hizo el estudio del análisis inmediato y elemental correspondiente.

Se estudió la reactividad isotérmica del carbonizado obtenido de serrín de ***Pinus caribaea*** Morelet ***var. caribaea***, y a modo de comparación, del ***Pinus tropicalis*** Morelet y ***Eucalyptus saligna*** Smith, con CO₂ y vapor de agua.

En el mismo horno utilizado para la carbonización, se efectuó la activación de los carbonizados, obteniéndose dos series de carbones activados con cada agente activante, a diferentes temperaturas de activación y pérdida por combustión. Finalmente se obtuvieron las micrografías por barrido electrónico, comparándose los resultados obtenidos para los carbones activados con CO₂ y vapor de agua.

Se hizo un análisis estratégico interno y el análisis del entorno para la producción de carbón activado por vía física y se aplicó la matriz DAFO.

INDICE

	Pág.
INTRODUCCIÓN.	1
1-REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.	6
1.1-La actividad forestal en la provincia de Pinar del Río.	6
1.1.1-La Industria Forestal en Pinar del Río.	6
1.1.2-Aprovechamiento termoquímico de la madera y sus residuos en Cuba.	6
1.2-Propiedades quimicofísicas de la madera.	7
1.3-Descomposición térmica de la madera.	8
1.3.1-Procesos termoquímicos.	9
1.4-Gasificación del carbón con CO ₂ y vapor de agua	12
1.5-El carbón activado.	17
1.5.1-Características generales y estructura.	17
1.5.2-Demanda y producción mundial de carbón activado.	18
1.5.3-Aplicaciones del carbón activado.	21
1.5.4-Preparación de los carbones activados.	21
1.5.5-Teoría de la adsorción.	23
1.5.6-Characterización de carbones activados.	
1.5.7-Análisis estratégico para la obtención de carbón. activado por activación física.	31
2- MATERIALES Y MÉTODOS.	34
2.1-Análisis de la composición química (determinación de lignina, celulosa y hemicelulosa.	35
2.2-Estudio termicogravimétrico de la pirólisis.	36
2.3-Carbonización a escala de laboratorio.	38
2.4-Carbonización en horno parva.	39
2.5-Análisis inmediato.	40
2.6-Determinación del poder calórico.	42
2.7-Ensayo termicogravimétrico de la gasificación de carbonizados con CO ₂ y vapor de agua.	43

2.8-Ensayos de activación en horno horizontal de laboratorio.	44
2.9-Ensayos de caracterización.	46
2.9.1-Caracterización quimicofísica del serrín y los carbonizados.	46
2.9.2-Estructura porosa del serrín, carbonizados y carbones activados.	46
2.10-Análisis estratégico.	48
3-RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	50
3.1-Preparación y caracterización de la materia prima.	50
3.1.1-Preparación de la materia prima.	50
3.1.2-Caracterización de la materia prima.	50
3.2-Estudio termicogravimétrico de la pirólisis.	53
3.3-Carbonización a escala de laboratorio.	54
3.4-Determinación del poder calórico.	58
3.5-Estudio de la gasificación y reactividad de los carbonizados.	63
3.5.1-Gasificación y reactividad con CO ₂ .	63
3.5.2-Gasificación y reactividad con vapor de agua.	65
3.6-Carbones activados.	68
3.6.1-Estructura porosa de los carbones activados obtenidos.	70
3.6.2-Caracterización de los carbones activados con CO ₂ : Series PcD750 y PcD875.	71
3.6.3-Caracterización de la estructura porosa de los carbones activados con vapor de agua: Series PcV725 y PcV875.	80
3.6.4-Análisis estratégico para la obtención de carbones activados.	93
CONCLUSIONES	94
RECOMENDACIONES	95
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

El aprovechamiento de la madera como fuente de energía data de tiempos prehistóricos donde el hombre aprendió a controlar el fuego para usarlo como calefacción y modo de preparación de alimentos. El uso de la madera, residuos forestales o vegetales, en general, como fuente de riqueza, productos químicos, otros, es mucho más reciente (ej., obtención de azúcares, celulosa y sus derivados, cauchos, esencias, entre otros).

En la actualidad, la utilización de la madera y sus residuos como fuente de energía, dada la escasez de combustibles fósiles y las necesidades crecientes de energía de la civilización actual así como los problemas medioambientales ocasionados por el uso abusivo de los mismos junto al carácter renovable de la madera, han situado a ésta y en concreto a los residuos agroforestales en el centro de importantes programas de energías renovables y desarrollo sostenido al nivel mundial (De Miranda, R.C., 1997), (Horta, N., 1997), (León Moreno, A.L., 1997), (van Belle, J.F. y Schenkel, Y., 1998).

Baste decir que como fuente de energía primaria supone el 14 % del consumo mundial de energía, equivalente a 25 millones de barriles de petróleo al día, cubriendo por ejemplo el 35% de las necesidades de los países subdesarrollados (Hall, D.O. y col, 1992).

Los residuos forestales y agrícolas leñosos constituyen recursos potenciales con interesantes posibilidades de aprovechamiento tecnológico entre los que cabe destacar el empleo de procesos termoquímicos: combustión, gasificación y pirólisis (Beck, S.R. y Halligan, J.E., 1980.), (Soltes, E.J.,1980.), (Goldstein, L.S.,1981.), (Demeyer, A. y col. 1985.).

Como producto de la pirólisis, se obtiene carbón vegetal, que además de sus posibilidades como fuente de energía, adquiere un gran valor añadido y es ampliamente aplicable si es activado a través de un proceso de gasificación parcial dando lugar al producto conocido como carbón activado, cuyas bases para su producción industrial fueron establecidas por las patentes de Raphael von Ostrejko

(patente británica 14 224 y 18 040 del año 1890) y la patente alemana 136 792 del año 1901, (Smísek, M. y Cerny, S., 1970).

En Cuba y específicamente en la provincia de Pinar del Río, existe la materia prima necesaria para emprender estudios relacionados con el aprovechamiento de los residuos de la industria del aserrado de la madera para su conversión energética, la que puede ser utilizada en el propio proceso de producción de carbones activados, dado los volúmenes tan importantes de desechos, principalmente serrín, que se acumulan en los aserraderos, así como la necesidad que tiene el país de contar con alternativas energéticas renovables y de adsorbentes carbonosos útiles también para la descontaminación y en otros importantes procesos industriales, pues a modo de ejemplo se puede citar que antes de la década de los noventa Cuba consumía más de dos mil toneladas de carbón activado en polvo y granular (CITMA-Biomundi, 1998). Un aspecto también interesante y que debe tenerse en cuenta a la hora de aprovechar estos residuos forestales es el hecho de que en la mayoría de los casos éstos se amontonan en las proximidades de los aserraderos originando un importante impacto visual, corriéndose el riesgo de fuegos incontrolados, entre otras consecuencias, por lo que su aprovechamiento, además de producir un beneficio económico, también produciría un beneficio ambiental.

Una vez hecho el análisis anterior se permite formular la siguiente

Hipótesis:

Si se estudia la caracterización quimicofísica y composición elemental del serrín de ***Pinus caribaea*** Morelet ***var. caribaea*** y su carbonizado; se obtiene una ecuación matemática para el cálculo del valor calórico de dicho residuo y carbonizado; también se obtienen carbones activados con un amplio desarrollo de la estructura porosa y se demuestra que activando con dióxido de carbono o con vapor de agua, para un mismo valor de pérdida por combustión, existe una semejanza en el control del proceso de activación con ambos agentes activantes, pudiéndose obtener tanto carbones microporosos como macroporosos; **entonces** se podría dar solución al

problema científico de la existencia de contaminación ambiental producido por la acumulación de serrín de madera de ***Pinus sp.*** de la provincia de Pinar del Río, así como de la escasez de carbones activados para diversos fines.

Por lo que la siguiente Tesis tiene como,

Objetivo general:

Evaluación experimental de las posibilidades del serrín de ***Pinus caribaea*** Morelet ***var. caribaea*** de la provincia de Pinar del Río, para su aprovechamiento en la obtención de carbones activados.

Y como,

Objetivos específicos:

1. Caracterizar el serrín de ***Pinus caribaea*** Morelet ***var. caribaea*** así como las maderas y serrín utilizados como comparativos, por su análisis químico inmediato y elemental.
2. Obtener las curvas TG y TGD de estos residuos como información necesaria para preparar los carbonizados y hacer los estudios de reactividad.
3. Determinar el poder calórico de los residuos y sus carbonizados experimental y teóricamente mediante ecuaciones empíricas.
4. Obtener carbones activados a partir del carbonizado de serrín de ***Pinus caribaea*** Morelet ***var. caribaea***, con diferentes agentes activantes, temperaturas activación y pérdida por combustión; con variada capacidad de adsorción y distribución de poros.

Para cumplir tales objetivos, el trabajo de esta Tesis se ha estructurado en tres capítulos: Revisión bibliográfica, Materiales y métodos, Discusión de los resultados.

Los resultados de este trabajo tienen como utilidad **teórica**:

1. Obtención de una ecuación sencilla que permita el cálculo del poder calórico tanto para madera como para carbones primarios, con menos de un 4% de diferencia entre el valor teórico y el experimental.
2. Demostración de una semejanza en el control del proceso de gasificación con CO₂ y vapor de agua del carbonizado de ***Pinus caribaea*** Morelet ***var. caribaea*** lo que explica a su vez, la semejanza en la estructura porosa de los carbones activados obtenidos con ambos agentes activantes, el desarrollo de la mesoporosidad, preferentemente a altas temperaturas y de una microporosidad a bajas temperaturas de gasificación.
3. Se demuestra que con ambos agentes activantes, para un mismo valor de pérdida por combustión, se pueden obtener carbones microporosos o mesoporosos.

Su utilidad **práctica y metodológica** se expresa en:

1. Disminución de la contaminación ambiental producida por la acumulación de serrín obtenido en el aserrado de la madera.
2. Poder calcular teóricamente el poder calórico del serrín sin hacer el gasto necesario en su determinación experimental.
3. Fuente de obtención de energía renovable de fácil utilización en procesos tales como la propia activación y el secado de la madera.
4. Posibilidad de obtención de carbones activados de diferentes estructuras y distribución de poros, que permita hacer evaluaciones futuras para producir carbones activados con diversas aplicaciones industriales y medioambientales.

CAPÍTULO 1
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1-REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.

1.1-La actividad forestal en la provincia de Pinar del Río.

La provincia de Pinar del Río es una de las más boscosas del país, cuenta con una superficie Patrimonio Forestal de 443 799,6 ha. Del total de superficie plantada, corresponden a plantaciones de *Pinus caribaea* Morelet *var. caribaea* 71 219,0 ha, a *Pinus tropicalis* Morelet 6 945,8 ha. y a *Eucalyptus sp.* 12 120,8 (MINAGRI provincial, 1998).

1.1.1-La industria forestal en Pinar del Río.

En el territorio pinareño se encuentran situados 13 aserraderos con una capacidad instalada de 71 000 m³ de madera serrada/año.

Los diferentes aserraderos, en función de sus capacidades de producción, tienen su correspondiente producción de serrín, lo que está en dependencia, a su vez, de las dimensiones de la madera aserrada obtenida (Fernando Egas, A., 1998). De lo que se deduce fácilmente, que en la Provincia de Pinar del Río, se generan volúmenes importantes de serrín que pueden tener prominentes aplicaciones energéticas y medioambientales.

1.1.2-Aprovechamiento termoquímico de la madera y sus residuos en Cuba.

En la provincia de Pinar del Río y en el país, ciertas cantidades de maderas de bosques naturales se destinan a la producción de carbón vegetal con fines energéticos.

Respecto a las coníferas, la madera se destina casi en su totalidad a los aserraderos, no existiendo en la actualidad un aprovechamiento del serrín obtenido con usos de interés industrial como la producción de carbones activados o fuente de energía renovable.

La Política Forestal de Cuba (Linares Landa, E., 1997), contempla en su estrategia hasta el 2015 la utilización de tierras útiles para nuevas plantaciones forestales que ascienden a 500 000 ha, permitiendo elevar el área cubierta de bosques del 21 % actual a un 27 %, lo que significa pasar de un potencial forestal de 2,4 millones de ha a 3,08 millones de ha, elevándose a su vez la producción de madera, de la que se destinará el 52 % a la industria maderera respecto al 13 % actual.

Los aumentos vistos anteriormente junto con los incrementos previstos en las capacidades de producción industriales, a su vez previstas como parte de la modernización en las instalaciones existentes y la introducción de otras nuevas, hace prever un incremento de desechos y residuos, principalmente de árboles plantados como *Pinus sp.* y *Eucalyptus sp.*, que pueden ser destinados a procesos de transformación a productos útiles como carbón y energía.

1.2-Propiedades químico-físicas de la madera.

Todos los vegetales y especialmente los leñosos, tienen una composición química elemental muy similar siendo los elementos mayoritarios son: Carbono (C) (49-50 %), Hidrógeno (H) (6 %), Oxígeno (O) (44-45 %), Nitrógeno (N) (0.1-1 %), además contienen pequeñas cantidades de Calcio (Ca), Potasio (K) y Magnesio (Mg) (Cartagena, M del C., 1994).

Para hacer un aprovechamiento óptimo de la madera desde el punto de vista químico es necesario conocer su composición química, cuyos compuestos surgen de la combinación de los elementos C, H y O, la que se compone, de forma general, de dos grupos de sustancias: extraíbles y los componentes de la pared celular, estos últimos comprenden la lignina, celulosa y hemicelulosa (Hans, B. y Anders, R., 1995).

Cada uno de estos componentes presenta distintas estructuras químicas. Sus proporciones, en los vegetales leñosos, comprende los siguientes rangos de valores (Díaz A., 1986), (Cartagena, M. del C., 1994): lignina, entre 25 y 35 % (maderas blandas), entre 17 y 25 % (maderas duras); celulosa, entre 40 y 45 %, prácticamente igual tanto para maderas duras que para maderas blandas); hemicelulosa, 20 % (maderas blandas), entre 15 y 35 % (maderas duras).

La pared celular.

La **celulosa** se encuentra presente en proporciones muy bajas en la lámina media y pared primaria de la pared celular, encontrándose el mayor porcentaje en la pared secundaria.

Las hemicelulosas por su parte se encuentran en abundancia en la lámina media y en la pared primaria de la pared celular disminuyendo en la medida en que se avanza hacia el lumen; las hemicelulosas se encuentran íntimamente ligadas con la celulosa.

Por otra parte se puede decir que los árboles no podrían alcanzar tanta altura si sus troncos no estuvieran impregnados de **lignina**, cuya propiedad de aglutinamiento proporciona la dureza y rigidez necesaria a los haces de fibras celulósicas.

La pared secundaria, que constituye la mayor parte de la madera, contiene cerca del 75 % de la lignina (Tancredi, N., 1995.). Esta sustancia da a la pared celular una gran resistencia, dureza e impermeabilidad, lo que va a permitir en futuras aplicaciones, desarrollar sobre ella un proceso regulado de gasificación y la creación de poros, obteniéndose carbón activado.

A modo de resumen, podemos añadir que en las coníferas la relación lignina-hemicelulosa-celulosa es de 30:20:50 % en masa y en las latifolias la relación es en igual orden, de 20:30:50 (Díaz, A., 1986).

1.3-Descomposición térmica de la madera.

Existen diferentes vías para el aprovechamiento tecnológico de los residuos lignocelulósicos. Considerando la naturaleza de los procesos a emplear pueden distinguirse de forma general los procedimientos químicos-hidrolíticos, biológicos y termoquímicos (Cordero, T. y col., 1987), (Rodríguez, J.J. y col., 1990).

1.3.1-Procesos termoquímicos.

La madera antes de ser transformada térmicamente sufre un proceso de cambio que comprende: trozado y secado para después ser combustionada, pirolizada o gasificada (Rodríguez, J.J. y col., 1990), (van Belle, J.F. y Schenkel, Y., 1998).

La combustión, pirólisis y gasificación, constituyen probablemente alternativas de mayores posibilidades de implantación industrial a corto plazo, para el uso de los residuos lignocelulósicos.

Combustión.

La combustión constituye el sistema más empleado para el aprovechamiento de residuos leñosos, representando cifras relativamente importantes dentro de la estructura de consumo energético de los países menos desarrollados, siendo en este caso más favorecido el medio ambiente al ser menores las emisiones de CO₂ al compararlas con las de los combustibles fósiles, (Ghetti, P. y col., 1996). Este proceso termoquímico domina las aplicaciones industriales y residenciales en el mundo de hoy, (Ghetti, P. y col., 1996). Es ampliamente aceptado que una oxidación a baja temperatura es la principal fuente de calor conducente a la combustión espontánea, (Bhat, S. y Agarwal, P.K., 1996).

Pirólisis.

La pirólisis puede llevarse a cabo a distintas velocidades de calentamiento, distinguiéndose así la pirólisis lenta, rápida, la pirólisis flash y la reactiva (Grasi, G., 1989), (Beenackers, A.A.C.M. y Bridgwater, A.V., 1989), (Hastaoglum, M.A. y Hassam, M.S., 1995), (Kocaefe, D., Charreta, A. and Castonguay, L. 1995). La primera, también conocida como la pirólisis convencional o carbonización, ocurre a temperaturas entre 400 y 600 °C, con tiempos de residencia de horas y días la carbonización y hasta 30 minutos la pirólisis convencional, donde los productos principales son sólidos.

En el intervalo de 250 a 350 °C tiene lugar la fase cuantitativamente más importante de la pirólisis de la madera, completándose en este intervalo la descomposición térmica de la hemicelulosa y en su mayor parte la de la celulosa (Cordero, T. y col., 1989), (Zanzi, R. y col. 1996). Las reacciones principales consisten en rupturas de enlaces glicosídicos con la consiguiente despolimerización parcial del componente celulósico de la madera (Soltes, E.J. y Elder, T.J., 1981), (Shafyzadeh, F., 1984).

El proceso de pirólisis de la madera conduce al rendimiento de diferentes cantidades de gas, líquido y carbón, según las condiciones de operación, fundamentalmente velocidad de calentamiento y temperatura final. Cuando el carbón es el principal producto a obtener, la pirólisis debe efectuarse a bajas velocidades de calentamiento y temperaturas finales moderadas (Goldstein, I.S., 1981), (Font, R. y col., 1993).

Durante la carbonización tiene lugar la reorganización de los átomos de carbono en estructuras microcristalinas tipo grafito. A medida que aumenta la temperatura, los compuestos primarios se polimerizan e independientemente de que el material original tenga cadenas alifáticas o aromáticas, se origina un sistema planar de moléculas tipo benceno condensadas, formándose así un sólido como resultado de las uniones C-C entre planos vecinos. Desde 400 hasta 700 °C estos sistemas

condensados crecen gradualmente, pero todos los átomos periféricos están unidos por enlaces químicos a átomos de hidrógeno o grupos hidrocarbonados, estas sustancias tienen alta resistividad eléctrica. Entre 700 y 800 °C, muchos de los átomos de hidrógeno y los grupos hidrocarbonados son eliminados, dejando pequeños cristalitos con estructura similar al grafito lo que coincide con una drástica reducción de la resistividad eléctrica (Dougall, Mc J.S., 1991), o un mayor ordenamiento observado por Difracción de Rayos X (XRD).

Si la carbonización se efectúa por encima de 1000 °C, la reactividad disminuye, pues se destruyen los centros activos en la superficie, el número de átomos en las aristas es reducido por reordenamiento, las dislocaciones desaparecen y los heteroátomos abandonan la estructura en gran medida por desvolatilización de compuestos de Nitrógeno y Oxígeno (van Heek, K.H., 1991), sobre todo por debajo del 50 % de pérdida por combustión. De igual forma a altas temperaturas el proceso es rápido y el rendimiento de carbón es menor.

El residuo sólido (carbón) de la carbonización constituye el producto de mayor interés comercial de la pirólisis de la madera, aunque resulta también de gran valor el aprovechamiento de los gases como energéticos.

La calidad del carbón vegetal se evalúa principalmente, por su contenido de carbono, materia volátil, ceniza y humedad, pudiéndose destinar a usos energéticos y a la producción de carbones activados lo que incluye los estudios de gasificación parcial.

La gasificación al igual que la pirólisis ofrece una mayor versatilidad que la combustión como método de aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos ya que la combustión tiene como único objetivo la obtención de energía.

La diferencia entre pirólisis y gasificación se puede establecer en sus objetivos,

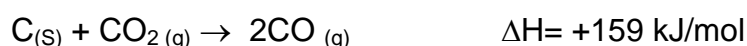
mientras la pirólisis pretende principalmente la obtención de un sólido carbonoso y a veces líquidos, en el caso de la gasificación se busca un alto rendimiento en gases, fundamentalmente CO, H₂ y CH₄. Esta diferencia de objetivos va a marcar las condiciones operativas ya que la gasificación se lleva a cabo a temperaturas superiores y en presencia de agentes gasificantes como el vapor de agua para forzar la producción de H₂ y CO.

La gasificación es por tanto una reacción heterogénea del tipo gas-sólido y están presentes como agentes gasificantes, el aire, el oxígeno, CO₂ o vapor de agua, o la mezcla de ellos en función de la finalidad del proceso. Un caso particular del proceso de gasificación en el que la conversión del carbón no es total y resulta un sólido poroso (carbón activado) como consecuencia de una gasificación controlada, es lo que se conoce como activación física del carbón.

Si la gasificación es controlada, los agentes gasificantes a utilizar son fundamentalmente CO₂ y vapor de agua, cuyas reacciones básicas se pueden representar por ecuaciones acorde a la literatura (Wigmans, T., 1982), (Wigmans, T., 1986), (Wigmans, T., 1989), (Koranyi, A. de, 1989), (Thrower, P.A., 1989), (Rodríguez-Reinoso, F. y Linares- Solano, A., 1989), (Marsh, H. y Kuo, K., 1989), (Rodríguez-Reinoso, F., 1991), (Hüttinger, K.J. y Oliver, W. Fritz, 1991), (Meijer, R. y col., 1994) que se presentan en el apartado siguiente.

1.4- Gasificación del carbón con CO₂ y vapor de agua.

La gasificación con Dióxido de Carbono (CO₂) (Li, S. and Cheng, Y., 1995) puede expresarse de acuerdo con la reacción endotérmica siguiente:



En la ecuación anterior, que es la base en la activación con CO₂, la velocidad de reacción (r) viene dada por la expresión cinética del tipo Langmuir-Hinselwood:

$$r = k(p\text{CO}_2) / 1 + k_1(p\text{CO}) + k_2(p\text{CO}_2) \quad (1)$$

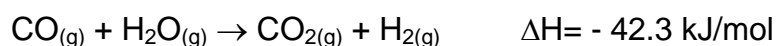
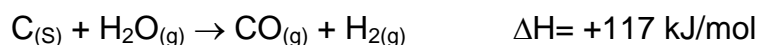
donde:

$p\text{CO}$ y $p\text{CO}_2$: presiones parciales del CO y CO_2 respectivamente.

k : la constante intrínseca de velocidad.

k_1 y k_2 : constantes de adsorción.

Por su parte la gasificación con vapor de agua puede representarse por medio de una reacción heterogénea (la de gasificación propiamente dicha) que es endotérmica y otra homogénea, que se produce en estado gaseoso, que es exotérmica y la extensión en la que se produce depende fundamentalmente de las condiciones de presión y temperatura a las que se trabaje:



La velocidad de la reacción puede, de manera análoga a la indicada para el CO_2 , escribirse como:

$$r = k(p\text{H}_2\text{O}) / 1 + k_1(p\text{H}_2\text{O}) + k_2(p\text{H}_2) \quad (2)$$

donde:

$p\text{H}_2\text{O}$ y $p\text{H}_2$ son presiones parciales del H_2O y el H_2 , respectivamente y las constante k , k_1 y k_2 , tienen el mismo significado que gasificando con CO_2 .

El estudio de las reacciones fluídos-sólidos (en nuestro caso gas-sólido) pueden enfocarse desde el punto de vista de su cinética intrínseca, considerando sólo la velocidad de la reacción química o teniendo en cuenta asimismo los fenómenos de transporte implicados en el proceso (Cordero, T., 1987). Acorde con esta última consideración, se han propuesto tres grupos de modelos cinéticos diferentes: modelo de núcleo sin reaccionar o de interface nítida, el de volumen de reacción y el de modelo de grano (Szekely, J. y col., 1976), (Ramachandran, P.A. y Doraiswamy,

L.K., 1982), (Doraiswamy. L.K., 1984), citados por Cordero T.1987.

La velocidad intrínseca de gasificación puede explicarse por un modelo homogéneo de orden uno, suponiendo que la reacción tiene lugar en toda la superficie del sólido de manera uniforme y con la misma velocidad. Para que esto ocurra debe existir un control químico, es decir, las demás etapas que intervienen en el proceso de gasificación deben ser más rápidas que el paso de reacción química en la superficie acorde con el modelo de núcleo sin reaccionar, el que considera que la reacción tiene lugar, en cada momento, en la superficie del núcleo o porción del sólido no transformado. En efecto, durante la reacción se presentan sucesivamente un grupo de etapas, teniendo en cuenta que las moléculas del gas deben alcanzar un centro activo de la superficie del carbón y al ser este un sólido microporoso, la casi totalidad de la superficie se encuentra en los microporos, no olvidando que las superficies muy profundas de los poros estrechos son menos reactivas (Bastick, M. y col., 1986). Las etapas de la reacción son:

1. Difusión de las moléculas gaseosas (A) desde el seno del gas hasta la superficie de la partícula de carbón.
2. Penetración y transporte de A dentro de los poros, hasta la superficie de reacción.
3. Adsorción del reactivo A sobre el centro activo en la superficie de reacción.
4. Reacción química en la superficie entre las moléculas adsorbidas y la partícula de carbón.
5. Desorción de los productos de la reacción.
6. Difusión de los productos gaseosos formados producto de la reacción, a través de los poros, hasta la superficie exterior del sólido.
7. Difusión de los productos gaseosos desde la superficie de la partícula hasta el seno del gas circundante.

Las etapas 1 y 7, en las condiciones prácticas de la gasificación no son pasos que controlan el proceso. En las etapas 2 y 6, por tratarse de difusión en el poro, dependiendo de la naturaleza de la superficie y del tipo de porosidad, el acceso a determinados centros activos puede estar limitado, como ya vimos anteriormente y de esta forma estas etapas pueden pasar a ser controlante. Los pasos 3, 4 y 5, son los que van a controlar la reacción de gasificación en la superficie.

Las diferencias en la velocidad de gasificación de los carbones es resultado de las diferentes áreas de superficie activa. Algunos autores se inclinan porque la velocidad de reacción está relacionada con el área superficial específica total (TSA) (Turkdogan, E.T. and Vinters, J.V., 1969), (Otto, K. y Sheleff, M., 1976), (Adschiri, T. y Furasawa, R., 1986).

Respecto a la reacción química en la superficie relacionada con el área superficial total (TSA), que puede medirse por adsorción de N_2 a 77 K (área BET) o por adsorción de CO_2 a 273 K (área DR), presenta contradicciones en algunos casos, ya que la adsorción de N_2 a 77 K en microporos se rige por un régimen de control difusional obteniéndose valores de TSA menores a los determinados por adsorción de CO_2 a 273 K. Por otra parte carbones con igual área BET no presentan la misma reactividad intrínseca. Estos dos hechos llevaron a que otros autores se inclinaran por los conceptos de área superficial activa (ASA) y área superficial reactiva (RSA) (Radovic, L.R. y col. 1983), (García, X. y Radovic, L.R., 1986), (Lahaye, J. y col., 1991), (Ehrburger, P. y col., 1992), (Rodríguez-Mirasol, J. y col., 1993a), (Tancredi, N. y col., 1996a).

El ASA es el área superficial que ocupan los centros activos, siendo el lugar de la superficie donde ocurre la gasificación, formando complejos superficiales de oxígeno ($C(O)$) (Ehrburger, P. y col., 1989), (Mc Enaney, Brian, 1991). Según este último

autor, en carbones grafiticos, los átomos de carbono de los planos basales son mucho menos reactivos que los de los planos prismáticos, pudiéndose derivar que los átomos de carbono se pueden clasificar en centros reactivos y no reactivos, por lo que la diferencia en las reactividades de los carbones puede deberse a la diferencia inicial de cantidades de ASA (Laine, N.R. y col., 1963, citado por Ehrburger, P. y col., 1989).

Si asumimos que por cada centro activo que reacciona se genera uno nuevo se puede suponer que el ASA es constante, considerando la superficie homogénea a lo largo de toda la reacción.

Partiendo de la teoría de los centros activos, la velocidad de gasificación en la superficie (r_s), puede expresarse por:

$$r_s = c t f(k_i, p_i) \quad (3)$$

donde:

$c t$: la concentración de centros activos en la superficie.

k_i : constante de velocidad individual de las reacciones superficiales.

p_i : presión parcial de los gases de reacción en la superficie de reacción.

$f(k_i, p_i)$: velocidad intrínseca de conversión de centros activos.

Si definimos la concentración de centros activos como el número de éstos por unidad de masa de carbón (Mc Enaney, B., 1991), se arriba a la siguiente ecuación:

$$r_s = (m) (c t) (TSA) f(k_i, p_i) \quad (4)$$

donde:

m , es la masa de carbón presente que se puede expresar en función de la masa de carbón inicial (m_o) y del grado de conversión X :

$$m = m_o(1-X) \quad (5)$$

entonces, usando esta ecuación, se pueden escribir expresiones de velocidad de

reacción normalizada(Cordero T., comunicación personal, 1999).

Con propósitos prácticos, se usa la siguiente ley de velocidad (Radovic, L.R. y col., 1983), (Cordero, T., 1987), (Hüttinger, K.J., 1988), (van Heek, K.H.y Mühlen, H. J., 1991), (Mc Enaney, Brian, 1991), (Cordero, T. y col., 1991), (Rodríguez-Mirasol, J. y col., 1993a), (Lu, G.Q. y Do, D.D., 1994), (Tancredi, N. y col., 1996a):

$$dX/dt=k(1-X)^n \quad (6)$$

donde $X = m_o - m/m_o - mf$ (mf : masa final no gasificable, cenizas)

siendo $n = 1$ el valor más probable y de mejores resultados de la reacción (Hurt, R.H. y col, 1991).

Por otra parte la dependencia de la constante de velocidad de reacción con la temperatura es dada por la ecuación de Arrhenius:

$$k=Ae^{-E_a/RT} \quad (7)$$

donde:

A: factor de Arrhenius.

E_a : Energía de activación de la reacción.

La que define la velocidad intrínseca de reacción, que es lenta a bajas temperaturas considerando una concentración de gas activante constante en toda la partícula, concluyendo que estamos en presencia de un control químico de la gasificación. Esta velocidad intrínseca es muy rápida a altas temperaturas, lo que evita una buena difusión del gas reactivante a través de la partícula, no siendo constante la concentración del gas en toda la partícula existiendo un gradiente de concentración, en este caso estamos en presencia de un control difusional del proceso de gasificación (González, M.T. y col., 1997).

1.5-El carbón activado.

1.5.1-Características generales y estructura.

El carbón activado es un material poroso preparado por la carbonización y activación de materiales orgánicos, especialmente de origen vegetal, hullas, lignitos y turbas, con el fin de obtener un alto grado de porosidad y una importante superficie intraparticular. La elevada superficie específica facilita la adsorción física de gases y vapores de mezclas gaseosas o sustancias dispersas en líquidos (Kirk, R.E. and Othmer, D.E., 1978), (Bansal R,C.,1988).

La actividad del carbón activado en los procesos de adsorción viene dada fundamentalmente, por la naturaleza de la materia prima y el proceso de activación utilizado en la producción del mismo (Rodríguez-Reinoso, F. y col., 1995). Su capacidad adsorbente se ve muy favorecida por la estructura porosa y la interacción con adsorbatos polares y no polares, dada su estructura química, además las reacciones químicas en su superficie están influenciadas por centros activos, dislocaciones y discontinuidades, donde los carbones tienen electrones desapareados y valencias insaturadas presentando mayor energía potencial.

Estructura porosa.

Basándose en la difracción de rayos X, Riley, H.L., (1974) propuso dos tipos de estructuras para el carbón activado. El primer tipo de estructura está formado por microcristalitas que en dos planos son semejantes al grafito constituido por capas paralelas de átomos de carbono ordenadas hexagonalmente, mientras que el segundo tipo de estructura se describe como un retículo tridimensional de hexágonos de carbono desordenados como resultado del ordenamiento al azar de las estructuras bencénicas condensadas que se forman durante la carbonización.

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

De acuerdo con la terminología de la IUPAC (Gregg, S.J. y Sing, K.S.W., 1982) (Sing, K.S.W. y col., 1985), (Rouquerol, J. y col., 1994), los poros cuyo tamaño no excede de 2 nm son llamados microporos, que son donde ocurre el fenómeno de adsorción en mayor medida, los que exceden de 50 nm son llamados macroporos, éstos juegan un papel importante en el transporte del adsorbato a través de los mesoporos hasta los microporos, los mesoporos son de tamaño intermedio a los valores mencionados (entre 2 y 50 nm). El volumen de los microporos es en general mayor de 0,2 cm³/g pudiendo alcanzar elevados valores de área de superficie específica interna.

1.5.2-Demanda y producción mundial de carbón activado.

La demanda de carbón activado en la década de los 90, se ha caracterizado por tener un ritmo de crecimiento inestable, comportamiento diferente a la década anterior, debido fundamentalmente a la recesión económica mundial y a la caída de los precios de un conjunto de productos en cuya producción es necesario, la utilización de carbón activado. La demanda de carbón activado para el año 2000 puede estar entre 806 000 y 1 060 000 toneladas, considerando que la tasa de crecimiento de la demanda de este producto, oscila entre un 7 y 10% anual. La mayor demanda está concentrada en Europa, la Cuenca de Asia-Pacífico y América del Norte, considerándose en esta última región un producto indicador del desarrollo (Consultoría Biomundi, 1998).

Se prevé para el año 2 000 que la utilización de carbón activado aplicado al estado líquido tenga un discreto incremento en el tratamiento de residuos industriales y residuos urbanos respecto al año 1995, mientras que el usado en el estado gaseoso, se incrementará en más de un 100% su aplicación, esencialmente a la purificación del medio ambiente, (Consultoría Biomundi, 1998).

En Cuba la mayor demanda histórica ha sido para el refinado de azúcar de caña llegando a la cifra de 2 000 toneladas anuales y otras pequeñas cantidades destinadas a tratamientos de bebidas y licores, salud pública y otros.

La producción de carbón activado, al igual que la demanda, ha tenido fluctuaciones durante la década de los 90, afectada fundamentalmente por factores económicos.

Los principales productores de carbón activado se concentran en Europa, La Cuenca Asia-Pacífico y Estados Unidos.

En América Latina, la producción de carbón activado para el año 2 000 se estima de sólo 3 100 toneladas, concentrada en México con 3 000 toneladas. Los estimados para América Latina adolecen de información, pero es incuestionable que es una región donde prácticamente no existe una producción consolidada, por lo que invertir en esta región parece atractivo (Consultoría Biomundi, Castellano, M., 1998). Los **Anexos del 1 al 3**, muestran de forma gráfica, lo expuesto en este apartado.

En Cuba, se han obtenido importantes resultados científicos en el marco de un Programa Nacional Científico-Técnico de la Academia de Ciencias (hoy Ministerio de Ciencia, Tecnología y Medio Ambiente), en el que participaron varias Universidades e importantes Centros de Investigación del país, dentro de los cuales se encuentra la Universidad de Pinar del Río. Los resultados científicos comprenden desde la escala de laboratorio hasta escala industrial con el empleo de hornos rotatorios, de tornillo y fluidizados, contando en estos momentos con una pequeña planta de producción a partir de cascarones de coco.

La Academia de Ciencias del Caribe ha identificado y recomendado la ejecución de un programa para desarrollar la investigación y la producción de los carbones activados, como resultado de lo ello, se propuso a la Unión Europea un proyecto INCO del que Cuba forma parte y dentro de ello un componente fundamental es la Universidad de Pinar del Río.

1.5.3-Aplicaciones del carbón activado.

El carbón activado tiene una amplia gama de aplicaciones tanto en polvo como granular en medio líquido y gaseoso.

Sus aplicaciones en medio líquido abarca la decoloración de licores de azúcar (Díaz, E., 1986), (Ocampo, G. y Márquez, F., 1990a), potabilización de aguas (eliminación de olor, color, sustancias químicas, bacterias (Perroti, A.E. y Rodman, C.A., 1973), (Singh, B.y col., 1996), (Oya, A. y col., 1996), (Bautista-Toledo, I.y col., 1997), tratamientos de aguas residuales (Gupta, G.S. y col. 1988), decoloración de aguas para su uso en la fabricación de bebidas refrescantes, decoloración y mejora de bebidas alcohólicas (vinos, rones), purificación de grasas y aceites comestibles, purificación de proteínas, como medicamento en la desintoxicación de personas, purificación de plasma sanguíneo, separación de elementos metálicos (oro, plata), entre otras.

Por su parte en medio gaseoso encuentra sus aplicaciones en el almacenamiento y separación de gases (Sircar, S. y col., 1996), en máscaras antigás, protección antirradiactiva en plantas nucleares, desodorizante de productos alimenticios, además hoy tiene amplias perspectivas de aplicación como soporte catalítico y como catalizador (Venkateswaran, R. y H. Back, M., 1994), (Kowalczyk, Z.y col., 1996).

Entre otras aplicaciones, de forma general, se pueden mencionar su utilización en filtros de cigarrillos y plantillas de calzados, entre otros.

En general, el carbón pulverizado se aplica en medio líquido mientras el granulado puede ser aplicado en ambos medios.

En el **Anexo 4**, se muestra los precios por tonelada de carbón activado en el mercado mundial.

1.5.4-Preparación de los carbones activados.

El carbón producto de la pirólisis es prácticamente inactivo, con área superficial específica del orden de unos pocos metros cuadrados por gramo, mientras que un adsorbente con una porosidad desarrollada y una correspondiente amplia área superficial es sólo posible por la activación del material carbonizado, por gasificación parcial, con un activante como: vapor de agua, dióxido de carbono o mezclas de ambos

y otras sustancias químicas (Smisek, M. y Cerny, S., 1970), (Márquez, F. y col., 1990), aunque el vapor de agua es el agente activante más usado en las plantas industriales (Rodríguez-Reinoso, F., 1986).

Activación física.

El proceso se inicia con la etapa de carbonización, de modo que se logre la deshidratación y la desvolatilización de forma controlada, obteniéndose un carbonizado con elevado por ciento en carbono fijo y una estructura porosa inicial. Durante la carbonización los elementos no carbonosos, como el hidrógeno y oxígeno, presentes en la materia prima, son eliminados en parte por la pirólisis del material y los átomos de carbono se organizan en estructuras microcristalinas conocidas como “cristalitas gráficas elementales”. Entre estos microcristales hay espacios libres, debido a que su ordenamiento es irregular. Estos espacios o intersticios son bloqueados por carbono amorfo, alquitranes y otros residuos de la descomposición pirolítica del material celulósico.

Como resultado de ello los carbones producto de la carbonización sólo presentan una pequeña capacidad de adsorción aumentándose esta capacidad a través del proceso de activación.

La activación se realiza en una segunda etapa a temperaturas entre 800 y 1100 °C (Smisek, M. y Cerny, S., 1970), (Garea, B., 1990) en presencia de un oxidante como agente activante que puede ser CO₂ y vapor de agua.

La oxidación del carbón amorfo y la gasificación no uniforme de los microcristales conduce, en la primera fase de activación, a la formación de nuevos poros, o sea, al desarrollo de una estructura microporosa.

Se puede ver que hay una gran relación entre la capacidad de adsorción, como función del desarrollo de la estructura porosa, y la gasificación del material carbonoso. Por tanto el término “pérdida por combustión” (burn off) se usa como una medida del grado de

activación e indica el por ciento en peso de decrecimiento del material durante la activación.

Según Dubinin (citado por Smisek, M. y Cerny, S., 1970) para pérdidas por combustión menores del 50 % se obtienen carbones activados microporosos, si la pérdida por combustión es mayor del 75 % se obtiene un carbón macroporoso, si la pérdida por combustión está entre el 50 y 75 % el producto obtenido es una mezcla de estructura micro y macroporosa .

Activación química.

Este proceso se desarrolla en una sola etapa, calentando en atmósfera inerte una mezcla del agente activante con el material de partida. Las sustancias más usadas son: ácido fosfórico (H_3PO_4), Cloruro de cinc ($ZnCl_2$), ácido sulfúrico (H_2SO_4) (Caturla, F. y col., 1991), (Ahmadpour, A. y Do, D.D., 1996), (Márquez, F. y col., 1995), aunque también se han usado sulfuros y tiocianatos de potasio, cloruros de calcio y magnesio, hidróxidos de metales alcalinos, entre otras sustancias, siempre en dependencia de la materia prima original a utilizar y el mayor o menor volumen de poros de un tipo o de otro que se quiera obtener.

Entre las materias primas de origen vegetal se utiliza fundamentalmente serrín de madera (Loine, J. y col., 1989), (Jagtoyen, M. y Derbyshire, F., 1993), (Solum, M.S. y col., 1995) y como agente activante el ácido fosfórico (H_3PO_4). Considerando que el serrín es un desecho y el activante se puede recuperar, hace al proceso comercialmente viable (Ocampo, G. y Márquez, F., 1990a), (Mac Donald, J.A.F. y Quinn, D.F., 1996), aunque también se utilizan otras materias primas como los carbones minerales (Jagtoyen, M. y col., 1992), (Hsisheng, T. y col., 1998). El proceso involucra el mezclado de la materia prima original con el agente activante (deshidratante), formando una pasta que luego es secada y carbonizada en un horno, a una temperatura entre 200 y 650 °C, ocurriendo una deshidratación con el resultado final de la creación de una estructura

porosa y una ampliación del área superficial. Los parámetros fundamentales que controlan el proceso de activación química y el producto a obtener son: la relación de impregnación, la temperatura de activación y el tiempo de residencia. La dependencia de la estructura del carbón con estas variables puede ser seguida por los cambios en las formas de las isothermas de adsorción.

1.5.5-Teoría de la adsorción.

La superficie virgen de un sólido, provoca un campo de fuerzas concentrando en sus alrededores moléculas del estado gaseoso las que llenan el espacio que circunda al sólido de referencia. Al fenómeno por el que se produce el aumento de la concentración en la superficie del sólido se llama adsorción y es una tendencia general dada por la interacción adsorbato-adsorbente. Este proceso es espontáneo ($\Delta G < 0$) y como durante su transcurso pasan moléculas del estado gaseoso desordenado a un estado adsorbido y está limitado espacialmente a los límites impuestos por la superficie más ordenada, disminuye la entropía del sistema gas-sólido (adsorbato-adsorbente) ($\Delta S < 0$) (Lowell, S. y Shields, J. E., 1984), (Roque-Malerbe, R., 1987), (Jankowska, H. y Swiatkowski, A., 1991). El balance energético del proceso vendrá dado por la combinación de la espontaneidad del proceso y el correspondiente ordenamiento molecular definiéndose la variación de energía del proceso por la expresión:

$$\Delta H = \Delta G + T \Delta S \quad (8)$$

Pudiéndose observar que la adsorción es un proceso exotérmico, deduciéndose que es favorecida por la disminución de la temperatura. Existen varias teorías que explican el fenómeno de la adsorción.

Teorías sobre la adsorción física de gases.

Las isothermas de adsorción son la característica más usada del estado de equilibrio de un sistema de adsorción. Usualmente de ellas se obtiene la información sobre el volumen de adsorción, el área superficial del adsorbente, volumen de poros y su

distribución, la magnitud del calor de adsorción y otras informaciones. Teorías como las de Freundlich, Henry, Volmer, Hill de Boer, Langmuir, BET, Teoría del Potencial de Polanyi, Teoría del Llenado del volumen de Microporos de Dubinin y Teoría Fractal tratan de explicar este fenómeno de la adsorción y constituyen métodos para la obtención de las isothermas correspondientes.

Las isothermas de adsorción, por su forma, se agrupan en seis tipos sobre la base de la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) (Greg, S.J. y Sing, K.S.W, 1982).

Teoría BET.

La teoría BET responde a sus autores, Brunauer, Emmett y Teller quienes desarrollaron las ideas de Langmuir para describir la adsorción multimolecular o en multicapas.

El modelo para la formación de infinitas capas moleculares conduce a la bien conocida ecuación BET:

$$\frac{p}{n^a(p_o - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C-1}{n_m^a C \left(\frac{p}{p_o} \right)} \quad (9)$$

donde:

n_a y n_m^a : la cantidad adsorbida a la presión de equilibrio p/p_o y la cantidad adsorbida en la monocapa respectivamente.

C : una constante la que está relacionada proporcionalmente con la fortaleza de la interacción adsorbente-adsorbato y puede usarse para caracterizar la forma de la isoterma BET, (Sing, K.S.W., 1985), (Linares-Solano, A., 1986).

La ecuación 9 da una adecuada descripción para carbones micro, meso y macroporosos sobre un rango limitado de presión relativa, usualmente entre 0.05 y 0.3 (Lowell, S. y Shields, J.E., 1984), (Rouquerol, J. y col., 1994); por debajo de 0.05, el principio de homogeneidad energética de la superficie no es aplicable a la mayoría de los adsorbentes y por encima de 0.3 deben considerarse las interacciones laterales de las

moléculas, lo que no sustenta la teoría BET (Linares-Solano, A., 1986).

El área de superficie aparente BET (A_{BET}), se calcula a través de la siguiente expresión:

$$A_{\text{BET}} = (n_m^a)(N)(a_m) \quad (10)$$

donde:

N: constante de Avogadro.

a_m : área de la sección transversal de la molécula.

La aplicabilidad de la teoría BET a carbones con microporos estrechos puede tener fuertes limitaciones al asumir la adsorción en multicapa por lo que puede ser inapropiada en poros muy estrechos; lo que hizo que aparecieran nuevas teorías sobre la adsorción en microporos como la ideada por Dubinin y col. acerca del llenado del volumen de microporos, que constituye a priori una teoría más realista (Linares-Solano, A., 1986), (Dubinin, M.M., 1987), (Dubinin, M.M., 1989).

Teoría del Llenado del Volumen de Microporos.

Dubinin y Radushkevich desarrollaron esta teoría basados en el concepto de curva característica y el potencial de adsorción de Polanyi para describir la adsorción en microporos estableciendo la relación fundamental de la teoría que es la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) (Dubinin, M.M., 1987), (Dubinin, M.M., 1989), (Rodríguez-Reinoso, F. y col., 1989), (Jankowska., H. y col., 1991), (Molina-Sabio, M. y col., 1995), (Burevski, D., 1997):

$$W = W_0 \exp\left[-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^2\right] \quad (11)$$

donde:

W: el volumen de adsorbato líquido en los microporos a temperatura (T). y presión relativa (p/p_0).

W_0 : el volumen de microporos o volumen límite de adsorción en unidad de volumen (cm^3/g) o cantidad de sustancia (mmol/g).

β : el coeficiente de similitud.

Al representar la ecuación logarítmica en un sistema de ejes coordenados, se obtiene el volumen de microporos a partir del intercepto y del volumen molar (Jankowska., H., y col., 1991), así como la superficie de microporos partiendo del volumen de éstos, el factor de conversión a líquido del adsorbato y el área molecular del adsorbato (Sing, K.S.W., 1989a).

Algunos autores como Lippens y de Boer, Sing K.S.W., entre otros, demostraron que la relación entre el volumen adsorbido (V_a) y el volumen de la capa unimolecular o monocapa del gas (V_m) si se representa frente a la presión relativa, proporciona una curva llamada isoterma estándar. Los métodos de caracterización basados en las isotermas estándar, permiten un estudio más completo de la microporosidad del adsorbente y de su área de superficie, detectando la presencia de microporos y su volumen, así como la condensación capilar en mesoporos, entre estos métodos se encuentran el método-t y el αS (Greg, S.J. y Sing, K.S.W., 1982).

El método αS de Sing.

Tanto el método t de Lippens, B.C. y de Boer, 1965 como el αS de Sing, K.S.W., están regidos por el mismo principio de comparación de una isoterma experimental a una estándar. El método αS puede considerarse una modificación del método t propuesto por Sing y col. (Greg, J.S. y Sing, K.S.W., 1982), (Sing, K.S.W., 1989). Sing modificó el método-t reemplazando el grosor de la capa adsorbida (t) por la relación $V_a/V_{0.4}$ o $n/n_{0.4}$, llamada αS ,

donde:

$V_{0.4}$ o $n_{0.4}$, es el volumen o cantidad de sustancia adsorbida por un sólido no poroso, de referencia, a la presión relativa seleccionada $(p/p_0)_x$.

En principio, αS puede ser igual a 1 en algún punto en la isoterma estándar. Según Sing, resulta conveniente, en la práctica, tomar $\alpha S = 1$ para $p/p_0 = 0.4$, donde ha ocurrido el recubrimiento de la monocapa y el llenado de microporos a $p/p_0 < 0.4$

considerando que la condensación capilar ocurre a $p/p_0 > 0.4$.

Si la representación gráfica de V_a frente a αS de la muestra se construye como la cantidad adsorbida por ésta frente a los valores de αS de la muestra estándar, se tiene otro modo de comparar la forma matemática de las isothermas obteniéndose información acerca de la forma y desarrollo de los microporos.

1.5.6- Caracterización de carbones activados.

Adsorción de N_2 y CO_2 .

El adsorbente más usado para la caracterización de carbones activados es el nitrógeno (N_2) (Rodríguez-Reinoso, F., 1986), (Carrot, P. y col. 1987), (Rodríguez-Reinoso, F. y Linares-Solano, A., 1989) seguido por el CO_2 . Para la determinación del área de superficie es usual tomar como valores de área molecular 0.162 nm^2 para el N_2 a 77 K y 0.195 nm^2 para la molécula de CO_2 a 273 K (Gregg, S.J. y Sing, K.S.W., 1982), (Dubinin, M.M., 1983), (Lowell, S. y Shields, J.E., 1984). La adsorción de N_2 es muy lenta debido a la lentitud del proceso de difusión a través de los microporos a la temperatura de análisis (77 K). Por tal razón se completa la caracterización con la adsorción de CO_2 que presenta dimensiones moleculares similares a las del N_2 (0.28 nm y 0.30 nm respectivamente) (Rodríguez-Reinoso, F. y Linares-Solano, A., 1989), (Sing, K.S.W., 1989), (Martín-Martínez, J.M., 1995) pero que puede ser utilizado a temperaturas de 273 K o 298 K a las que el proceso de difusión se ve bien favorecido y se alcanza el equilibrio antes que con N_2 . El rango de presión relativa cubierto, en el caso de la adsorción de CO_2 , es menor al cubierto en la adsorción de N_2 a 77 K, debido al elevado valor de presión de saturación del CO_2 a 273 K (Rodríguez Reinoso F. y col., 1989), (Molina- Sabio, M. y col., 1995).

Para tener una información de la distribución del tamaño de microporos, se parte de los datos que se obtienen del método MP de Mikhail, Brunauer y Bodor (Brunauer, S. y col. 1968) que es una extensión del método t de de Boer para el análisis de la distribución

del volumen de microporos en función del volumen calculado a partir del grosor de la monocapa y la superficie a partir de la pendiente (Lowell, S. Shields, J. E., 1984).

En este método, t puede ser calculada independientemente del sólido por la siguiente ecuación:

$$t = \frac{V_{(l)}}{S_{BET}} \times 10^4 \quad (12)$$

donde:

t : grosor de la capa adsorbida medido en Å.

$V_{(l)}$: el volumen de adsorbato líquido.

S_{BET} : el área de superficie calculada por el método BET.

Al representar $V_{(l)}$ frente a t , se pueden obtener diferentes valores de pendiente al construir diferentes líneas de pendiente para intervalos de valores de t , pudiéndose calcular el área de superficie de microporos de la muestra por la sumatoria de las áreas de cada uno de los intervalos medidos. Finalmente, se calcula el volumen de microporos por la expresión siguiente:

$$V = 10^{-4} (S_1 - S_2) \frac{t_1 + t_2}{2} \quad (\text{cm}^3/\text{g}) \quad (13)$$

donde:

S_1 : área de superficie calculada de la pendiente 1.

S_2 : área de superficie calculada de la pendiente 2.

t_1 : grosor de la capa adsorbida al inicio del intervalo usado para la pendiente 2.

t_2 : grosor de la capa adsorbida al final del intervalo usado para la pendiente 2.

De esta forma se puede obtener una curva de distribución de microporos al representar V frente al radio de la capa de moléculas adsorbidas.

El volumen de mesoporos puede estimarse a partir de la isoterma de nitrógeno si ésta es lo suficientemente aplanada a presiones relativas altas, o combinando resultados de la isoterma y de las curvas de intrusión de la porosimetría de mercurio. En el estudio de

los fenómenos de adsorción en mesoporos, la relación entre el tamaño del poro y la presión relativa queda establecida por la ecuación de Kelvin (Gregg, S.J. y Sing, K.S.W., 1982), (Vooy, F. de, 1983), (Lowell, S. I. y Shields, J.E., 1984), (Sing, K.S.W., y col., 1985), (Rouquerol, J. y col., 1994):

$$\ln (P/P_0) = -2sV_m / (RT r_m) \quad (14)$$

donde:

p/p_0 : la presión relativa del gas.

s : la tensión superficial del adsorbato líquido.

V_m : el volumen molar del adsorbato líquido

R_m : el radio de curvatura del menisco (al que se le suma el espesor de la capa adsorbida para tener el radio del poro, r_p).

RT : Constante de los gases ideales y la temperatura de adsorción, respectivamente.

Para la distribución del volumen de mesoporos se aplica el método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) (Barret, E.P., Joyner, L.G. y Halenda, P.H., 1951), (Rouquerol, J. y col., 1994).

La distribución del volumen de mesoporos se hace asumiendo poros geoméricamente cilíndricos usando la ecuación de Kelvin para el cálculo del radio del poro, por despeje de la ecuación anterior.

Pero usando una constante apropiada para el N_2 , la ecuación anterior se reduce a la siguiente ecuación:

$$r_K = \frac{4.15}{\log(p/p_0)} \quad (15)$$

donde r_K es el radio Kelvin, la que permite el cálculo del radio (r_K) en el que tiene lugar la condensación capilar a presión relativa p/p_0 . Partiendo del hecho de que previo a la condensación tiene lugar alguna adsorción en las paredes del poro, r_K no representa el verdadero radio de éste, entonces el verdadero radio (r_p) está dado por:

$$r_p = r_K + t \quad (16)$$

donde t es el grosor de la capa adsorbida.

La representación de la derivada del volumen de mesoporos respecto a la derivada del logaritmo del radio, frente al logaritmo del radio, permite obtener la distribución del tamaño de mesoporos por el método BJH.

Intrusión de mercurio por el método de Porosimetría de mercurio.

Mediante este método se mide la presión requerida para forzar la entrada de mercurio dentro de los poros del sólido. Esta presión puede relacionarse a su vez con el tamaño del poro y así obtenerse una distribución de tamaño de poros, lo que se hace a través de la ecuación de Washburn (Washburn, E.W., 1921), (Gregg, S.J. y Sing, K.S.W., 1982), (Kadlec, O., 1984), (Lowel, S. y Shields, J.E., 1984), (Rouquerol, J., 1994).

$$\Delta P = -2s \cos \theta / r_p \quad (17)$$

Para el mercurio se toma como valor de s (tensión superficial) igual a 480 din/cm y θ (ángulo del menisco) con valor de $141,3^\circ$ y r_p que es el radio del poro.

Experimentalmente la presión puede variar entre 0,1 y 2 000 bars, correspondiente a poros cilíndricos de radio entre 3,9 nm y 75 μm , permitiendo el estudio de la meso y macroporosidad.

Técnicas especiales.

Hay métodos y técnicas experimentales para determinar la naturaleza de las estructuras químicas en la superficie de los adsorbentes, la polaridad de la superficie, la distribución de tamaño y estructura de poros, el área superficial y el volumen de microporos como complemento a los métodos ya visto; entre los que se encuentran: la calorimetría de inmersión, la espectroscopía RMNC¹³ en estado sólido y la microscopía electrónica de alta resolución (Stoeckli, H.F., y col., 1994).

1.5.7- Análisis estratégico para la obtención de carbones activados por activación física.

Para desarrollar la producción nacional de carbón activado a partir de serrín y piezas de madera sustituyendo de manera completa las importaciones actuales, es necesario continuar el desarrollo de investigaciones para la puesta a punto de tecnologías que permitan producir este producto a partir de diferentes materias primas nacionales.

Sin embargo la escasez de recursos conduce a profundizar en los requerimientos y características del entorno (Grande, J., 1992), (Porter, M., 1993), de manera que puedan ser identificadas las posibles amenazas y oportunidades que de él se pueden derivar para trazar las estrategias futuras de actuación. De igual forma es necesario prestar atención a las condiciones internas para desarrollar esta producción, identificando debilidades y fortalezas en la que se sustentaría cualquier estrategia futura. Para el análisis interno se pueden utilizar varios métodos, dentro de los que se encuentran el Perfil de Recursos (Hoper, W. Y Shendel, D., 1985).

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2- MATERIALES Y MÉTODOS.

Materias primas.

Las materias primas utilizadas han sido serrín de ***Pinus sp.*** de la provincia de Pinar del Río y madera de ***Eucalyptus sp.*** (las tres especies) del extremo superior del fuste del árbol y madera de plantaciones naturales, que se detallan más adelante en el apartado 2.4, referente a carbonización en horno tradicional.

El serrín de ***Pinus caribaea*** Morelet ***var. caribaea*** (Pc) utilizado, fue obtenido en el aserradero de Macurije, municipio de Guane, provincia de Pinar del Río, correspondiente a árboles de entre 25 y 30 años de edad, el de ***Pinus tropicalis*** Morelet (Pt), se obtuvo en el aserradero Francisco Donatién, del municipio de Pinar del Río y la madera de ***Eucalyptus sp.*** también se extrajo de las plantaciones de Guane, correspondiente a árboles de entre 18 y 25 años de edad. Todas las maderas fueron llevadas al mismo tamaño de partícula para el estudio correspondiente. La utilización del serrín de ***Pinus tropicalis*** Morelet y maderas de ***Eucalyptus sp.***, obedece a una comprobación de las posibilidades de extensión de los estudios realizados con el serrín de ***Pinus caribaea*** Morelet ***var. caribaea***, con la idea futura de valorar las posibilidades de utilización de otros residuos con fines de obtención de carbones activados.

Se utilizaron otras materias primas y sus correspondientes carbonizados obtenidos en el laboratorio, como referencia, como son las maderas del ***Eucalyptus grandis*** de Uruguay, así como ***Quercus rotundifolia*** (Encino) y ***Pinus halepensis*** de España, identificados en las tablas como, (Eg), (Qr) y (Ph), respectivamente.

Se llevó a cabo el estudio de la pirólisis-carbonización de serrín de ***Pinus caribaea*** Morelet ***var. caribaea***, ***Pinus tropicalis*** Morelet, y madera de ***Eucalyptus saligna*** Smith (Es) y ***Eucalyptus citriodora*** Hook (Ec) así como la activación con CO₂ (dióxido de carbono) y vapor de agua de los carbonizados obtenidos a partir del

serrín de *Pinus sp.* así como la activación con vapor de agua del carbonizado de madera de *Eucalyptus saligna* Smith.

Se comenzó por realizar un estudio termicogravimétrico del proceso de pirólisis de las maderas del que se obtuvieron datos de rendimiento y temperaturas de carbonización. Para ello se efectuó inicialmente un proceso de tamizado con sacudidor eléctrico. Se prepararon carbonizados a escala de laboratorio con los que se efectuaron nuevos ensayos termicogravimétricos para determinar rendimientos y parámetros cinéticos de la gasificación con CO₂ y vapor de agua a presión atmosférica. Se prepararon carbones activados con estos agentes activantes a escala de laboratorio, se determinaron las propiedades de la muestra a partir de un análisis previo y elemental y para el producto carbonoso se hizo igual análisis así como los rendimientos en función de las condiciones de preparación. Los carbones activados además, fueron analizados sobre la base de su estructura porosa y superficial, siguiendo las técnicas usuales y que se describen más adelante.

La **Figura 1** representa un esquema del trabajo experimental realizado en el laboratorio.

2.1- Análisis de la composición química (determinación de lignina, celulosa y hemicelulosa).

Determinación de lignina insoluble en ácido.

Se tomó 1 gramo de muestra (libre de extraíble), se colocó en un matraz Erlenmeyer, añadiéndosele 15 mL de disolución de ácido sulfúrico al 72 %. La mezcla formada se agitó por 2 horas, a intervalo reposo-agitación, transfiriéndose posteriormente a un balón, añadiéndosele agua destilada hasta una concentración de la disolución del 3%. Se sometió a ebullición, a reflujo, durante 4 horas. Finalmente se filtró el sólido formado. Se lavó la lignina libre de ácido con agua caliente y se secó en la estufa a temperatura de 60 °C, posteriormente se pesó hasta

masa constante.

El porcentaje de lignina se obtuvo por la siguiente expresión:

$$\% \text{ de lignina} = \frac{A \times 100}{W} = \frac{g.lignina}{g.muestra} \times 100 \quad (18)$$

donde:

A: masa en gramos de lignina.

W: masa en gramos de la muestra seca en estufa.

Determinación de celulosa.

Un gramo de la muestra (madera libre de extraíble), se puso en un matraz Erlenmeyer de 100 mL de capacidad y se le añadieron 25 mL de mezcla reactiva (disolución de ácido nítrico-etanol en proporción 1:4), llevándose a reflujo durante un tiempo de 1 hora, repitiéndose la operación 3 veces. Posteriormente se añadieron 25 mL de disolución al 1% de KOH y se puso a reflujo por 30 minutos. Se filtró en embudo Buchner, lavándose 4 veces con agua destilada caliente, el residuo resultante se lavó con una mezcla etanol-acetona, secándose en estufa a 160 °C por un tiempo de 15 minutos.

El porcentaje de celulosa se determinó por la siguiente expresión

$$\% \text{ de celulosa} = \frac{C \times 100}{W} = \frac{g.celulosa}{g.muestra} \times 100 \quad (19)$$

donde:

C : masa en gramos de celulosa.

W : masa en gramos de la muestra seca en estufa.

2.2- Estudio termicogravimétrico de la pirólisis.

El serrín de *Pinus sp.* se tamizó escogiéndose las partículas de tamaño más homogéneo entre 1 mm y 1,6 mm. Rodajas de *Eucalyptus sp.* se descortezaron y fueron aserradas tomándose partículas de igual tamaño a las seleccionadas para el serrín de *Pinus sp.*. Los ensayos de pirólisis fueron realizados en atmósfera inerte para lo que se usó un flujo de 60 cm³(STP)/min. de N₂ tipo N-50 y pureza 99,999 %.

Equipos.

Los ensayos termicogravimétricos se llevaron a cabo en un sistema modular de CI Electronics, provisto de horno eléctrico, tubo de cuarzo, cabeza de balanza, crisol de platino, termopares, programador de temperatura y un microprocesador para la adquisición de datos en forma de curva termicogravimétricas (TG), y termicogravimétrica diferencial (TGD). El equipo se esquematiza en la **Figura 2**.

Procedimiento.

Se colocaron 10 mg de serrín en la cápsula de platino ya que valores superiores pueden dar lugar al efecto de reacciones secundarias y problemas de transferencia de masas (Raveendran, K., y col., 1996). Seguidamente se colocó el tubo de cuarzo que hace de cierre estanco con la cabeza de la balanza, y se introdujo en el interior del horno. Simultáneamente se comenzó a pasar la corriente de N₂, manteniéndose durante 15 minutos a temperatura ambiente para permitir el barrido del aire existente en el sistema. Luego se puso en marcha el programa de calentamiento a una velocidad de 10 °C/min. hasta que el termopar situado junto a la cápsula indicó la temperatura final de reacción que fue en nuestro caso 900 °C según experiencias para materiales lignocelulósicos reportados por Cordero, T. y col., (1990). Los

valores de tiempo y masa fueron simultáneamente impresos y registrados en disquetes. Para las maderas de los *Eucalyptus ssp*, se aplicó igual procedimiento.

2. 3-Carbonización a escala de laboratorio.

Materiales.

El material de partida fue serrín del mismo tipo y tamaño indicado en el epígrafe 2.2 y a la vez este carbonizado fue el utilizado posteriormente en los ensayos de reactividad y activación. Asimismo se utilizó madera de *Eucalyptus saligna* Smith fragmentándolo en piezas cúbicas de 2 cm³ de tamaño. Se utilizó N₂ del tipo N-50 descrito también en el epígrafe anterior.

Equipo.

La carbonización se llevó a cabo en un horno horizontal tubular de 80 mm de diámetro y 750 mm de longitud y zona isoterma de 350 mm, modelo CTF 12/75 de Carbolite Furnaces Ltd., con posibilidad de programación y control de la temperatura. En su interior se introdujo un tubo de acero inoxidable con tapones de gomas en sus extremos colocándose la muestra en una navecilla de cerámica, ubicada a su vez dentro del tubo en la zona isoterma. El flujo de gas se controló a través de un rotámetro o controlador automático de flujo másico y la temperatura de la muestra con un termopar ubicado por encima de la misma. El esquema del equipo usado se observa en la **Figura 3**.

Procedimiento general

En este proceso los parámetros que intervienen son el tamaño de la partícula, la temperatura, el tiempo de estadía y la velocidad de flujo de gas inerte que deben superar un valor mínimo. Se trabajó con partículas suficientemente pequeñas y flujos

suficientemente grandes para que la difusión de los productos no sea lenta frente a la pirólisis y con un tiempo fijo de estadía, de forma que los carbonizados obtenidos se diferencien exclusivamente por la temperatura de carbonización. El tiempo de carbonización en general no es un parámetro que influye demasiado en las características del producto (Rodríguez- Mirasol, J., 1991), siendo elegido un tiempo de carbonización de 2 horas ya que tiempos superiores no originan cambios importantes en los carbonizados resultantes según las experiencias de Cordero, T, 1987. Con el fin de obtener carbonizados de diferentes materias primas con fines comparativos en la determinación del valor calórico, se obtuvieron carbonizados en hornos parvas.

Procedimiento para el horno horizontal.

Muestras de 10 g, se colocaron en una navecilla, que se introdujo en el interior del horno horizontal, en el centro de la zona isoterma. Se hizo pasar una corriente de 150 cm^3 (STP)/min. de N_2 puro (N-50), y se llevó el horno hasta la temperatura de carbonización a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Una vez alcanzada y estabilizada la temperatura de 700°C , se dejó carbonizar hasta 2 horas, luego se cortó el calentamiento y se dejó enfriar en corriente de N_2 hasta un valor de temperatura no mayor de 100°C . El producto se pesó ya frío. En todos los casos los carbonizados obtenidos mantuvieron un aspecto de astillas, siendo denominados C700Pc, C700Pt y C700Es, donde las letras finales simbolizan: ***Pinus caribaea*** Morelet **var. *caribaea*** (Pc), ***Pinus tropicalis*** Morelet (Pt) y ***Eucalyptus saligna*** Smith (Ec), respectivamente.

2.4- Carbonización en horno parva.

Con el objetivo de ampliar la gama de carbones en el estudio del cálculo teórico de los poderes calóricos de los carbonizados, éstos se obtuvieron también en horno

parva, utilizando trozos de maderas de tamaño variado entre 2,5 m y 0,5 m de largo y entre 0,10 m y 0,20 m de diámetro.

Las maderas seleccionadas fueron de la zona norte de la provincia de Pinar del Río correspondiente a los municipios de Viñales y La Palma.

Procedimiento.

Se efectuó la carbonización de estos precursores a partir de la selección al azar de la muestra, igual procedimiento se llevó a cabo para la selección de los carbonizados obtenidos. La carbonización se llevó a efecto en diferentes hornos distribuidos en las mismas zonas donde se seleccionaron las materias primas de partida.

Las maderas utilizadas se nombran: ***Conocarpus erecta*** L. (Ce) (yana), ***Dichrostachys cinerea***, Wight & Arm. (Dc) (marabú), ***Pinus caribaea*** Morelet **var. *caribaea*** (PcC) (costanera), ***Quercus oleoide C. y S. Var. Sagreana*** C.H. Mull (Qo) (encino) y ***Guasuma tomentosa*** HBK (Gt) (guásima). Se utilizó madera verde y de 2 meses de cortada.

2.5- Análisis inmediato.

Humedad (H).

Se utilizaron para este análisis las Normas CEFIC de 1986 y las Normas ASTM de 1993.

Se utilizó un crisol con tapa el que se secó a 120 °C, por un tiempo de 30 min., dejándose posteriormente enfriar en una desecadora, se pesó en balanza analítica con precisión de 0,001 g. La muestra se pesó en el crisol, llevándose el conjunto, crisol más la muestra, a la estufa una vez que ésta alcanzó la temperatura de 140 °C, por un tiempo de residencia de 3 h. Al cabo de este tiempo se tapó el crisol y se

pasó a una desecadora para su enfriamiento, pesándose el producto final hasta masa constante. La humedad se calculó de acuerdo con la siguiente expresión:

$$\% \text{ de H} = \frac{A - B}{A - C} \times 100 = \frac{g.\text{agua}}{g.\text{muestra}} \times 100 \quad (20)$$

donde:

A : crisol más masa de la muestra original.

B : crisol más masa seca.

C : crisol vacío.

Volátiles (V).

La determinación de volátiles se llevó a cabo en una mufla a 900 °C de acuerdo con la norma ASTM. Un gramo de la muestra seca se introdujo en un crisol con tapa y se colocó en la mufla a 900 °C durante 7 min. Luego se dejó enfriar el producto resultante con el crisol y su tapa.

Los cálculos se hicieron según la siguiente expresión:

$$\% \text{ MV} = \frac{100(B - F) - Mc(B - G)}{(B - G)} \times 100 \quad (21)$$

El divisor (B-G) se multiplica por (100-Mc)

B : masa del crisol más la muestra original.

F : masa del crisol más muestra después de tratada.

G : masa del crisol vacío.

Mc: humedad

Ceniza (C).

El crisol con la muestra seca y su tapa, se colocó en la mufla a 650 °C durante un tiempo no inferior a 16 h.

Se pasó a desecadora y después se pesó hasta masa constante.

Los cálculos se hicieron por la siguiente expresión:

$$\% C = \frac{F - G}{B - G} \times 100 = \frac{g.ceniza}{g.muestra} \times 100 \quad (22)$$

F: masa en g del crisol más las cenizas.

G :masa en g del crisol vacío.

B : masa en g. del crisol más la muestra.

El por ciento de carbono (Cf), se calculó por diferencia en base al 100 %.

2.6- Determinación del poder calórico.

El estudio energético se realiza como parte del proceso de caracterización de la materia prima a utilizar para la obtención de carbones activados acorde a los resultados obtenidos por otros investigadores (Garea, B., 1990). Por otra parte permite conocer sus posibilidades de ser aprovechado como fuente de energía alternativa en el propio proceso de activación, como es el caso del serrín, y en otras aplicaciones como pudiera ser, en este caso, el secado de la madera. Por tal razón, se hizo el estudio teórico y experimental de los valores calóricos del serrín de ***Pinus caribaea*** Morelet **var. *caribaea*** y su carbonizado, utilizando otras muestras como referencias.

Materiales.

Se utilizó para este estudio, el residuo de partida así como los carbonizados obtenidos a escala de laboratorio y los obtenidos en hornos parva. Para el estudio experimental de los valores calóricos se utilizó un calorímetro DSC25 de la Mettler TA 4000. Se efectuó asimismo un cálculo teórico de los valores calóricos del

material de partida y carbonizados, a partir de una nueva ecuación en función del análisis inmediato, comparándose los resultados obtenidos por el método experimental con los calculados por otras ecuaciones como la de Francis y Lloyd y la de Jiménez y González.

Procedimiento.

Se pesaron 5 mg de muestra en crisoles de Al, se obtuvieron los termogramas en un intervalo de temperatura entre 30 y 600 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.. Esta técnica se fundamenta en registrar el flujo calórico de una sustancia en función de la temperatura.

2.7- Ensayo termicogravimétrico de la gasificación de carbonizados con CO₂ y vapor de agua.

Materiales.

Se trabajó con carbonizados preparados según la técnica indicada en el epígrafe 2.3, de tamaño entre 0,3 mm y 1,2 mm, que es el tamaño de grano que se utilizó para activar. Los gases utilizados fueron N₂(N-50), CO₂(N-48) (de pureza mínima 99,998 %) y 100 % de vapor de agua.

Equipo.

El mismo que se indicó en el epígrafe 2.2.

Procedimiento para el estudio de gasificación isoterma con CO₂.

Se colocó en la cápsula una muestra de carbonizado C700. Se purgó inicialmente el sistema con 60 cm^3 (STP)/min. de N_2 puro, durante 15 min., a temperatura ambiente; posteriormente se empezó a calentar a una velocidad constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura deseada, registrando simultáneamente tiempo y masa. Al alcanzarse la temperatura deseada para la gasificación, se sustituyó el flujo de N_2 por uno de 60 cm^3 (STP)/min. de CO_2 (N-48), operando en régimen isotérmico hasta conversión total. Se dejó enfriar luego en flujo de N_2 .

Procedimiento para el estudio de gasificación isoterma con vapor de agua.

Se procedió de igual forma que para la gasificación con CO_2 , sólo que al alcanzarse y estabilizarse la temperatura final de reacción, el flujo de N_2 se sustituyó por un flujo de N_2 saturado de vapor de agua de 60 cm^3 (STP)/min. operando en régimen isotérmico hasta conversión total dejándose enfriar en atmósfera de N_2 .

2.8- Ensayos de activación en horno horizontal de laboratorio.

Materiales.

Para la activación con CO_2 , se utilizó como material de partida, carbonizado C700Pc, para la activación con vapor de agua se utilizaron los carbonizados C700Pc, C700Pt, y C700Es, utilizándose el tamaño de partícula comprendido en el intervalo de 0,3 a 1,2 mm como se indicó anteriormente. Los gases empleados fueron N_2 (N-50), CO_2 (N-48) y vapor de agua producido in situ, introduciendo agua destilada en el interior del horno.

Equipo.

Se utilizó el horno tubular representado en la **Figura 4**. Los gases se introdujeron por uno de los extremos del tubo de acero y en el caso de la activación con vapor de agua, esta se inyectó líquida a través del tubo de acero utilizando una bomba

peristáltica y un serpentín, con el fin de permitir su precalentamiento y vaporización antes de ponerse en contacto con la muestra.

Procedimiento para la activación con CO₂.

Se pesaron 2 g. de muestra con precisión de $\pm 0,0001$ g y se introdujo en el interior del tubo de acero, en el centro de la zona isotérmica del horno. Se tapó el tubo y se hizo pasar un flujo de N₂ de 150 cm³(STP)/min. por un tiempo de 15 min. Luego se inició el calentamiento a una velocidad de 10 °C/min. hasta que se alcanzó la temperatura de activación elegida; una vez estabilizada ésta se cambió el flujo de N₂ por uno de CO₂ (N-48) de 150 cm³(STP)/min. y se dejó activar durante un tiempo dado, variable para cada experimento. Alcanzado este tiempo, se cortó la calefacción y se dejó enfriar en una corriente de N₂ de 150 cm³(STP)/min. hasta un valor no superior a 100 °C. Una vez frío, se pesó el producto para calcular el rendimiento. Se prepararon así, a partir del carbonizado, carbones activados con distintos grados de activación.

Se obtuvieron dos series de carbones activados a temperaturas de activación de 750 °C y 875 °C , sobre la base de los resultados obtenidos en el estudio de reactividad.

Procedimiento para la activación con vapor de agua.

Previamente se cebó con agua el serpentín; luego se colocó la muestra en igual forma que en el caso de la activación con CO₂, la purga se llevó a cabo en corriente de N₂ de 150 cm³(STP)/min.; posteriormente se calentó a 10 °C/min., manteniendo el flujo de N₂. Cuando la temperatura interna alcanzó el valor deseado, se cortó el flujo de N₂ y simultáneamente se comenzó a bombear agua (STP) con un caudal de agua líquida de 0,147 cm³/min (flujo equivalente al utilizado en la activación con CO₂) durante el tiempo seleccionado para las diferentes pérdidas por combustión y variable para cada experimento. Alcanzado ese tiempo se cortó la calefacción y el

bombeo de agua, dejándose enfriar en una corriente de N_2 de $150\text{ cm}^3(\text{STP})/\text{min}$. hasta valor no superior a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez frío, se pesó el producto para poder obtener los rendimientos. Igual que en la activación con CO_2 , se prepararon dos series de carbón activado a las temperaturas de activación de $725\text{ }^\circ\text{C}$ y $850\text{ }^\circ\text{C}$.

2.9- Ensayos de caracterización.

2.9.1- Caracterización quimicofísica del serrín y los carbonizados.

Materiales.

Con el objetivo de que la muestra tuviera la mayor homogeneidad posible, se realizaron estos ensayos sobre el serrín de tamaño de partícula entre $0,6\text{ mm}$ y 1 mm , así como los carbonizados del mismo tamaño de partícula que el indicado en el apartado 2.7.

Análisis inmediato.

Se determinaron los porcentajes de cenizas y humedad según las normas CEFIC (1986) y ASTM (1993), por diferencia se calculó el carbono fijo.

Análisis elemental.

Se utilizó un aparato Perkin-Elmer, modelo 240 C, que permite determinar los porcentajes de carbono(C), hidrógeno (H) y nitrógeno (N), el porcentaje de oxígeno (O) se obtiene por diferencia sobre la base de muestra seca, descontando las cenizas.

2.9.2-Estructura porosa del serrín, carbonizados y carbones activados.

Adsorción de gases.

Se efectuó la adsorción de N_2 a 77 K y CO_2 a 273 K, en un equipo Autosorb-1 de Quantachrome Corporation sobre muestras desgasificadas a 180 °C y a un vacío igual o mayor de 50 mtorr durante 8 h. La adsorción de N_2 se llevó a cabo hasta una presión relativa máxima de 0,995 proporcionando el volumen de microporos hasta 2 nm de ancho y la de CO_2 hasta una presión relativa máxima de 0,03 que proporciona el volumen de microporos hasta 0,7 nm de ancho (Molina-Sabio, M. y col., 1996), (González, M.T. y col., 1997). Los parámetros de cálculo utilizados fueron, para el N_2 , un área molecular media de 0,162 nm² y un volumen específico de líquido saturado (a 77 K) de 1,239 cm³/g, en tanto que para el CO_2 se utilizó un área molecular media de 0,195 nm² y un volumen específico del líquido saturado (a 273 K) de 1,023 cm³/g.

El volumen de microporos y área de superficie se determinaron a partir de la ecuación BET (9 y 10) y de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (D-R) (11).

Métodos de distribución de poros.

Se utilizó el método MP de Mikhail, Brunauer y Boodor para la distribución del volumen de microporos y el **B.J.H** de Barret, Joyner y Halenda para el estudio de la distribución del volumen de mesoporos, representando la derivada del volumen respecto la derivada del logaritmo del radio del poro frente al radio de éste.

El radio del poro se calculó haciendo uso de la ecuación de Kelvin.

Porosimetría de mercurio.

Se utilizó un porosímetro de mercurio de la firma Carlo Erba modelo Porosimeter 4000, para determinar la densidad aparente, la macroporosidad así como la mesoporosidad correspondiente a un tamaño de poro superior a 8 nm (volumen de poro y distribución de tamaño de poro del serrín, carbonizados y carbones activados). La presión máxima alcanzada en los ensayos fue de 2 000 bar y en los cálculos se utilizó una tensión superficial de mercurio de 480 din/cm y un ángulo de contacto de 141,3 °.

Microscopía de barrido electrónico.

Se empleó un microscopio JEOL, modelo JSM 840, lo que permitió obtener información sobre la superficie externa y textura del material de partida, carbonizados y de los carbones activados.

2.10-Análisis estratégico.

Para el análisis estratégico de producción de carbón activado a partir del serrín, se estudiaron los requerimientos y características del entorno para identificar amenazas y oportunidades así como las condiciones internas que permiten identificar debilidades y fortalezas, en la producción de carbón activado. Se realizaron análisis de costos aproximados sobre la base de la información obtenida respecto a la planta de producción de carbón activado de Baracoa.

CAPÍTULO 3
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3-RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1-Preparación y caracterización de la materia prima.

3.1.1- Preparación de la materia prima.

Se efectuó un tamizado del material original resultando la siguiente distribución del tamaño de partícula:

>2.5 mm (2%)	e/1.00 y 0.63 mm (24.5%)
e/ 2.5 y 2.0 mm (4%)	e/ 0.63 y 0.125 mm (19 %)
e/ 2.0 y 1.6 mm (2.5 %)	<0.125 mm (20 %)
e/ 1.6 y 1.00 mm (28%)	

Como puede observarse, las partículas de tamaño entre 1 y 1.6 mm son las más abundantes, tomándose las de estas dimensiones para el estudio tanto para el serrín de *Pinus caribaea* Morelet **var. Caribaea** (Pc) como del *Pinus tropicalis* Morelet (Pt), lográndose a la vez la mayor homogeneidad en el tamaño de la partícula lo que garantiza una pirólisis homogénea de la materia prima.

3.1.2- Caracterización quimicofísica de la materia prima de partida.

En la **Tabla 1** se presentan los resultados del análisis de la composición química de las materias primas originales.

Se deriva de los datos de la tabla 1 que los valores de contenido de lignina y celulosa del *Pinus caribaea* Morelet **var. caribaea**, fundamentalmente, están dentro del rango de los reportados en la literatura consultada (Carballo Abreu, L.R. 1987), (Cartagena, María del C., 1992) lo que favorece el poder calórico de la madera y su carbonizado, como se podrá observar en las tablas 6, 7 y 8. Se destaca que sus por

cientos de lignina se diferencian fundamentalmente de los del *Eucalyptus pellita* F. Muell y *Eucalyptus citriodora* Hook siendo menor el por ciento de lignina de éstos últimos, aunque están en el rango de los reportados por la literatura (Díaz, A. 1986) y los obtenidos por otros investigadores (Urea, O., 1999).

Tabla 1. Composición química del serrín de *Pinus caribaea* Morelet *var. caribaea* y otras muestras comparativas, base seca (b.s.).

Muestras	% lignina	% celulosa	% hemicelulosa
Pc	26,91	48,00	25,09
Pt	31,13	47,71	21,16
Ep	19,21	43,18	37,61
Es	29,45	40,98	29,57
Ec	16,89	54,74	28,37

En la **Tabla 2** se exponen los resultados del análisis inmediato hecho a las muestras estudiadas y en la **Tabla 3** los correspondientes a la composición elemental.

Se puede observar en la tabla 2 que los valores, en por cientos, de volátiles, cenizas y carbono fijo, están en el rango de los obtenidos por otros autores, (Raveendran, K. and Ganesh, A., 1996a).

De igual forma se reflejan valores bastante próximos de carbono fijo, los cuales están en el rango de valores mostrados en la literatura (Cordero, T. y col.,1989), (Raveendran, K. and Ganesh, A., 1996a).

Como puede observarse, la materia prima de partida tiene un bajo contenido en cenizas, dato importante a considerar en la utilización tanto como fuente de energía directa como en la obtención de carbón primario o al preparar un carbón activado, ya que por una parte un alto contenido en materia inorgánica disminuye su capacidad calorífica (Raveendran, K. col., 1995), aunque por otra parte ésta presenta un efecto catalítico en el proceso de activación en la obtención de carbones

activados; por otro lado se obtiene un producto con un nivel bajo de impurezas, característica de gran importancia para las aplicaciones posteriores del carbón activado (Díaz, E., 1986), (Bansal, R.C., 1988).

Tabla 2. Análisis químico inmediato del serrín de *Pinus caribaea* Morelet *var. caribaea* y otras muestras comparativas (b.s.).

Muestras	% Volátiles	% Cenizas	% C. fijo
Pc	83,91	0,40	15,69
Pt	83,88	0,34	15,78
Ep	83,62	0,20	16,18
Es	82,00	0,06	17,94
Ec	85,70	0,38	13,92
Qr	83,61	2,31	14,10
Ph	82,50	0,50	17,10
Eg	85,69	0,29	14,00

Tabla 3. Análisis químico elemental del serrín de *Pinus caribaea* Morelet *var. caribaea* y otras muestras comparativas (b.s.).

Muestras	%C	%N	%H	%O
Pc	44,23	0,14	6,73	48,50
Pt	46,35	0,09	6,62	46,60
Ep	45,39	0,12	6,42	48,07
Es	44,74	0,12	6,27	48,81
Ec	43,27	0,10	6,63	49,62
Qr	50,30	0,20	6,10	41,10
Ph	48,91	0,10	6,00	44,50
Eg	47,20	0,10	6,00	46,70

Se observa en los resultados de la tabla 3 la similitud entre los resultados de las materias primas ensayadas y los de referencia.

Al comparar el por ciento de carbono fijo con el por ciento de carbono elemental, resalta una marcada diferencia, lo que es indicativo de un material sin ningún grado de carbonización ni estructura estable condensada acorde con los resultados de Cordero, T.y col., 1989.

3.2- Estudio termicogravimétrico de la pirólisis.

Para la obtención del carbón activado, se efectúa inicialmente un estudio termicogravimétrico de la pirólisis, del que se obtiene la información necesaria para determinar la temperatura de carbonización, conocer sobre el curso del proceso de pirólisis del material estudiado, así como tener un criterio energético del mismo.

El estudio de la pirólisis en atmósfera inerte permitió obtener curvas homogéneas y en la que pueden distinguirse las etapas de pérdida de humedad y la mayor pérdida de volátiles, donde se incluyen dos tramos, asignados en la bibliografía a la fracción de lignina y hemicelulosas el primero y a la celulosa el segundo.

Las **Figuras 5, 6, 7, y 8** representan las curvas de pérdida de masa frente a temperatura (TG) y derivada de la misma (TGD) correspondiente al serrín de ***Pinus caribaea* Morelet var. *caribaea*, *Pinus tropicalis* Morelet** así como ***Eucalyptus citriodora* Hook** y ***Eucalyptus saligna* Smith**, respectivamente.

De forma general se puede observar en todos los casos que el primer segmento de la curva TG consta de un pequeño descenso tendiendo posteriormente a la horizontalidad que se corresponde con la pérdida de agua de la materia prima original.

En el intervalo de valores de temperatura de 200 °C a 500 °C, se observa un hombro alargado correspondiente a la descomposición pirolítica de la muestra original, base seca (b.s.), de la fase cuantitativamente más significativa del proceso, completándose la descomposición térmica de la hemicelulosa y en su mayor parte

de la celulosa (Cordero, T. col., 1989), (Raveendran, K. and Ganesh, A., 1996a).

Durante este proceso de descomposición térmica a bajas temperaturas, se produce en el seno del sólido un gran número de reacciones de desproporcionamiento y recombinación, generalmente vía radicalina y que dan lugar al sólido carbonoso final. Esto coincide con una gran pérdida de masa en la muestra, como se ve en las Figuras TG lo que a su vez está relacionado, según resultados de Cordero, T., 1987, con la aparición de gran cantidad de volátiles ligeros o piroleñosos a bajas temperaturas (250-325 °C) y alquitranes a más altas (325-400 °C).

En el tramo final de las curvas TG y TGD, la descomposición del material lignocelulósico comienza una tendencia a la estabilidad dando muestra de una completa desvolatilización de la muestra original a temperaturas superiores a 600 °C. Las curvas TGD representan un máximo de descomposición a valores más o menos fijos de temperatura, lo que permite establecer un criterio de velocidad de descomposición del material de partida, (Ghetti, P. y col. 1996).

Se deriva la existencia de una semejanza en la curva normalizada del análisis TG y TGD de las especies de los dos géneros referidos, o sea, entre el ***Pinus caribaea*** Morelet ***var. caribaea***, ***Pinus tropicalis*** Morelet así como el ***Eucalyptus saligna*** Smith.

De los resultados obtenidos y discutidos anteriormente se puede parcialmente concluir que el serrín de ***Pinus caribaea*** Morelet ***var. Caribea*** presenta una composición química, composición elemental y resultados de análisis previo, amparados por los resultados de otros autores, poniéndose de manifiesto las posibilidades de esta materia prima para ser utilizada en la obtención de carbones para su posterior activación, a la par que pudiera servir de fuente energética en el propio proceso de activación.

3.3- Carbonización a escala de laboratorio.

Como ya referimos en el epígrafe 3.2, a un valor de temperatura de 700 °C se ha producido la mayor desvolatilización, aproximadamente el 80 % de la materia prima

estudiada. Considerando los resultados del estudio termogravimétrico de la pirólisis, los carbonizados se prepararon a la temperatura de 700 °C, lográndose así una porosidad original que facilite su posterior activación.

Los rendimientos de carbonización para el serrín de *Pinus caribaea* Morelet **var. caribaea**, y para el aserrín de *Pinus tropicalis* Morelet fueron del 22,8 % mientras que para el *Eucalyptus saligna* Smith fue de un 21,3 %, esto dos últimos se han utilizado como referencia comparativa para posteriores análisis; tales valores de rendimiento están acorde con los obtenidos en termobalanza, considerando las diferentes condiciones de trabajo como es la menor masa utilizada en la termobalanza que permite una distribución más uniforme de las temperaturas.

Resultados del mismo orden han sido reportados por otros autores, (Cordero, T. y col., 1989), (Giménez, L. y González, F., 1991).

Se utilizaron otros carbones como referencia tales como los obtenidos a partir de *Eucalyptus grandis* (Uruguay), *Quercus rotundifolia* y *Pinus halepensi* (España), identificados en las tablas como, (Eg), (Qr) y (Ph), respectivamente, así como los carbones obtenidos en hornos tradicionales.

La humedad de los carbonizados resultó del orden del 4%, que coincide con los valores obtenidos en termobalanza cuando estos carbonizados fueron gasificados. Este valor de humedad se toma en cuenta para los cálculos sobre base seca.

En la **Tabla 4** se muestran el análisis inmediato de los carbonizados a escala de laboratorio y de los carbonizados de referencia.

Se puede observar que los carbonizados tienen un contenido en ceniza bastante bajo, dato muy relacionado con su poder calórico y la calidad del carbón activado, pues se obtendría finalmente un producto con bajo grado de impurezas, lo que es de gran importancia en sus aplicaciones futuras como carbón activado, sobre todo en medio acuoso.

Si se comparan los valores de por ciento en ceniza de la materia de partida con el valor correspondiente a los carbonizados, vemos cómo los valores son superiores en estos últimos, lo que se debe al efecto de desvolatilización.

En la **Tabla 5** se reflejan los resultados del análisis químico elemental de los carbonizados estudiados.

Podemos observar que el contenido de carbono elemental, que en la materia prima original no supera en la mayoría de los casos el 50%, aquí aumenta hasta valores superiores del 90% dando muestra de la existencia de una estructura carbonosa condensada.

Por otra parte las pérdidas de heteroátomos presentes en los grupos funcionales del material lignocelulósico, como consecuencia de la desvolatilización, se deriva de la disminución del por ciento de oxígeno al carbonizar, lo que está acorde con otras experiencias reflejadas en la literatura (C.F., Vella Mercedes, M. y col., 1989), (Sugawara, K. y col., 1995), (Lázaro María, J. y col., 1996). En la misma tabla se observa que para los carbonizados y las maderas de referencia C600Qr, C600Ph y C800Eg, los valores son distintos a los obtenidos para los carbonizados C700, esto se debe en parte a las diferencias entre el material original pero en gran medida a las diferentes temperaturas de carbonización utilizadas y a que la estructura carbonosa resultante se va condensando cada vez más, a medida que va aumentando la temperatura y se va produciendo, fundamentalmente, pérdida de H_2 , lo que coincide con los resultados obtenidos por Cordero, T., 1987.

De los resultados obtenidos de la carbonización a escala de laboratorio, se deriva poder predecir las amplias posibilidades de utilización de estos carbones en la obtención de carbones activados, así como su aplicación, desde el punto de vista energético, en el proceso de activación al igual que la madera original.

Tabla 4. Análisis químico inmediato de los carbonizados de serrín de *Pinus caribaea* Morelet *var. caribaea* y el de otras muestras comparativas (b.s.).

Carbonizados	%Volátiles	%Ceniza	% Carbono fijo
C700Pc	5,46	1,96	92,58
C700Pt	8,86	1,85	89,29
C700Es	6,55	1,90	91,55
C600Qr	13,2	3,20	83,60
C600Ph	13,4	1,71	84,90
C800Eg	8,7	1,90	89,40

Tabla 5. Análisis químico elemental de los carbonizados de serrín de *Pinus caribaea* Morelet *var. caribaea* y el de otros comparativos (b.s.).

Carbonizados	%C	%N	%H	%O
C700Pc	93,07	0,35	1,06	3,56
C700Pt	95,46	0,47	1,43	2,64
C700Es	91,61	0,44	1,67	4,38
C600Qr	89,39	0,43	2,19	4,69
C600Ph	87,36	0,26	2,18	8,49
C800Eg	99,3	0,10	2,10	7,50

3.4-Determinación del poder calórico.

Debido al elevado costo que implica determinar experimentalmente el valor calórico de cualquier material, se han establecido ecuaciones que permitan determinar este parámetro para diferentes productos de la pirólisis (carbón, líquidos y gases) de la madera a partir de las fracciones iniciales de celulosa, lignina, sílica y ceniza libre de sílica, llegándose a conclusiones respecto a la influencia de estos componentes en el valor calórico de los diferentes productos de la misma (Raveendran, K.y Ganesh, A.,1996a).

De igual forma, ecuaciones para el cálculo del valor calórico del bagazo de la caña de azúcar y del meollo fueron establecidas por Hugot y Chou W.Y. respectivamente, citados por De Armas Casanova, Carlos M. y González Penichet, L., (1986).

Otros resultados como los de Francis, H.E. y Lloyd, W.G. (F-LI), (1983), establecieron las siguientes ecuaciones:

$$Q=0.3456(\%C)+1.2334(\%H)-0.1288(\%O) \quad (23)$$

$$Q=0.3578 (\%C)+1.1356(\%H)+0.0594(\%N)-0.0845(\%O)-0.974 \quad (24)$$

que se han obtenido por análisis de regresión para el cálculo del valor calórico a partir de la composición elemental para diferentes carbones. Estas expresiones son aproximaciones empíricas, pero al aplicar la ecuación (24) que es la corregida para el cálculo de los valores calóricos de residuos forestales (b.s.), se obtuvieron los resultados que se muestran en la **Tabla 6**.

En la tabla 6 se pueden comparar los resultados obtenidos por los cálculos teóricos y los experimentales donde la diferencia está marcada por errores que superan el 7 % y en el caso del Pt sobrepasa el 10 %, mientras que para los resultados de Francis y Lloyd (F-LI) fueron, en carbones, de 0.79%. Esto resulta de importancia, ya que parece indicar que la ecuación propuesta por estos autores parece reproducir los datos para materiales con contenido en carbono elemental más alto y no es suficientemente buena para la madera si se estableciera un criterio de error de $\pm 5\%$.

De igual forma Shafyzadeh, F. y col., (1976) y Tillman, D.A., (1978), establecieron ecuaciones para el cálculo del valor calórico considerando el por ciento de contenido en celulosa, lignina y extraíbles; los resultados obtenidos por Jiménez, L. y González, F., 1991 al aplicar estas ecuaciones al cálculo de poderes calóricos a maderas y residuos de origen agrícola dieron errores muy altos, por lo que estos autores establecieron una ecuación que les permitió hacer el cálculo teórico de los valores calóricos a partir de los datos del análisis inmediato de estos materiales:

$$HP = -10814.08 + 313.30T$$

(25)

donde HP es el valor calórico y T es la suma del contenido total de volátiles (V) y carbono fijo (Cf) del material estudiado. Esta expresión reproduce valores calóricos de diferentes residuos de origen vegetal considerando un error menor al 10%, según los propios autores.

Tabla 6. Valores calóricos calculados por la ecuación de F-LI, para el serrín de *Pinus caribaea* Morelet *var. caribaea* y de las muestras de comparación (b.s.), kJ/g).

Muestras	%C	%N	%H	%O	F-LI	Exp.	% Díf.
Pc	44,23	0,14	6,73	48,50	18,40	19,95	7,77
Pt	46,35	0,09	6,62	46,60	19,19	21,80	12
Ep	45,39	0,12	6,42	48,07	18,50	20,41	9,36
Es	44,74	0,12	6,27	48,81	18,03	20,08	10
Ec	43,27	0,10	6,63	49,62	17,85	19,35	7,75
Qr	50,30	0,20	6,10	41,10	20,49	19,70	4
Ph	48,90	0,10	6,00	44,50	19,58	20,20	3,07

Al extender esta expresión al cálculo de los valores calóricos de los carbonizados, se observa que los resultados no son buenos, tal y como se muestra en la **Tabla 7**. Las diferencias entre los resultados experimentales y los teóricos son, en la mayoría de los casos, superiores al 35%. Presumiblemente esto sea debido a la forma de la ecuación ya que se engloba en el término independiente los volátiles y el carbono fijo, así se obtendrían valores de poderes calóricos iguales para sólidos distintos, por ejemplo: una madera con el 82% en volátiles y el 16% en carbono fijo tendría el mismo poder calórico que un carbón vegetal con 16% en volátiles y el 82% en

carbono fijo. Se entiende entonces que esta ecuación no es válida para el cálculo de valores calóricos de carbonizados, mientras que la de Francis y Lloyd, según se vio anteriormente, resultaba más adecuada para el cálculo de valores calóricos de los carbones minerales que para la madera.

Por lo anteriormente expuesto y dado lo complicado, que por las necesidades de recursos, puede resultar la determinación del análisis elemental de estos materiales en los países en vía de desarrollo y poder calcular así los valores calóricos aplicando la ecuación de Francis y Lloyd, mientras que por otra parte se hace imposible aplicar la ecuación J-G al cálculo de los poderes calóricos de los carbonizados, se pensó en este trabajo de Tesis de doctorado sería útil poder obtener los valores calóricos de estos combustibles alternativos a partir de una nueva ecuación (NE) que se apoyara en los valores de por ciento de materia volátil y carbono fijo y que a su vez fuera aplicable tanto al material original como a carbonizados. Para ello se propone la siguiente ecuación:

$$pc=0.3563(\%Cf)+0.1755(\%V) \quad (26)$$

donde :

pc: poder calórico de la muestra (kJ/g)

Cf: por ciento de carbono fijo

V: por ciento de materia volátil

Para la obtención de la ecuación se sometieron los valores de V y Cf a un análisis de regresión lineal, con el poder calórico (pc) como variable dependiente, los resultados del análisis estadístico se muestra en el **Anexo 5**, donde se refleja la validez de la regresión por el valor de R^2 , el elevado por ciento en que la regresión es válida, así como la significación en la importancia de los coeficientes. Una vez obtenida se le aplicó la ecuación a 14 carbones obtenidos a diferentes temperaturas, en laboratorio, así como a carbones obtenidos en horno parva a partir de maderas de la provincia de Pinar del Río a modo de extensión de la validez de la ecuación para el

cálculo de poderes calóricos; por último la ecuación se aplicó, con igual objetivo que en los carbonizados, a 7 muestras de materia prima original. En la **Tabla 7**, se muestran los resultados obtenidos al aplicar esta ecuación a los carbones y su comparación con los resultados obtenidos para las muestras estudiadas con la ecuación J-G, observándose que las diferencias entre los valores teóricos y los experimentales no difieren en la mayoría de los casos del 4 %.

Tabla 7. Valores calóricos calculados por las ecuaciones J-G y N-E del carbonizado de serrín de *Pinus caribaea* Morelet *var. caribaea* y los de comparación (b.s.), (kJ/g).

Carbones	% V	% Cf	J-G (a)	N-E (b)	Exp.	%dif.(a)	%dif (b)
C700Pc	5,46	91,58	19,58	33,58	31,2	35,2	7,62
C700Pt	8,86	89,29	19,93	33,01	32,7	39,0	0,94
C700Es	6,55	91,55	19,92	33,78	32,2	38,14	4,9
Qr*							
500 °C	17,55	79,7	19,64	31,47	30,2	35,0	4,2
550 °C	14,70	82,20	19,54	31,86	32,7	40,2	2,57
600 °C	13,21	83,62	19,51	32,10	32,2	39,4	0,01
Ph*							
500 °C	20,22	78,20	20,01	31,41	30,8	35,0	1,98
550 °C	18,11	80,32	20,01	31,78	31,50	36,50	0,88
600 °C	13,41	84,90	19,98	32,60	31,40	36,37	3,8
Ce ^{1**}	24,54	62,39	16,42	26,53	27,10	39,4	2,1
Dc ^{1**}	23,06	68,64	17,90	28,50	27,98	36	1,8
PcC ^{2**}	20,36	76,71	19,62	30,90	29,41	33	5,06
Qo ^{2**}	17,44	76,79	18,69	30,42	31,18	40	2,44
Gt ^{2**}	16,13	73,39	17,23	28,98	30,21	43	4,07

* Obtenidos en el laboratorio con madera de 3 meses de cortada.

** Obtenidos en horno tradicional.

¹ madera verde.

² madera con dos meses de cortada.

En el cálculo teórico de los valores calóricos, estos son del orden de los reportados en la literatura en condiciones experimentales semejantes (C.F. Vella, María M. y col. 1989), (Cordero, T. y col. 1989), (Jiménez, L. y González, F., 1991), (Ghetti, P. y col., 1996).

En la **Tabla 8**, se exponen los valores calóricos calculados para el serrín y otras maderas, aplicando la ecuación J-G y la nueva ecuación (NE), con fines comparativos. Analizando estos resultados se observa que en todos los casos la diferencia entre los valores calculados por la ecuación de Jiménez y González (J-G) y los experimentales, es menor del 10%, lo que se corresponde con los valores obtenidos por sus autores para otros ensayos. De igual forma, los datos del cálculo realizado por la nueva ecuación, no presentan una diferencia de más de un 4 % en la mayoría de los casos, al igual que para los carbonizados, siendo muy parecidos a los obtenidos por la ecuación J-G.

Tabla 8. Valores calóricos calculados por las ecuaciones J-G y N-E, del serrín de *Pinus caribaea* Morelet *var. caribaea* y de las muestras comparativas (b.s.), (kJ/g).

Muestra	%V	%Cf	J-G (a)	N-E (b)	Exp.	% Dif (a)	% Dif (b)
s							
Pc	83,9	15,70	20,39	20,32	19,95	2,21	1,8
Pt	84,9	14,76	20,41	20,16	21,8	6,37	7,5
Ep	83,6	16,20	20,45	20,44	20,41	0,19	0,15
Es	82,0	17,94	20,49	20,78	20,08	2,04	3,5
Ec	84,7	13,92	20,08	19,82	19,35	3,70	2,4
Qr	83,6	14,10	19,79	19,70	19,70	0,45	0
Ph	82,5	17,10	20,39	20,07	20,2	0,94	0,64

Se puede deducir de los valores reflejados en las tablas anteriores que la nueva ecuación da resultados teóricos del orden de los experimentales tanto para el material original como sus carbonizados, conduciendo a su vez a claras evidencias de las posibilidades energéticas del serrín de ***Pinus caribaea* Morelet var. *caribaea*** y de su carbonizado, que como ya se ha comentado con anterioridad, pueden ser aprovechadas tanto en el propio proceso de activación, como en otros de interés industrial como podría ser el secado de la madera, lo que explica que el destino energético del serrín así como su aprovechamiento para la obtención de carbones activados, no son procesos que compiten a nivel industrial.

3.5- Estudio de la gasificación y reactividad de los carbonizados.

Con el objetivo de estudiar la reactividad con CO₂ y vapor de agua del carbonizado de serrín de ***Pinus caribaea* Morelet var. *Caribaea*** previo al proceso de activación en horno tubular, se realizaron experimentos de gasificación en termobalanza tal como se indicó en la parte experimental, a diferentes temperaturas y con diferentes agentes gasificantes. Serrín de ***Pinus tropicalis* Morelet y *Eucalyptus saligna* Smith**, fue utilizado a modo de comparación y extensión de los resultados a otras muestras.

3.5.1- Gasificación y reactividad con CO₂.

En este epígrafe se muestran los resultados obtenidos en el estudio de la gasificación con CO₂ de los carbonizados a 700 °C.

Representando gráficamente la reactividad frente a la conversión para distintas temperaturas de gasificación, se obtienen las curvas de la **Figura 9**. En ella se observa que para un mismo valor de conversión (x), la reactividad aumenta a medida que aumenta la temperatura del experimento. La forma de estas curvas hace pensar que a medida que aumenta la conversión, sobre todo para altas temperaturas, aparece un claro aumento del área de superficie que se produce con la gasificación y de ahí el aumento de la reactividad. El aumento del área superficial durante la gasificación se traduce en un aumento en la cantidad de centros activos, ambos aumentos, el de área superficial como el de centros activos, tiene un efecto positivo sobre la reactividad de los carbonizados.

En la **Tabla 9** se muestran los valores de reactividad (min.^{-1}) para cada conversión a las diferentes temperaturas de gasificación estudiadas.

Tabla 9. Valores de reactividad ($\cdot 10^3$) con CO_2 del C700Pc a diferentes temperaturas de gasificación.

Conversión	775 °C	800 °C	825 °C	850 °C
X = 0,2	2,0	3,6	6,8	12,1
X = 0,4	2,3	4,2	7,9	14,3
X = 0,6	3,4	5,6	10,1	19,0
X = 0,8	6,4	9,7	14,3	23,9

De la **Figura 9** y los datos de la **Tabla 9** se deriva que para cada valor de temperatura de gasificación, se observa que inicialmente la reactividad de los carbonizados se mantiene bastante constante hasta valores próximos a 0.5, a partir del que se observa un aumento considerable de la reactividad.

En general, este aumento en la reactividad se ha explicado por una parte, como consecuencia del aumento de superficie del carbonizado durante el proceso de la gasificación y por otra debido al efecto catalítico de los iones metálicos presentes, que a estos niveles de conversión presentan concentraciones importantes. A valores

de conversión por encima de 0.95 el brusco ascenso de la reactividad puede estar relacionado con el efecto catalítico del mineral al aumentar su concentración en el sustrato. Debido a esto, en la mayoría de los estudios de reactividad de carbonizados o de carbones minerales se llega a discutir hasta valores de conversión 0,8 a 0,9. Resultados similares han sido obtenidos por Tancredi, N. y col. (1996) para maderas de *Eucalyptus grandis*.

La gráfica de Arrhenius ($\ln R$ frente a $1/T$), a diferentes conversiones, permitió la obtención de líneas rectas (**Figuras 10, 11, 12 y 13**), lo que se demuestra con los valores de coeficiente de determinación. En la **Figura 14** se representan conjuntamente los gráficos de Arrhenius para los experimentos anteriores observándose las líneas rectas prácticamente paralelas.

Estas figuras junto con los valores de energía de activación reflejados en la **Tabla 10** y que se corresponden con los obtenidos por otros autores (De Groot, W. F. and Richards, G.N., 1989), (Calemma,V. and Radovic, L.R., 1991), (Rodríguez-Mirasol, J. y col., 1993a), (Tancredi, N.y col., 1996a), dan muestras de que la gasificación con CO_2 bajo las condiciones experimentales ensayadas para este trabajo de Tesis, es un proceso controlado por la etapa química.

En la **Figura 15** se comparan las curvas de conversión frente al tiempo para los carbonizados a 700 °C de *Pinus caribaea* Morelet *var. caribaea*, *Pinus tropicalis* Morelet y *Eucalyptus saligna* Smith. Como puede observarse, las curvas correspondientes a los carbonizados son prácticamente coincidentes mientras que la del *Eucalyptus sp.* se va retrasando a mayores temperaturas. Esto indica, como puede verse en la **Figura 16**, la menor reactividad del carbonizado del *Eucalyptus sp.* respecto a los carbonizados de *Pinus sp.*. Esta ligera diferencia de reactividad puede explicarse sobre la base a la menor área superficial del carbonizado de

Eucalyptus sp., así como su menor por ciento de materia mineral lo que incide en un menor efecto catalítico durante el proceso de reacción.

Tabla 10. Valores de energía de activación (E_a) (kJ/mol) del C700Pc a diferentes temperaturas de gasificación con CO_2 y a los valores de conversión estudiados.

Conversión	Energía de activación
X=0,2	249,8
X=0,4	258,7
X=0,6	233,8
X=0,8	193,7
	$E_a = 234 \text{ kJ/mol}$

3.5.2- Gasificación y reactividad con vapor de agua.

Al igual que para la gasificación con CO_2 , se ha estudiado la gasificación de serrín de ***Pinus caribaea*** Morelet **var. *Caribaea*** con vapor de agua a distintas temperaturas. Las curvas de conversión-tiempo para las diferentes temperaturas de gasificación se representan en la **Figura 17**. En ella se observa cómo a medida que aumenta la temperatura de gasificación la curva de conversión se muestra menos inclinada indicando una mayor velocidad de gasificación.

A partir de los datos de conversión frente a tiempo, se deduce al igual que para la reactividad con CO_2 , las curvas de reactividad-conversión a partir de las cuales se pueden calcular los datos de reactividad a conversiones constantes para distintas temperaturas y así construir las gráficas de Arrhenius de donde se pueden calcular las energías de activación.

En la **Tabla 11**, se resumen los valores de reactividad obtenidos para las reacciones de gasificación con vapor de agua a distintas temperaturas para distintos niveles de conversión. La correspondiente gráfica de Arrhenius se muestra en la **Figura 18**.

Tabla 11. Valores de reactividad ($\cdot 10^3$) de la gasificación con vapor de agua del C700Pc a las diferentes temperaturas de gasificación.

Conversión	750 °C	775 °C	800 °C	825 °C
X=0,2	0,7	1,3	3,0	4,1
X=0,4	0,8	1,4	3,7	5,3
X=0,6	0,93	1,98	4,5	8,1
X=0,8	1,7	3,4	6,1	10,9

Como puede observarse, las líneas obtenidas son bastante paralelas, indicativas de que el modelo homogéneo se cumple en el intervalo de conversión estudiado. Por otro lado, el hecho de que se ajusten bastante bien a una recta nos indica que en el intervalo de temperaturas estudiadas no existe un cambio de mecanismo, o al menos este no ocurre de una manera clara. A partir de las pendientes de estas curvas, se obtienen los valores de energía de activación que se presentan en la

Tabla 12.

Tabla 12 Valores de energía de activación obtenidos para la gasificación del carbonizado C700Pc con vapor de agua para distintos niveles de conversión.

Conversión	Ea (kJ/mol)
X = 0,2	230
X = 0,4	251
X = 0,6	277
X = 0,8	230
Ea = 247 kJ/mol	

El valor medio obtenido, 247 kJ/mol, está muy próximo a los valores aportados en la bibliografía por Meijer, R. y col., en 1994 (256 kJ/mol) para gasificación de carbones con vapor de agua en las mismas condiciones. Este valor de energía de activación es propio de reacciones donde existe control de la etapa química.

Finalmente **la figura 19** representa la comparación de las curvas conversión-tiempo con vapor de agua para el carbonizado de serrín de ***Pinus caribaea*** Morelet ***var. caribaea*** con la del ***Pinus tropicalis*** Morelet y el carbonizado de ***Eucalyptus saligna*** Smith. Se puede observar al igual que para el análisis de la gasificación con CO₂, la menor reactividad del carbonizado de ***Eucalyptus saligna*** Smith respecto a los carbonizados de ***Pinus caribaea*** Morelet ***var. Caribaea*** y ***Pinus tropicalis*** Morelet.

Por las razones antes expuestas, se seleccionaron temperaturas extremas del intervalo estudiado para obtener carbones activados tanto con vapor de agua como con CO₂ y así determinar las características estructurales de esos carbones activados pudiendo abordar la discusión con las garantías de que, si en el horno tubular igual que aquí, no hay cambio de mecanismo de reacción, debiera obtenerse carbones muy parecidos para iguales valores de pérdida por combustión tanto a bajas como a altas temperaturas de activación y para cualquier gas activante. Si esto no fuera así, habría que pensar que dicho cambio de mecanismo sí se produciría.

3.6-Carbones activados.

Se estudia en este capítulo la preparación de distintos carbones activados a partir de serrín *Pinus caribaea* Morelet *var. Caribaea* por activación con CO₂ y vapor de agua a distintas temperaturas y tiempos de activación.

Preparación de los carbones activados.

En las **Tablas 13 y 14** se muestran los nombres de los carbones activados obtenidos, rendimientos globales (RG) en por ciento base a materia prima original conjuntamente con el tiempo de activación en horas (t(h)) y pérdida por combustión aparente (PC) para los carbones activados con CO₂ y los activados con vapor de agua. Estos resultados se exponen en este mismo epígrafe para poder comparar los rendimientos, de una forma más directa, entre los carbones activados con CO₂ y los activados con vapor de agua como preámbulo a la posterior discusión por series. En los nombres, las primeras dos letras simbolizan la especie forestal, tal como se explicó en la introducción del Capítulo 2, la tercera letra simboliza el agente activante utilizado (CO₂ (D) o vapor de agua (V)), el número de tres cifras que le sigue simboliza la temperatura de activación y las dos últimas cifras, representan el valor de pérdida por combustión.

De los datos expuestos en las tablas 13 y 14, se observa cómo el rendimiento obtenido desciende con el aumento del tiempo de activación, notándose a su vez, la estrecha relación entre la disminución del rendimiento y el aumento de la pérdida por combustión. De la comparación de ambas tablas se deriva que para valores de RG iguales o semejantes y PC también iguales o semejantes como el PcD750-29 y el PcD750-77 comparados con el PcV725-27 y el PcV725-71, los tiempos de activación necesarios para obtener tales resultados son mayores en la activación con CO₂ que

con vapor de agua. Igual ocurre con los valores de temperaturas más elevados como sucede con los carbones activados PcD875-28 y PcD875-48 al compararlos con el PcV850-29 y PcV850-49, aunque en este caso, a elevadas temperaturas de activación, las diferencias son menores. Esto revela, la mayor reactividad del carbonizado con vapor de agua que con CO₂ en el intervalo de temperaturas de activación estudiado.

Tabla 13- Rendimientos globales y otros parámetros de la activación de los carbones activados con CO₂.

Temperatura de activación (°C)	Nombre	t (h)	(RG) (%)	(PC) (%)
750	PcD750-29	10	16,2	29
	PcD750-61	30	9	61
	PcD750-77	42	5	77
875	PcD875-28	0,5	19	28
	PcD875-48	1	13,8	48

Tabla 14- Rendimientos globales y otros parámetros de la activación de los carbones activados con vapor de agua.

Temperatura de activación (°C)	Nombre	t (h)	(RG) (%)	(PC) (%)
725	PcV725-27	3	17,4	27
	PcV725-47	8	12,7	47
	PcV725-61	14	10,4	51
	PcV725-71	20	6,8	71
850	PcV850-29	0,42	19	29
	PcV850-49	1	13,8	49
	PcV850-68	1,40	8,75	68
	PcV850-75	2	6,73	75

3.6.1-Estructura porosa de los carbones activados obtenidos.

Se muestran los resultados por series comparándolos finalmente entre ellos para un mismo agente activante y luego para diferentes agentes activantes.

Debido a las limitaciones de la adsorción del N_2 , a 77 K, a bajos valores de presión relativa motivado por su baja difusión en los poros estrechos y por la baja temperatura de adsorción utilizada, se estudió la adsorción de CO_2 a 273 K pues a bajos valores de presión relativa el CO_2 a este valor de temperatura se adsorbe mejor que el N_2 a 77 K, debido a la mayor temperatura de adsorción de uno respecto al otro, a pesar de ser semejantes las dimensiones moleculares de ambas moléculas; la comparación de las isothermas y los datos de adsorción obtenidos por adsorción de N_2 y CO_2 para un determinado carbón, da una idea bastante exacta de cómo es su estructura microporosa. De la adsorción de CO_2 a 273 K se obtuvo, mediante la ecuación de Dubinin Radushkevich (DR), el volumen de microporos estrechos de cada carbón activado.

De la adsorción de N_2 a 77 K se obtuvieron las isothermas correspondientes y los datos de área BET, asimismo a partir de la representación de Dubinin se calcularon los demás parámetros de la estructura porosa de los carbones activados. Se determinó el volumen de microporos de tamaño hasta 2 nm de ancho, correspondiente a un máximo de 0.385 de presión relativa (pr); mesoporos estrechos con tamaño límite de 8 nm de ancho, correspondiente a un valor de presión relativa igual a 0.787; los mesoporos anchos con tamaño de 8 nm hasta 50 nm de ancho, se obtuvieron por intrusión de mercurio y el volumen total de mesoporos, por la suma de los volúmenes de mesoporos obtenidos por adsorción de N_2 a 77 K más los obtenidos por intrusión de mercurio hasta un tamaño de 50 nm, los volúmenes de macroporos (poros de tamaño superior a los 50 nm), se obtuvieron por intrusión de mercurio. La caracterización se completó con la obtención de las distribuciones de

microporos y mesoporos.

3.6.2- Caracterización de los carbones activados con CO₂: Series PcD750 y PcD875.

Caracterización con CO₂.

Las **Figuras 20 y 21** representan las isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K de las series PcD750 y PcD875, respectivamente.

La adsorción de CO₂ contempla sólo el llenado primario de microporos donde existe un elevado potencial de adsorción, lo que está asociado con la forma curvada de la isoterma de CO₂.

Se puede identificar en la Figura 20 el carácter microporoso del carbonizado de partida y cómo al aumentar el valor de PC las isotermas se hacen más elevadas y menos curvas en su zona de bajas presiones lo que está relacionado con la ampliación del volumen de microporos, posiblemente se ha producido la apertura de microporos bloqueados y se han creado otros nuevos ampliándose la superficie de adsorción, lo que refleja que se ha favorecido un mecanismo de cobertura de la superficie. Al incrementarse la pérdida por combustión hasta el 77 % la curva pierde altura quedando por debajo de la isoterma obtenida para el PcD750-61 (61 % de PC), lo que es indicativo de que ha ocurrido una destrucción de microporos estrechos o que se han abierto hacia microporos anchos, observándose por tanto una disminución del área de superficie de adsorción disponible para las moléculas de CO₂, como se refleja en la Tabla 15, resultados estos que se corresponden con las experiencias de otros autores (Martín Martínez, J.M., 1995), (Rodríguez-Reinoso, F. y col., 1995).

Un comportamiento similar al descrito por la serie PcD750 (Figura 20), puede observarse para la serie PcD875 (Figura 21), no viéndose la disminución de volumen de microporos que se planteó en la serie anterior para el caso del carbón activado PcD750-77, considerando la no comparación entre carbones activados a más elevado grado de activación.

En ambas Figuras se refleja, en todo caso, la existencia de una microporosidad

estrecha con capacidad de adsorber moléculas de CO₂, lo que permite tener un criterio favorable acerca de las posibilidades de que estos carbones activados obtenidos de serrín de *Pinus caribaea* Morelet *var. caribaea*. pudieran ser aplicados en la descontaminación del medio ambiente gaseoso dada su capacidad de capturar uno de los mayores contaminantes del medio ambiente según la literatura (Grupo Royal Ducht/Shell, 1991), (Salas-Pelegrín, M.A y col., 1994).

Caracterización con N₂.

Las **Figuras 22 y 23** muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de los carbones activados de las series PcD750 y PcD875 respectivamente.

Comparando las isotermas de los PcD750 se puede observar que para el carbón activado con 29 % de PC se obtuvo una isoterma típica tipo I con una rama de saturación prácticamente horizontal a partir de presiones relativas entre 0,1 y 0,2 indicando esto el carácter microporoso del carbón activado obtenido a este valor de pérdida por combustión. Al contrario, las isotermas del PcD750-61 y PcD750-77, muestran una amplia separación respecto a la isoterma del PcD750-29, confirmación de que ha habido un desarrollo de la estructura porosa con el incremento del grado de activación. El volumen de microporos ha aumentado y la isoterma presenta un ángulo de curvatura más redondeado lo que sugiere que ha ocurrido un ensanchamiento de la microporosidad estrecha, resultados similares han sido obtenidos para carbones activados de madera de *Eucalytus grandis* por Tancredi, N. y col., (1996) y para carbones activados obtenidos a partir de lignina por Rodríguez-Mirasol y col., (1993). Asimismo, se observa un ciclo de hystéresis lo que indica el desarrollo de la mesoporosidad por lo que se está en presencia de una isoterma tipo IV asociada a la condensación capilar en los mesoporos acorde con Sing, K.S.W y col., 1985.

La adsorción de N₂ se efectuó dentro del rango completo de presiones relativas donde tiene lugar el llenado secundario o cooperativo de los microporos más anchos según la teoría del llenado del volumen de microporos a la que se hizo referencia en el apartado 1.5.5.

Al hacer igual análisis para los carbones activados de la serie PcD875, sus isothermas muestran un importante desarrollo de la porosidad con el aumento del grado de activación al igual que las vistas en las isothermas de la serie PcD750, observándose sin embargo, mayor pendiente y mayor ensanchamiento del ciclo de hystéresis, lo que indica una mayor distribución de microporos y ensanchamiento de estos dando lugar al mismo tiempo a un mayor desarrollo de la mesoporosidad, lo que es una muestra de las más amplias posibilidades que tiene el serrín estudiado para la obtención de carbones activados, pues la presencia de mesoporos pone al carbón activado en condiciones de extender su aplicación a la adsorción de moléculas más grandes, sobre todo, en fase líquida, aspecto muy importante en la purificación del agua.

Las **Figuras 24 y 25**, representan las curvas DR para la adsorción de N_2 de los carbones activados de estas series. La ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) fue establecida por sus autores para estimar el volumen de microporos a bajos valores de presión relativa.

Del análisis de la Figura 24, se observa cómo a valores elevados de PC, el tramo lineal de la representación de DR es menor, como consecuencia de una disminución de la proporción de microporos de pequeño tamaño, de lo que se desprende que se ha producido un ensanchamiento de la estructura dando paso a una ampliación de la distribución del volumen de microporos y mesoporos, como ya explicamos en el análisis de las isothermas y que podremos ver en las Figuras 28 y 30, con la formación de microporos más anchos, y de nuevos mesoporos.

La Figura 25, muestra, igualmente, la variación de la proporción de microporos de menor tamaño, en este caso, para carbones activados a temperaturas más altas, lo que coincide con lo reflejado en las Figuras 29 y 31 que más adelante se muestran.

Se puede observar, al comparar carbones activados de ambas series, que todos tienen la misma tendencia, que presentan mayores volúmenes de microporos aquellos carbones que tienen mayor grado de activación (o pérdida por combustión). La tendencia a la disminución del volumen de microporos por adsorción de CO_2 , el incremento del volumen de microporos y mesoporos con el incremento del grado de

activación, medidos por adsorción de N_2 a 77 K y la disminución de los valores de energía característica (E_0), reflejados en la Tabla 15, confirman el análisis gráfico.

Dado que con el aumento de PC se incrementa la distribución de microporos medidos por adsorción de N_2 a 77 K con la formación de microporos más anchos, puede producirse el llenado del volumen de microporos lo que ocurre fuera de los límites de la constante C exigidos para la aplicabilidad del método BET. En este caso la formación de monocapa-multicapa está acompañando al llenado de microporos, lo que es usualmente asociado con valores de $C > 200$ como vimos en el apartado 1.5.5. En este caso la validez del área BET necesita ser chequeada a partir del área de superficie de una muestra de referencia a la vez que se verifica la existencia de microporos más anchos. Para ello se aplicó el método αS de Sing (Sing, K.S.W., 1985), (Linares-Solano, A., 1986), (Sing, K.S.W., 1989).

Las **Figuras 26 y 27**, son una representación de las curvas αS de los carbones activados de la serie PcD750 y PcD875, estas gráficas se construyen, a partir de la isoterma estándar de adsorción de N_2 a 77 K del patrón Elftex-120, para los correspondientes valores de presión relativa con $\alpha S = 1$ a $p_r = 0.4$.

La Figura 26 muestra el carácter microporoso de los carbones activados obtenidos, dado el aumento del volumen de microporos en la medida que se incrementan los valores de PC, lo que se deduce de los interceptos de las líneas de tendencia en las curvas de la representación αS , pero a valores muy elevados de PC (valores superiores al 50 %), se observa una anomalía consistente en la disminución del valor del intercepto, lo que constituye una limitante del método αS para el análisis del volumen de microporos en carbones activados con elevado grado de activación; también se observa cómo la desviación inferior de la curva se produce a valores más elevados de αS , o sea, mayores valores de presión relativa (p_r), lo que está relacionado con el incremento del volumen de mesoporos propio del aumento del grado de activación en la obtención de los carbones activados.

La Figura 27 representa igualmente, las curvas αS para la serie de carbones activados PcD875, donde se utilizó el mismo patrón. Con igual análisis, se observó un aumento del valor del intercepto con el aumento de PC. Los resultados fueron

semejantes a los obtenidos para la serie PcD750, aunque se manifiesta un incremento del valor α_S al que ocurre la desviación de la linealidad para el PcD875-28 al compararlo con el PcD750-29, muestra de un mayor desarrollo de la estructura porosa a elevados valores de temperatura de activación, con la aparición de los mesoporos.

En general, estas desviaciones observadas en las gráficas α_S pueden ser atribuidas a los diferentes estados de llenado de poros y de adsorción en multicapa en la superficie externa.

En la **Figura 28** se muestra la distribución de microporos de los carbones activados de la serie PcD750, donde se refleja el aumento en el volumen de microporos con el aumento del PC para un intervalo de tamaño de poros fundamentalmente entre 0,6 y 0,8 nm; se observa además, con el incremento del grado de activación, un desarrollo de la estructura microporosa, traducido en un incremento de la distribución de microporos, siendo la distribución de estos menos homogénea a medida que pasamos de un carbón activado a otro de mayor grado de activación, resultados similares son reflejados en la literatura (Rodríguez-Mirasol, J. y col., 1993), (Tancredi, N. y col., 1996).

La **Figura 29** representa la distribución de microporos de los carbones activados de la serie PcD875, observándose en este caso, como en la serie anterior, que se produce un incremento del volumen de microporos y una ampliación de la distribución del tamaño de los mismos.

En las **Figuras 30 y 31** se reflejan las curvas de distribución de mesoporos estrechos para los carbones activados de las series PcD750 y PcD875 obtenidos por el método B.J.H., observándose tanto en una serie como en la otra un incremento significativo en el volumen de mesoporos en el intervalo de tamaño de poros (entre 1 y 8 nm de ancho), presentando un máximo a 2,8 nm de ancho aproximadamente y a la vez una distribución del tamaño de mesoporos bastante homogénea con el aumento del grado de activación, lo que justifica la distribución más heterogénea de microporos con el aumento de PC discutido en el análisis de las Figuras 28 y 29.

Porosimetría de mercurio.

Las **Figuras 32 y 33** representan el volumen acumulado de poros frente al logaritmo del radio de poros de los carbones activados de las series PcD750 y PcD875 respectivamente, obtenidos a partir de los datos de la intrusión de mercurio calculado del análisis de porosimetría de mercurio.

Se observa en la Figura 32 que la materia prima no tiene prácticamente una estructura porosa que contribuya al volumen de mesoporos, de tamaño entre 8 nm y 50 nm, ni al de macroporos.

Cuando se produce la carbonización de la materia prima original, se observa ya una contribución de estos poros a la estructura porosa total de los carbones activados. Al aumentar el grado de activación, (60, 70 %), aumenta considerablemente el volumen de mesoporos en el rango entre 8 nm y 50 nm de ancho ($\log r$ entre 0,6 y 1,4) y de macroporos entre 50 nm y 2000 nm de ancho ($\log r$ entre 1.4 y 3).

En el análisis de la Figura 33 correspondiente a las curvas de porosimetría de la serie PcD875, se observa un solapamiento de las curvas del carbonizado C700Pc con el carbón activado PcD875-28 lo que refleja que durante la activación de este carbón, no se obtuvo un desarrollo de la estructura porosa correspondiente a poros de más 8 nm de ancho.

Para los carbones activados de las series PcD750 y PcD875, la **Tabla 15** refleja los valores de área superficial aparente por el método BET (S_{BET}), el volumen de microporos DR obtenidos por adsorción de CO_2 ($V_{DR}CO_2$) y N_2 ($V_{DR}N_2$), el volumen total de mesoporos (V_{mes}) obtenidos por la suma del volumen de mesoporos estrechos, determinados por adsorción de N_2 más el volumen de mesoporos obtenidos a partir de los datos de la intrusión de mercurio, tal como se indicó en el apartado 1.5.6, el volumen de macroporos (V_{mac}), la densidad aparente (d) expresada en g/cm^3 así como la energía característica (E_o) de adsorción determinada por la ecuación de Dubinin a partir de la adsorción de N_2 con valor $\beta=34$. Estos datos confirman lo observado en las figuras correspondientes a estas series como ya hemos venido comentando.

Tabla 15. Caracterización de los carbones activados con CO₂ de las series PcD750 y PcD875.

Carbones activados	d (g/c m ³)	S _{BET} (m ² /g)	S _{DR} CO ₂ (m ² /g)	V _{DR} N ₂ (cm ³ /g)	V _{DR} CO ₂ (cm ³ /g)	V mes. (cm ³ /g)	V mac. (cm ³ /g)	E _o (kJ/mol)
PcD750-29	0.69	575	649	0,27	0,25	0,064	0,43	14.47
PcD750-61	0.45	969	920	0,46	0,35	0,10	0,70	12.17
PcD750-77	0.43	1021	867	0,48	0,33	0,17	0,46	11.12
PcD875-28	0.69	567	631	0,26	0,24	0,075	0,40	19
PcD875-48	0.52	739	783	0,34	0,30	0,21	0,77	13.8

En la serie PcD875, se observa que a pesar de que los valores S_{BET} aumentan con el grado de activación, el valor a 28 % de PC es ligeramente menor al que se obtiene en la serie PcD750 para el carbón activado del mismo valor de PC, el mismo análisis se puede hacer con los valores reportados para V_{DR}N₂, lo que se relaciona con un mayor desarrollo de los microporos más anchos si se comparan para cada serie estos valores con los que les corresponden de V_{DR}CO₂. El aumento en la meso y macroporosidad de los carbonizados con el grado de activación se confirma con la disminución de la densidad aparente y de la energía característica calculada a partir de los datos de adsorción de N₂.

Si se comparan los datos tabulados para V_{DR}CO₂ y V_{DR}N₂ se observa que a bajo grado de activación los valores de volumen de microporos obtenidos por adsorción de CO₂ y N₂ son prácticamente iguales pero a medida que aumenta el grado de activación, se hacen mayores los valores de volumen de microporos obtenidos por adsorción de N₂ que los medidos por CO₂, lo que indica que con el aumento del grado de activación va ocurriendo un ensanchamiento de los poros estrechos disminuyendo la interacción entre la molécula del CO₂ y la pared del poro, permitiéndonos concluir que ha habido una disminución del volumen de microporos estrechos así como una disminución de las limitaciones a la entrada del microporo para la penetración de la molécula de N₂ a 77 K, estos resultados se corroboran con

los del análisis gráfico y los obtenidos por (Rodríguez-Reinoso, F. y Linares-Solano, A., 1989), (Rodríguez-Reinoso, F., 1989), (González, M.T. y col., 1997), (Márquez, F. y col., 1997), (Autié, M. y col., 1997).

Como se vio en las Figuras 32 y 33 ya en los carbonizados están presentes los mesoporos más anchos y macroporos, lo que permite que los carbones activados obtenidos de serrín de *Pinus caribaea* Morelet *var. caribaea*, desarrollen fácilmente una estructura meso y macroporosa con el avance del grado de activación.

Se observa en la tabla 15, cómo los valores de volumen de mesoporos y macroporos aumentan con el aumento del grado de activación observándose para la serie PcD750 que a valores muy elevados de activación disminuye el volumen de macroporos lo que sugiere que ha habido una destrucción de la estructura porosa lo que se confirma con los descensos de los valores de las densidades aparentes. Igualmente se observa un crecimiento mayor del volumen de los macroporos con el aumento del grado de activación en los carbones activados de la serie PcD875.

Al hacer una comparación entre los carbones activados de una serie y otra obtenemos los datos que se muestran en la **Tabla 16**.

Tabla 16. Comparación de la caracterización entre los carbones activados de diferente temperatura de activación e igual agente activante y pérdida por combustión.

Carbones activados	S_{BET} (m^2/g)	V_{DRN_2} (cm ³ /g)	V_{DRCO_2} (c m ³ /g)	V_{mes} (cm ³ /g)	$V_{\text{mac.}}$ (c m ³ /g)	E_o (kJ/mol)
PcD750-29	575	0.27	0.25	0.064	0.43	14.47
PcD875-28	567	0.26	0.24	0.075	0.40	19

En la tabla se refleja una semejanza entre los valores que caracterizan a ambos carbones activados. Si consideramos que estos carbones activados sólo se diferencian en la temperatura de activación podemos concluir que manteniendo igual valor de PC se pueden obtener carbones activados de muy parecida estructura porosa, por lo que la temperatura de activación no es, al menos para valores bajos

de PC, un factor determinante al considerar la obtención del carbón activado, contrario a lo planteado por González, M.T. y col. en 1997. Este análisis se abundará en el estudio de los carbones activados con vapor de agua y al final de este capítulo donde se compararán todas las series.

Caracterización por microscopía de barrido electrónico.

En las **Figuras de la 34 a la 37** se representan las micrografías de barrido electrónico hechas a los carbones activados de ambas series, observándose cómo con el avance del grado de activación se incrementa la activación de los carbonizados, llegándose a una destrucción del material cuando se alcanza un elevado grado de activación, lo que confirma lo planteado en el análisis de la variación del volumen de macroporos con el aumento de los valores de PC.

En la Figura 34a correspondiente al carbón activado PcD750-29, se observa la destrucción de las membranas de cierre de los poros o punteaduras, que permiten el intercambio entre las células a través de la pared celular (Cortés, F., 1980); como indicio de que ha ocurrido una transformación térmica en el material pero sin destrucción del mismo, confirmado con lo observado en la Figura 34b donde se manifiesta la estructura porosa propia de un carbón activado con bajo grado de activación.

Ya las Figuras 35 y 36, correspondientes a los PcD750-61 y PcD750-77, muestran el grado de deterioro que presenta la estructura debido a los elevados valores de pérdida por combustión (PC) alcanzados.

La Figura 37, representa la micrografía del carbón activado PcD875-28 donde se observa una estructura porosa muy parecida a la observada para el PcD750-29, indicando la similitud entre ambos carbones activados a igual valor de PC.

3.6.3- Caracterización de la estructura porosa de los carbones activados con vapor de agua. Series PcV725 y PcV850.

Caracterización con CO₂.

El mismo procedimiento seguido para el análisis de la estructura porosa de los carbones activados con CO₂, se siguió para el análisis de los carbones activados con vapor de agua.

Las **Figuras 38 y 39**, muestran las isotermas de adsorción de CO₂ a 273 K, de los carbones activados de las series PcV725 y PcV850. Como ya vimos en el análisis de las isotermas de adsorción de CO₂ de los carbones activados con CO₂, la adsorción con este adsorbato contempla sólo el llenado de microporos estrechos, hasta presión relativa de 0.03.

En las Figuras 38 y 39, se observa, igualmente, la tendencia rectilínea de las isotermas, dando muestras del desarrollo de los microporos estrechos y de que el carbonizado de partida constituye en sí un carbón con estructura microporosa. Asimismo, del análisis de las isotermas, se observa que al llegarse a un alto grado de activación el volumen de gas adsorbido disminuye, pero si se comparan las Figuras 38 y 39 con las Figuras 20 y 21 correspondientes a las isotermas de adsorción de CO₂ de los carbones activados con CO₂, se nota que en la activación con vapor de agua hay menos desarrollo de la microporosidad estrecha, lo que se identifica por la diferencia de volúmenes de gas adsorbido, observado en las isotermas de ambas series de carbones activados, dando idea de un mayor ensanchamiento de los microporos, tal como se puede ver más adelante en los datos de la Tabla 17, lo que denota que la reacción del vapor de agua con el carbón es menos localizada en el interior de los microporos, según lo planteado en la bibliografía (Molina-Sabio, M. y col., 1996), no obstante se observa también la capacidad de estos carbones para la adsorción o captura de CO₂.

La **Figura 40** muestra la isotermas de adsorción de CO₂ comparativas del carbón activado PcV850-49, con los carbones activados obtenidos a partir de ***Pinus***

tropicalis Morelet y *Eucalyptus saligna* Smith, estos son el PtV850-47 y el EsV850-45, observándose la semejanza en el comportamiento frente a la adsorción de CO₂ del PcV850-49 y el PtV850-47. Se destaca la mayor adsorción del EsV850-45, lo que puede explicarse por la mayor diferencia entre las especies forestales a partir de las que se obtuvieron estos carbones activados, lo que a su vez trae como consecuencia diferente estructura de los carbonizados y por tanto de los carbones activados obtenidos.

Caracterización con N₂.

Las **Figuras 41y 42** representan las isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K correspondiente a los carbones activados de las series PcV725 y PcV850.

Estas Figuras muestran la variación de sus formas a medida que aumenta el grado de activación y disminuye el rendimiento. Haciendo un análisis simultáneo de ambas series se ve que tanto el PcV725-27 como el PcV850-29 presentan unas isothermas más bien de tipo I correspondiente a sólidos microporosos. Para ambas series, las isothermas muestran una curva a bajas presiones relativas cada vez más redondeada con el aumento del PC, como muestra del incremento del volumen de microporos y que también se vio en la adsorción de N₂ para la serie de carbones activados PcD750 y PcD875, aunque, comparando por ejemplo las series PcD750 con la serie PcV725, es claramente observable que para la primera, el hombro de la isoterma tiene mayor altura y el lazo de hystéresis es más aplanado que en las isothermas de la serie PcV725, lo que significa, como se ha mencionado anteriormente, un mayor desarrollo de la microporosidad estrecha en la activación con CO₂ a bajas temperaturas de activación y por otro lado un mayor desarrollo de los poros más anchos en la activación con vapor de agua. Alcañiz-Monge, J y col. (1994) atribuyeron este hecho a que el coeficiente de difusión del CO₂ es mayor que el del agua, así, la primera puede reaccionar más extensamente dentro de los microporos, este fenómeno está siendo discutido en la bibliografía ya que podría tratarse que al ser el vapor de agua más reactivo, la reacción se produzca más en la superficie, de ahí que se produzcan carbones activados con estructuras más abiertas.

Al mismo tiempo en las Figuras 41 y 42, se observa un ciclo de hystéresis de tipo H4 (Sing, K.S.W. y col., 1985). En la medida que el grado de activación aumenta, se nota muy claramente una importante contribución de la meso y la macroporosidad, como puede confirmarse a partir de los datos que aparecen en la **Tabla 17** al analizar las áreas de superficie y los volúmenes de macroporos, así como por la inclinación de la rama de la isoterma a valores de presiones relativas superiores a 0.1 y por la existencia de ciclos de hystéresis. Igualmente se observa que las ramas de adsorción-desorción de las isothermas correspondientes a los carbones activados con altos grados de activación, tienden a ser asintóticas al eje de las ordenadas para valores de presión cercanos a la saturación, esto es más acusado en los carbones activados de la serie PcV850, donde la temperatura de activación es más elevada, indicando la contribución de la macroporosidad a la estructura porosa de estos carbones.

Las **Figuras 43 y 44** muestran las curvas DR para las series de carbones activados con vapor de agua PcV725 y PcV850 respectivamente, haciéndose un análisis igual al realizado para las series PcD750 y PcD875.

La Figura 43 refleja una disminución del intervalo lineal de la gráfica DR con el aumento del grado de activación, debido a la disminución del volumen de microporos de menor tamaño, pero el desvío de la parte lineal se inicia a más bajos valores de presión relativa (p_r) respecto a los carbones activados con CO_2 , lo que indica una vez más, que en la activación con vapor de agua, la proporción de microporos pequeños es menor con el aumento del grado de activación que en los carbones activados con CO_2 .

La menor proporción de microporos estrechos puede explicarse por el incremento de los microporos más grandes dando lugar a una ampliación del intervalo de distribución de microporos y un incremento de la mesoporosidad, como se puede ver más adelante.

La Figura 44 permite el análisis de las curvas DR para los carbones activados con vapor de agua a 850 °C, donde los resultados coinciden con los análisis hechos

hasta ahora para los carbonizados de las demás series.

A valores altos de PC prácticamente no se observa variación significativa en el intervalo lineal de la representación DR, ni un incremento en el volumen de N_2 adsorbido, lo que puede ser explicado porque ya no hay un incremento considerable del volumen de microporos ($V_{DR}N_2$) y sí de mesoporos ($V_{mes.}$) y macroporos ($V_{mac.}$), tal y como se refleja en la Tabla 17, lo que confirma una vez más el mayor desarrollo de la estructura mesoporosa al activar con vapor de agua, hecho que podría justificarse por la mayor reactividad del vapor de agua y que al trabajar a altas temperaturas empieza a tener cierta importancia la difusión en los poros dentro de la reacción de gasificación con vapor de agua.

Las **Figuras 45 y 46** muestran las curvas αS de los carbones activados de las series PcV725 y PcV850.

Haciendo un análisis similar a los resultados de las series PcD750 y PcD875, pueden observarse también desviaciones de las curvas del αS , pero a diferencia de los carbones activados con CO_2 , en estos carbones activados con vapor de agua, la desviación de la linealidad ocurre a valores mayores aún de presión relativa, lo que demuestra que el intervalo de distribución de tamaño de microporos es aún mayor y que se ha incrementado aún más el volumen de mesoporos, lo que se puede confirmar con los datos que más adelante se reflejan en la tabla 17. Al igual que para las series de carbones activados con CO_2 , en la serie de carbones activados con vapor de agua se observa que para los carbones activados de PC mayor a 50 %, el valor del intercepto se hace mucho menor, manifestándose la limitante del método αS para el análisis del volumen de microporos en carbones activados de elevado grado de activación y mucho más si se trata de carbones activados con vapor de agua.

Las **Figura 47** representa la comparación de las isotermas de adsorción de N_2 del carbón activado PcV725-42 con las de los carbones activados PtV725-39 y EsV725-38, obtenidos a partir de serrín de *Pinus tropicalis* Morelet y *Eucalyptus saligna* Smith respectivamente, a igual temperatura de activación y pérdidas por combustión,

pudiendo observarse la menor altura de la curva correspondiente al intervalo de bajas presiones relativas del PcV725-42, significando esto un menor desarrollo de su microporosidad respecto a los demás carbones activados representados en la Figura. Es interesante destacar el mayor desarrollo de la microporosidad del carbón activado obtenido a partir de madera de *Eucalyptus saligna* Smith lo que da señales de ser una importante materia prima para poder obtener carbones activados con buen desarrollo de la estructura porosa. La Figura 48, muestra las isotermas de N₂ a 77 K de los carbones activados del mismo origen a los referidos en la Figura 47 pero a mayor temperatura de activación, observándose cómo a altas temperaturas, aunque se mantiene el mayor desarrollo de la microporosidad del EsV850-45, los tres carbones activados muestran un mayor desarrollo de la mesoporosidad.

Las Figuras 49 y 50 muestran, respectivamente, la distribución del tamaño de microporos obtenidos a partir de la adsorción de N₂ de los carbones activados de las series PcV725 y la comparación a igual temperatura de activación y pérdida por combustión de los carbones activados de Pc, Es y Pt (PcV725-42, EsV725-38 y PtV725-39). Se observa en la Figura 49 que el mayor desarrollo de la microporosidad se alcanza con valores de radio entre 0.3 y 0.35 nm, pasándose de una mayor homogeneidad de la distribución de microporos a bajo grado de activación, a una curva más heterogénea a medida que aumenta éste, demostrándose cómo con el aumento de la PC, los poros se van ensanchando. La Figura 50 muestra el análisis comparativo de la distribución de microporos observándose el mayor volumen de éstos en igual intervalo que el analizado para la figura anterior así como una semejanza entre las distribuciones para los tres carbones activados.

Las Figuras 51 y 52 representan también la distribución de microporos de los carbones activados de la serie PcV850 y además la comparación del PcV850-49 con sus homólogos PtV850-47 y EsV850-45.

De la Figura 51 se deriva el incremento del volumen de microporos con el aumento del grado de activación, en el mismo intervalo de radio de poros visto en análisis de la serie PcV725. Se puede observar que la distribución de microporos se hace menos homogénea con el aumento del grado de activación, como una confirmación

más del resultado del análisis acerca del desarrollo de la estructura microporosa en los carbones activados con vapor de agua. En la Figura 52 se observa una semejanza de las curvas de distribución de poros del PcV850-49 con los PtV850-47 y EsV850-45 tal como sucedió con el PcV725-42 y sus homólogos (Figura 50), siempre destacándose la microporosidad del carbón activado obtenido de madera de *Eucalyptus saligna* Smith y además de *Pinus tropicalis* Morelet.

Las **Figuras 53 y 54** representan las curvas de distribución de mesoporos estrechos medidos por adsorción de N₂.

La Figura 53 muestra las curvas correspondientes a la serie de carbones activados PcV725. En ella se observa un mayor volumen de mesoporos estrechos con el aumento del grado de activación, haciéndose más heterogénea la distribución, hasta llegar al PcV725-71 donde la curva de distribución toma una forma más redondeada como expresión de una distribución más amplia de mesoporos. En la Figura 54 se muestra la comparación de las distribuciones de mesoporos de los carbones activados, PcV725-42, EsV725-38 y PtV725-39, donde se observa un desarrollo de la mesoporosidad muy similar para los carbones activados, PcV725-42 y PtV725-39, pero mayor, en todo el intervalo de radio estudiado, respecto al EsV725-42 reafirmando una vez más el mayor carácter microporoso de este último carbón activado.

En las **Figuras 55 y 56** se hace igual análisis que para las Figuras 53 y 54 ahora referente a la serie PcV850. De la Figura 55 se deriva que el volumen de mesoporos alcanza un valor más alto para valor medio de PC en el intervalo de distribución de radio de poro analizado, (log r entre 0.25 y 0.65), que los alcanzados en los carbones activados de la serie PcV725 (Figura 53), indicando el desarrollo de una estructura mesoporosa más abierta. Del análisis de la Figura 56 se observa igual que en la Figura 54, el mayor desarrollo de la mesoporosidad del PcV850-49 y su similitud al PtV850-47.

Porosimetía de mercurio.

La **Figuras 57 y 58** muestran el volumen acumulado de poros frente al logaritmo del radio de poros para la serie de carbones activados PcV725 y PcV850 respectivamente. La Figura 57 muestra la poca contribución a la mesoporosidad y macroporosidad de la materia prima original. Con la carbonización se empieza a abrir la estructura porosa que se va haciendo mayor con el aumento del grado de activación, llegándose a tener volúmenes acumulados de poros muy superiores a los obtenidos en los carbones activados con CO_2 , lo que es una confirmación de la ampliación de los poros con el grado de activación cuando el agente activante es el vapor de agua. Igual análisis se puede hacer para los carbones activados de la serie PcV850 donde se ve una mayor contribución a la mesoporosidad de los carbones activados con el avance de la activación.

En la **Tabla 17** se muestran los resultados de la caracterización de los carbones activados con vapor de agua para las series PcV725 y PcV850.

Esta tabla presenta los valores de densidad aparente (d), área superficial aparente (S_{BET}), los volúmenes de micro, meso y macroporos obtenidos de los datos de adsorción de N_2 , CO_2 y de la intrusión de mercurio, así como la energía característica calculada a partir de la curva DR de N_2 para las series PcV725 y PcV850. Se utilizó igual simbología que en la Tabla 15.

Se puede observar del análisis de la tabla 17, para ambas series, un aumento progresivo del área de superficial BET en la medida que lo hace el grado de activación. Asimismo se observa que al aumentar el grado de activación crecen las diferencias entre los volúmenes de microporos obtenidos por adsorción de CO_2 y por adsorción de N_2 , todo lo que revela la presencia de microporos de mayor tamaño con el aumento del grado de activación, como se vio en el análisis de las Figuras 41 y 42 y que se corresponde con las experiencias de otros autores (Rodríguez-Reinoso, F., 1989), (Rodríguez-Mirasol, J., 1991), referente a que a valores altos de PC disminuye la adsorción de CO_2 , que como hemos visto, conduce sólo al llenado primario de microporos estrechos (Garrido, J. y col. 1987 citado por Rodríguez-Mirasol, J. y col., 1993), donde existe un elevado potencial de adsorción.

Tabla 17. Caracterización de los carbones activados con vapor de agua de las series PcV725 y PcV850.

Carbones activados	d (g/c m ³)	S _{BET} (m ² /g)	S _{DR} CO ₂ (m ² /g)	V _{DR} N ₂ (cm ³ /g)	V _{DR} CO ₂ (cm ³ /g)	V mes. (cm ³ /g)	V mac. (cm ³ /g)	Eo (kJ/mol)
PcV725-27	0,53	570	552	0,25	0,21	0,15	0,62	12,64
PcV725-47	0,41	732	617	0,31	0,24	0,23	0,66	11,7
PcV725-61	0,36	895	644	0,37	0,25	0,35	0,96	11,47
PcV725-71	0,27	1038	578	0,43	0,22	0,52	1,61	11,14
PcV850-29	0,51	617	565	0,27	0,22	0,11	0,59	12,58
PcV850-49	0,43	790	646	0,34	0,25	0,30	0,82	11,56
PcV850-68	0,32	937	631	0,38	0,24	0,58	0,99	10,85
PcV850-75	0,25	924	578	0,39	0,22	0,60	2,03	10,73

Un aumento creciente de los volúmenes de mesoporos y macroporos se observa con el incremento del grado de activación para ambas series tal como se vio en las curvas de volumen acumulado de mercurio, lo que a su vez está acorde con la disminución de las densidades al aumentar el grado de activación y cuyos valores se expresan también en la Tabla 17. De igual forma los valores de energía característica (Eo), dan muestra de que ha habido una ampliación de los microporos con el aumento de la activación.

Al comparar las variaciones entre ambas series, podemos observar que las diferencias entre las áreas de superficie BET aumentan en la serie PcV850 lo que demuestra el incremento de los microporos y su ampliación al igual que se incrementa a mayor ritmo el volumen de mesoporos de una serie a la otra lo que confirma el ensanchamiento y por tanto una distribución de poros más abierta con el aumento del grado de activación.

Si comparamos la distribución del tamaño de microporos para los carbones activados de ambas series pero con igual valor de pérdida por combustión obtenemos los resultados de las **Figuras 59, 60 y 61**, donde se puede concluir la

semejanza entre las distribuciones de microporos a valores bajos, medios y altos de pérdida por combustión. Igual análisis podemos hacer para la distribución del volumen de mesoporos como se representa en las **Figuras 62 y 63** concluyéndose igualmente la semejanza entre las curvas de distribución de mesoporos para los carbones activados comparados.

La **Tabla 18** muestra los resultados numéricos que confirman el análisis hecho en las figuras de la 59 a la 63 donde se confirma una vez más, la semejanza de los datos entre las series comparadas.

Al igual que para los carbones activados con CO₂, se hizo un estudio de microscopía de barrido electrónico, obteniéndose las micrográficas para los carbones activados de las series PcV725 y PcV850.

Tabla 18. Comparación de la caracterización entre los carbones activados a diferente temperatura de activación e igual agente activante y pérdida por combustión.

Carbones activados	S _{BET} (m ² /g)	S _{DR} N ₂ (m ² /g)	S _{DR} CO ₂ (m ² /g)	V _{DR} N ₂ (cm ³ /g)	V _{DR} CO ₂ (cm ³ /g)	V mes. (cm ³ /g)	V mac. (cm ³ /g)	E _o (kJ/mol)
PcV725-27	570	694	552	0,24	0,21	0,15	0,62	12,64
PcV850-29	617	780	565	0,27	0,22	0,11	0,59	12,58
PcV725-47	732	873	617	0,31	0,24	0,23	0,66	11,7
PcV850-49	790	954	646	0,34	0,25	0,30	0,82	11,56
PcV725-71	1038	1222	578	0,43	0,22	0,52	1,61	11,14
PcV850-68	937	1097	631	0,38	0,24	0,58	0,99	10,85
PcV850-75	924	1100	578	0,39	0,22	0,60	2,03	10,73

Caracterización por microscopía de barrido electrónico.

Las **Figuras 64 a la 72** representan las micrográficas de barrido electrónico del serrín, carbonizado y carbones activados de la serie PcV725.

La Figura 64 comprende el serrín de Pinus *caribaea* Morelet *var. caribaea* y el carbonizado C700Pc obtenido a partir de esta materia prima, observándose la destrucción de las membranas de cierre de los poros que comunican a las células a

través de la pared celular como vimos en las Figuras de la 34 a la 37 al analizar las series PcD750 y PcD875. Esta ruptura de membrana es señal de que ha ocurrido una termoconversión en la pared celular. La **Figura 65**, muestra para el PcV725-27, la pared celular modificada en una porción del xilema, estructura que se conserva en el producto carbonoso, la **Figura 66** muestra una vista general y después aumentada de la punteadura a cuyo alrededor hay un incipiente desarrollo de la microporosidad y la **Figura 67** muestra una vista del desarrollo de la porosidad. Las **Figuras 68, 69 y 70**, muestran cómo con el aumento del grado de activación en los carbones activados PcV725-47 y PcV725-61, se incrementan los poros de los carbones activados así como la ampliación de los ya creados, lo que se corresponde con lo visto en los gráficos y tablas referente al análisis de la estructura porosa de los carbones activados de las series PcV725 y PcV850. La **Figura 71 y 72**, muestran el grado de destrucción del material en el PcV725-71, lo que tiene como consecuencia una disminución en el volumen de los microporos estrechos, incrementándose sustancialmente el volumen de meso y macroporos, como se pudo ver en el análisis de la Tabla 17.

Las **Figuras de la 73 a la 77**, muestran las micrografías de barrido electrónico de los carbones activados de la serie PcV850.

La **Figura 73** muestra el grado de destrucción de las punteaduras de la pared celular representativo de que ha ocurrido una carbonización y activación (Figura 73a), observándose el desarrollo de una estructura mesoporosa incipiente dado el bajo grado de activación (Figura 73b). Las **Figuras 74 y 75** representan el desarrollo de la estructura porosa de los carbones activados PcV850-49 y PcV850-75 dando lugar a los poros más anchos incluyendo los mesoporos y macroporos; concluyéndose con una muestra del desarrollo de la estructura porosa de los carbones activados comparativos PtV850-47 visto en la **Figura 76** así como de la madera de *Eucalyptus saligna* Smith y su carbón activado EsV850-45, **Figura 77**, que como se puede observar, han sido carbones activados obtenidos a valores medios de pérdida por combustión.

ACTIVACIÓN CON CO₂ Y VAPOR DE AGUA: COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS.

En los apartados anteriores se han descrito los resultados y conclusiones de la activación de los carbonizados con vapor de agua y CO₂. Para concluir este estudio sobre preparación de carbones activados a partir de serrín de *Pinus caribaea* Morelet *var. Caribaea*, en este apartado se van a comparar los resultados correspondientes a las cuatro series de carbones activados, utilizando los valores de los parámetros ya vistos. Con este análisis se fortalece la discusión realizada en el apartado 3.5.2 acerca del control del proceso de gasificación de los carbonizados.

Para evaluar de qué forma influyen los distintos agentes de activación sobre los parámetros de área superficial y porosidad de los distintos carbones activados obtenidos, se presentan las **Figuras 78 a la 83**.

En la Figura 78 se presenta la evolución del área superficial (BET), para los carbones activados de las cuatro series, frente a la pérdida por combustión. En ella se aprecia una tendencia ascendente del área BET a medida que aumenta la pérdida por combustión, muy similar para las cuatro series.

En la Figura 79 se ha representado la evolución del volumen de microporos (evaluado como V_{DRN_2}), pudiéndose comprobar el paralelismo de las curvas de la Figura 78 y la Figura 79 para cada serie, esto es obviamente, que para cada serie el desarrollo del área superficial depende directamente de la formación de microporos. Se observa en la Figura 79, que la serie PcD750 (en la que se agrupan los carbones más microporosos) se separa un poco de la tendencia general de los otros tres, que son bastante semejantes.

Después de la generalización anterior, a modo de ejemplo, se puede particularizar presentando en la **Figura 80** las distribuciones del tamaño de microporos de los carbones activados PcV725-47, PcV850-49 y PcD875-48, que en las figuras 78 y 79 están prácticamente juntos, mostrándose la similitud en las distribuciones del tamaño de microporos para los tres carbones activados, lo que se corrobora con los datos expuestos en la **Tabla 19**.

Tabla 19. Comparación de la caracterización entre los carbones activados a diferente temperatura de activación y agente activante con igual pérdida por combustión.

Carbones activados	S_{BET} (m^2/g)	S_{DRN_2} (m^2/g)	S_{DR} CO_2 (m^2/g)	V_{DRN_2} (cm^3/g)	V_{DRCO_2} (cm^3/g)	$V_{\text{mes.}}$ (cm^3/g)	$V_{\text{mac.}}$ (cm^3/g)	E_o (kJ/mol)
PcV725-47	732	873	617	0,31	0,24	0,23	0,66	11,7
PcV850-49	790	954	646	0,34	0,25	0,30	0,82	11,56
PcD875-48	739	956	783	0,34	0,30	0,21	0,77	13,8

No obstante, si se comparan los datos obtenidos de volumen de microporos por aplicación de la ecuación DR a la adsorción de CO_2 , se observa que el carbón obtenido por activación con CO_2 (PcD875), presenta un mayor volumen de microporos estrechos que los preparados con vapor de agua (PcV725 y PcV850), este hecho se puede corroborar del análisis de la **Figura 81**, en la que se ha presentado la evolución del volumen de microporos medidos por adsorción de CO_2 (V_{DRCO_2}), derivándose claramente las dos tendencias: por una parte la de los carbones activados con CO_2 y por otra los activados con vapor de agua, teniendo más microporos estrechos los activados con CO_2 .

En cuanto a la evolución de la meso y macroporosidad, **Figura 82 y Figura 83**, es notorio su menor desarrollo en los carbones activados de la serie PcD750. Según algunos autores, el vapor de agua, como consecuencia de su mayor reactividad, ataca los microporos con mayor facilidad que el CO_2 , produciéndose un ensanchamiento y consecuentemente la formación de mesoporos. Estos son a su vez fácilmente ensanchados transformándose en macroporos.

No obstante la explicación anterior, también se podría pensar en un cambio de mecanismo durante la reacción de gasificación debido a la mayor reactividad del vapor de agua y a la presión parcial de vapor a la que se trabajó en el horno que condujera a un control difusional o a la presencia de fenómenos de difusión durante la gasificación. Esto explicaría el hecho de que el volumen de microporos con CO_2 (V_{DRCO_2}) sea tan distinto entre los carbones activados con CO_2 y con vapor de agua (Tabla 19 y Figura 81). En conclusión podríamos decir, que es posible obtener

carbones activados bastante parecidos, para un mismo valor de PC, por activación con CO₂ o vapor de agua si se trabaja a las temperaturas de activación adecuadas. Futuras investigaciones encaminadas al estudio de reactividad y gasificación del serrín alta y baja temperatura podría ayudar a elucidar el cambio de mecanismo antes mencionado.

3.6.4- Análisis estratégico para la obtención de carbón activado.

El análisis estratégico interno y del entorno, permitió tener una visión de conjunto de la producción de carbón activado en Cuba en sus aspectos más generales.

La evaluación por la matriz DAFO del impacto que tienen las amenazas y oportunidades sobre las debilidades y fortalezas, se muestran en el **Anexo 6**, donde se observa el predominio de las fortalezas y oportunidades posibilitando esto preparar una estrategia Ofensiva que propicie llevar las mismas a su producción comercial.

De los resultados representados en el **Anexo 7**, se deriva que si la producción de carbón activado en el país aumentara, traería consigo un ahorro en las importaciones ya que en estas se invierte más que si se produjera nacionalmente, si observamos los precios futuros previstos, o sea, si el costo total de producción de una tonelada (t) de carbón activado obtenido a partir de serrín es de 1 482,38 dólares y su precio promedio es de 3 800 dólares, entonces en el país se ahorrarían 2 317,62 dólares por cada tonelada de carbón activado producido. Asimismo al analizar los por cientos de los costos por variables respecto al costo total, se distingue que los mayores costos se concentran en las materias primas y materiales. El estudio de los costos de producción del carbón activado por vía física se estimaron por analogía con la Planta de Baracoa considerando que los resultados expuestos en este trabajo no han sido escalado, cuyos datos se exponen en el **Anexo 8**, observándose la no existencia de grandes diferencias entre las plantas de obtención de carbón activado a partir de serrín y la planta de Baracoa.

***CONCLUSIONES Y
RECOMENDACIONES***

CONCLUSIONES.

- El serrín estudiado y sus carbones, constituyen buena fuente de energía dado sus elevados valores calóricos.
- Se ha establecido una ecuación capaz de proporcionar, los cálculos de los valores calóricos tanto de la madera como de los carbones obtenidos a partir de ella y que se basa en los valores de los porcentajes en volátiles y de carbono fijo.
- La gasificación con vapor de agua, estudiada en termobalanza conduce a unas gráficas de Arrhenius paralelas y que proporcionan unos valores de energía de activación que parece indicar que se produce esta reacción bajo control químico.
- La mayor difusión del CO_2 en el interior de la partícula permite un mayor desarrollo de la microporosidad con la pérdida por combustión, mientras que la mayor reactividad del vapor con el carbón a las presiones de trabajo a escala de laboratorio, limita su difusión y hace que la activación se concentre en la parte externa de la partícula y puedan desarrollarse más los meso y macroporos; este hecho de una estructura más abierta también se manifiesta principalmente, en los carbones activados preparados por activación con CO_2 a altas temperaturas.
- Las diferencias observadas entre los carbones activados obtenidos con vapor de agua y los obtenidos con CO_2 , parecen indicar que a presiones parciales altas de vapor de agua empiezan a existir problemas de difusión y de ahí que se obtengan carbones con una estructura porosa más abierta que con CO_2 .
- A un mismo valor de pérdida por combustión, aunque varíe la temperatura de gasificación y el agente activante, se pueden obtener carbones activados de muy parecida estructura porosa y área de superficie lo que explica la posibilidad de obtener experimentalmente este producto a partir del serrín, para diferentes aplicaciones, utilizando como agentes activantes tanto CO_2 como vapor de agua y seleccionando la temperatura de activación.
- Del análisis económico realizado, se desprende la viabilidad de la producción de carbón activado a partir del serrín de ***Pinus caribaea*** Morelet ***var. caribaea***.

RECOMENDACIONES

- ◆ Continuar el desarrollo de Proyectos de Investigación acerca del aprovechamiento de los residuos forestales en la obtención de productos específicos que contribuyan a mejorar y preservar el medio ambiente tal como las energías renovables y los carbones activados.
- ◆ Que se introduzca en las maestrías, diplomados y cursos de postgrados en general, los aspectos teóricos y resultados experimentales que se integran en este trabajo de tesis que, conjuntamente con la experiencia universal, pueden constituir temas muy importantes para la formación y superación del profesional.
- ◆ Continuar en la búsqueda de inversionistas nacionales o extranjeros que posibiliten la materialización de la producción de carbones activados a partir del serrín, con diferentes fines sociales, así como la obtención de energía como parte del proceso de activación y otras aplicaciones.

BIBLIOGRAFÍA

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ♦ Adchiri, T. and Furasawa, R., Fuel 65, p.927, 1986.
- ♦ Alcañiz-Monge, J., Cazorla-Amoros, D. y Linares-Solano, A., "Effect of the activating gas on Tensile strength and pore structure of pitch-based carbon fibres", Carbon, vol.32, No.7, p.1277-1283, 1994.
- ♦ American Society for testing and materials, Annual book of ASTM Standards, vol.15.01, 1993.
- ♦ Anmadpour, A. and Do, D.D., "The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation", Carbon, vol. 34, No.4, p.471, 1996.
- ♦ Autié, M., Márquez, F. y de las Pozas, C., "Adsorción de benceno y CO₂ en carbón activado", Revista CENIC Ciencias Químicas, vol.28, No.2, p.82, 1997.
- ♦ Bansal, R.C. Donnet, J.B. and Stoeckli, F., "Active Carbon", Inc., New York, Dekker Marcel (Ed), 1988.
- ♦ Barret, E.P., Joyner, L.G. and Halenda, P.P.; J. Amer. Chem. Soc., 73, 373 (1951).
- ♦ Bastick, M., Perrot, J.M. y Weber, J., "General characteristics of coal gasificatio", International Chemical Engineering, vol.26, N0.2, p. 251, 1986.
- ♦ Bautista-Toledo, I. y col. "El carbón activado como adsorbente de compuestos húmicos y microorganismos en disolución acuosa", IV Reunión del Grupo Español del Carbón, p.25, 1997.
- ♦ Beck, S.R. y Hallingan, J.E., "Thermochemical Conversion of Agricultural Residues", en "Utilization and recycle of Agricultural Wastes and Residues", Shuler, M.L. (De.), Cap.5, CRC Press, Boca Raton, Fla (1980).
- ♦ Beenackers, A.A.C.M. y Bridgwater, A.V, "Gasificación y pirólisis de la biomasa en Europa", en Pyrolysis and Gasification, Conferencia Internacional, Luxemburgo, p. 129, 1989.

- ♦ Bhat, S. and Agarwal, P.K., "The effect of moisture condensation on the spontaneous combustibility of coal", Fuel, vol. 75, No 13, p. 1523, 1996.
- ♦ Brunauer, S., Mikhail, R.S. y Boder, E.E., J. Colloid Interface Sci, 26, 45, 1968.
- ♦ Burevski, D., "Structural and energetic heterogeneities of microporous active carbons", Carbon, vol. 35, No. 7, p. 1001-1002, 1997.
- ♦ C.F. Vella Mercedes, M. y col., "Influencia da velocidade de carbonizacáo da madeira nos rendimentos e nas propriedades do carvão produzido", IPEF, Piracicaba, (41/42), p. 64-68, 1989.
- ♦ Calemna, V. and Radovic, R. Ljubisa, "On the gasification reactivity of Italian sulcis coal", Fuel, vol. 70, p. 1027-1030, 1991.
- ♦ Carballo Abreu, L.R., "The influence of chemical composition and age of Caribbean pine wood (Caribbean pine) on the physical and mechanical properties as well as on the yield of sulfate pulp.", Tesis presentada en opción al grado científico de Doctor en Ciencias, Zvolen, 1987.
- ♦ Carrot, P., Roberts, R. y Sing, K.S.W., Carbon, 21 (1), 59-68, 1987.
- ♦ Cartagena, M. del C., "La biosfera IV: el árbol muerto como fuente de materia prima, en "Introducción a la Química Industrial", VianOrtuño, A., Ed. Reverté, Barcelona, 1994
- ♦ Castellano Castro, M., Dirección de Programas Integrales de Desarrollo, CITMA, Ciudad de la Habana, 1999.
- ♦ Caturla, F. y col., "Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl_2 ", Carbon, vol. 29, No. 7, p. 999, 1991.
- ♦ Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique, "Test methods for activated carbon", Bruselas, 1986.
- ♦ Cordero, T., García Herruzo, F. y Lahoz Gómez, C., "Estudio de la pirólisis convencional de madera de Encina (*Quercus rotundifolia*) y pino (*Pinus halepensis*), An. Quim., 85, No 3, p. 445-447, 1989.
- ♦ Cordero, T., Rodríguez-Maroto, J.M., Rodríguez-Mirasol, J. y Rodríguez, J.J., "On the kinetics of thermal decomposition of wood and wood components", Termochimica Acta, No. 164, p. 135-144, 1990.

- ◆ Cordero, T., Tesis en opción al grado de Doctor en Química, Universidad de Málaga, España, p. 95-98, 1987.
- ◆ Cordero, T., Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Málaga, Málaga, España, 1999.
- ◆ Cortés, F., Histología vegetal básica; Bluwe Ediciones, Madrid, p.18-25, 44-45, 1980.
- ◆ De Armas Casanova, Carlos M. y González Peniche, L., "La caña de azúcar como fuente de energía", La Industria de los Derivados de la Caña de Azúcar, Cap. 2, p.59-61, ,1986.
- ◆ De Groot, William F. and Richards, G.N., "Relative rates of carbon gasification in oxygen, steam and carbon dioxide", Carbon, vol.27, No.2, p.247-251, 1989.
- ◆ De Miranda, R.C., Productive functions of forests D., proceedings of the XI world Forestry", Congress, Antalya, vol 3, p. 289, 1997.
- ◆ Demeyer, A. y col. "La conversión bioenergética de la radiación solar y las biotecnologías", Editorial Alhambra, Madrid, 1985.
- ◆ Díaz Acosta, A., Ciencia de la madera; Dpto de Producción Forestal, UPR, p.146-149, 1986.
- ◆ Díaz, E., "Tecnología azucarera II, primera parte, La Habana, Minaz, p.230-240, 1986.
- ◆ Dougall, Mc J.S., Afr. Inst. Min. Metall, 91, 4, p. 109-120, 1991.
- ◆ Dubinin, M.M., "Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: characteristics of their adsorption properties and microporous structures", Carbon, vol.27, No.3, p.457-461, 1989.
- ◆ Dubinin, M.M., "Microporous structures and adsorption properties of carbonaceous adsorbents", Carbon, vol. 21, No 4, p. 259-366, 1983.
- ◆ Dubinin, M.M., "Novel ideas in the theory of the physical adsorption of vapors on micropore adsorbents", Carbon, vol.25, No.3, p.321, 1987.
- ◆ Ehrburger, P. y col., "Active surface area of microporous carbons", Carbon, vol.30, No.7, p.1107, 1992.

- ♦ Ehrburger, P., Louys, F. and Lahaye, J., "The concept of active sites applied to the study of carbon reactivity", Carbon, vol.27, No.3, P.389-391, 1989.
- ♦ Fernando, Egas A., Tesis presentada en opción al grado científico de Dr en Ciencias Forestales, parte introductoria, 1998.
- ♦ Font, R., Marcilla, A., Devesa, J. And Verdú, E., "Kinetics study of the flash pyrolysis of almonds shells in a fluidized bed reactor at high temperatures", Journal of Analytical and applied pyrolysis, p. 245-246, 1993.
- ♦ Francis, H.E. and Lloyd, W.G., "predicting heating value from elemental composition", J.Coal Anal., 2, (2), p. 21, 1983.
- ♦ García, X. y Radovic, L.R., Fuel, No 65, p. 292, , 1986.
- ♦ Garea M. Bárbara I. "Tecnología para la obtención de carbón primario a partir de materiales lignocelulósicos en capa fluidizada", resumen de la tesis presentada en opción al grado científico de Candidato a Doctor en Ciencias Técnicas, Universidad de Oriente, 1990.
- ♦ Ghetti, P., Ricca, L. and Angelini, L., "Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products", Fuel, vol.75, No.5, p.565-573, 1996.
- ♦ Goldstein, L.S., For. Prod. J, 31 (10), p. 63,1981.
- ♦ Goldstein, L.S., Tappi, 63 (2), p.185, 1980.
- ♦ González, M.T. y col., "CO₂ activation of olive stones carbonized under different experimental conditions", Carbon, vol.35, No.1, p.159-162, 1997.
- ♦ Grande, J., "Dirección de MK", MC Grawhill, p.19, 1992.
- ♦ Grasi, G., "Pyrolysis and gasification of biomass", in Pyrolysis and Gasification, Conferencia Internacional, Luxemburgo, p. 7, 1989.
- ♦ Gregg, S.J. and Sing, K.S.W., "Adsorption surface area and porosity", p.2-3, 25, 83, 94, 112 y 175, 1982.
- ♦ Grupo Royal Ducht/Shell, "Cambio climático global", Ing. Química, p.149, 1991.
- ♦ Gupta, G.S. y col. "Treatment of effluents of Carpet Industry in bhadoh (varanasi)". Research and industry, vol.33, p.132-137, 1988.

- ♦ Hall, D.O., Rosillo Calle, F. y Groot, P.de, "Lessons from case studies in developing countries", Energy Policy, p. 62, enero, 1992.
- ♦ Hans, B. and Anders, R., "Moisture equilibrium of wood and bark chips in superheated steam", Fuel, vol.74, No 12, 1995.
- ♦ Hastouglum M.A. and Hassam, M.S., "Aplication of a genral gas-solid reaction model to flash pyrolysis of wood in a circulating fluidized bed", Fuel, vol. 74, No 5, p. 697, 1995.
- ♦ Horta Nogueira, L.A., "Una visión de la dendroenergía en América Latina y el Caribe, Reunión Reginal sobre biomasa para la producción de energía y alimentos", La Habana, 1997.
- ♦ Hoper, W. Y Shendel, D., "Planeación estratégica", Editorial Norma, p. 152, 1985.
- ♦ Hsisheng, T. y col., "Preparation of activated carbon from bituminous coal with phosphoric acid activation", Carbon, vol.36, No.9, p.1387, 1998.
- ♦ Hurt, R.H., Sarofin, A.F. and Longwell, J.P. "Role of microporous surface area in uncatalyzed carbon gasification", Energy and Fuels, No.5, p.292-293, 1991.
- ♦ Hüttinger, K.J. and Fritz, Oliver W., "The carbon-carbon dioxide reaction: an extended treatment of the active-site concept", Carbon, vol.29, No.8, p.1113, 1991.
- ♦ Hüttinger, K.J., "Transport and other effects in coal gasification", in New trend in coal Science, Nato ASI Series, vol. 244, parte2, p.452-462, 1988.
- ♦ Jagtoyen, M. and Derbyshire, F., "Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood", Carbon, vol.31, No.7, p.1185-1191, 1993.
- ♦ Jagtoyen, M. y col., "Adsorbent carbonsynthesis from coals by phosphoric acid activation", Carbon, vol.30, No.7, p.1089, 1992.
- ♦ Jankowska, H., Swiatkowski, A. y Choma, J., "Active carbon", p.39-42, Kemp, T.J. (Ed), 1991.
- ♦ Jiménez, L. and González, F, "Study of the physical and chemical properties of lignocellulosic residues with a view to the production of fuels", Fuel, vol.70, p.947-949, 1991.

- ◆ Kadlec, O., "The general equation of the high pressure mercury porosimetry", Adsorption Science and technology, No.1, p.177-182, 1984.
- ◆ Kirk, R.E. and Othmer, D.E., Encyclopedia of chemical technology, tercera edición, Wiley and Sons (Eds), vol. 4, 1978.
- ◆ Kocaefe, D., Charrete, A. and Castonguay, L., "Green coke pyrolysis: investigation of simultaneous changes in gas and solid phases", vol.74, No.6, P.791-793, 1995.
- ◆ Koranyi, A. de, "The relationship between specific reactivity and the pore structure of coal chars during gasification", Carbon, vol. 27. No 1, p. 55, 1989.
- ◆ Kowalczyk, Z. y col., "Thermally modified active carbon as a support for catalysts for NH_3 synthesis", Carbon, vol.34, No.3, p.403-408, 1996.
- ◆ Lahaye, J. y col., "Carbon gasification: the active site concept", in Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity, Series E., Applied Sciences, vol. 192, p. 144-146 y 189, 1991.
- ◆ Laine, N.R. y col., J.Phys. Chem. 67, p. 20-30, 1963.
- ◆ Lázaro, María J. y col., "The release of nitrogen during the combustion of coal chars: the role of volatile matter and surface area", Fuel, vol.75, No.8, p.1015, 1996.
- ◆ León Moreno, A.L., OLADE, "La biomasa en América Latina y el Caribe", Reunión Regional sobre biomasa para la producción de energía y alimentos", La Habana, 1997.
- ◆ Li, Shufen and Cheng, Yualin, "Catalytic gasification of gas-coal char in CO_2 ", Fuel, vol. 74, No.3, P.456-457, 1995.
- ◆ Linares Solano, A. "Textural characterization of porous carbons by physical adsorption of gases", en "Carbon and coal gasification". Nato ASI Series, P.147-170. Ed. Por Figueiredo, J. y Moulijn. Martinus Nijhoff publishers, Nato ASI Series No 105, 1986.
- ◆ Linares, Landa Elías G., "Política forestal de Cuba", C. de la Habana, 1997.
- ◆ Lippens, B.C. and de Boer, J.H., J.Catalysis 4, p.319, 1965.

- ◆ Loine, J. y col., "Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated with phosphoric acid", Carbon, vol.27, No.2, p.191-194, 1989.
- ◆ Lowel, S. and Shields, J.E., "Gas adsorption", in Power Surface Area and Porosity", Scarlet, B. (Ed), 1984.
- ◆ Lu, G.Q. and Do, D.D., "Compararison of structural models for high-ash char gasification", Carbon, vol.32, No.2, p.247-248, 1994.
- ◆ Márquez F., Ocampo G. y Brow A.; "Procedimiento para la obtención de carbón activado granular por activación química a partir de serrín", certificado de autor de invención No.22 383, 1995.
- ◆ Márquez, F., Autié, M. y de las Pozas, C., "Estudio de la porosidad de un carbón activado obtenido de serrín", Revista CENIC Ciencias Químicas, vol.28, No.1, p.32, 1997.
- ◆ Márquez, F., Costales, R. y Brown, A., "Carbón activado decolorante obtenido de serrín de madera por activación con vapor en horno rotatorio", Segundo Seminario Internacional sobre Azúcar y Derivados de la Caña, Tomo II, p.532, 1990.
- ◆ Marsh, H. and Kuo, K., "Kinetics and catalysis of carbon gasification", in Introductio to Carbon Science, capit.4, p.128-131, 1989.
- ◆ Martín-Martínez, J.M., "Mechanisms of adsorption of CO₂ in the micropores of activated anthracite", Fuel, vol.74, No.1, p.112-114, 1995.
- ◆ Mc Donald and Quinn, D.F., "Adsorbents for methane storage made by phosphoric acid activation of peach pits", Carbon, vol.34, No.9, p.1103, 1996.
- ◆ Mc Enaney Brian, "Active sites in relatio to gasification of coal chars", in Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity", Series E., Applied Sciences, vol. 192, p. 175-178, 1991.
- ◆ Meijer, R., Kapteijn, F. and Moulijn, A.J., "Kinetics of the alkali-carbonate catalysed gasification of carbon: 3.H₂O gasification", Fuel, vol.73, No 5, p.723-729, 1994.

- ◆ Molina-Sabio y col. "Adsorption of CO₂ and SO₂ on activated carbons with a wide range of micropore size distribution", Carbon, vol.33, No.12, p.1777-1780, 1995.
- ◆ Molina-Sabio, M. y col., "Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon", Carbon, Vol.34., No.4, p.505-509, 1996.
- ◆ Ocampo, G. y Márquez, F., "Extensión de la Teoría del potencial de adsorción a la decoloración de licores de azúcar", Segundo Seminario Internacional sobre Azúcar y Derivados de la Caña, Tomo II, p.537, 1990a.
- ◆ Ocampo, G., Márquez, F., Costales, R. y Brown, A., "Carbón granular decolorante obtenido a partir de serrín de conífera que se reactiva por tratamiento químico", XIII Conferencia de Química de la Universidad de Oriente, Libro resumen, p.76, 1990.
- ◆ Orea, Igarza U., Departamento de Química Facultad Agroforestal, Universidad de Pinar del Río, Cuba, 1999.
- ◆ Otto, K. y Shleff, M., Proc. 6th Intern. Congress on Catalysis, London, paper. B 47, 1976.
- ◆ Oya, A. and Yoshida, S., "Preparation and properties of an antibacterial activated carbon fiber containing mesopores", Carbon, vol.34, No.1, p.53, 1996.
- ◆ Perroti, A.E. and Rodman, C.A., "Enhancement of biological waste treatment by activated carbon", Chemical Engineering Progress, vol.69. No.11, p.63-64, 1973.
- ◆ Porter, M., "Estrategia competitiva", Editorial CECSA, p'23, 1993.
- ◆ Radovic, L.R. y col., "Importance of carbon active sites in the gasification of coals chars", Fuel, vol. 62, p.849, 1983.
- ◆ Raveendran, K. y col., "Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics", Fuel, vol.74, No.12, p.1813, 1995.
- ◆ Raveendran, K. y Ganesh, A., "Heating value of biomass and biomass pyrolysis products", Fuel, vol. 75, No 15, p. 1715-1719, 1996a.

- ◆ Raveendran, K., Ganesh, A. and Khilar, K.C., "Pyrolysis characteristics of biomass and biomass components", *Fuel*, vol.75, No 8, p.988-994, 1996.
- ◆ Riley, H.L; *Quart Revs*,1, P.59, 1974.
- ◆ Rodríguez-Reinoso, F. y Linares-Solano, A., "Microporous Structure of Activated Carbon as Revealed by Adsorption Methods", in *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 21, p. 36-56, 1989.
- ◆ Rodríguez-Jiménez, J.J., García Herruzo, F. y Cordero Alcántara, T., "Posibilidades de aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos", *Ing. Química*, mayo, p.191-103, 1990).
- ◆ Rodríguez-Mirasol, J., "Estudio de la carbonización y activación de la lignina kraft de Eucalipto", Tesis Doctoral, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Málaga, p.76-111, 1991.
- ◆ Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T. y Rodríguez, J.J., "CO₂ reactivity of eucalyptus Kraft lignin chars", *Carbon*, vol.31, No.1, p.53-61, 1993.
- ◆ Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T. and Rodríguez, J.J., "Activated carbon from CO₂ partial gasification of eucalyptus kraft lignin", *Energy and Fuels*, vol.7, No.1, p. 134-137, 1993a.
- ◆ Rodríguez-Reinoso, F., "Controlled, gasification of carbon and pore structure development", in *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, Series E., Applied Sciences, vol. 192, p. 536, 1991.
- ◆ Rodríguez-Reinoso, F., "Preparation and characterization of activated carbons", *Carbon and Coal Gasification Science and technology*, p.608-609 1986.
- ◆ Rodríguez-Reinoso, F., "The combined use of different approaches in the characterization of microporous carbons", *Carbon*, vol.27, No1, p. 24-26, 1989.
- ◆ Rodríguez-Reinoso, F., *Carbon and Coal Gasification, Science and Technology*, Serie E: Applied Sciences; No 105., p.601, 1986.
- ◆ Rodríguez-Reinoso, F., Molina-sabio, M. and González, M.T., "The use of steam and CO₂ as activation agents in the preparation of activated carbons", *Carbon*, vol. 33, No.1, p. 14-15, Carbon, 1995.

- ◆ Roque-Malherbe, R., "Adsorción física de gases", CNIC, MES (Ed), p.8, 25 y 92, La Habana, 1987.
- ◆ Rouquerol, J. y col., "Recommendations for the characterization of porous solids", IUPAC, Pure and appl. chem., vol. 66, No.8, p.1742-1756, 1994.
- ◆ Salas-Pelegrin, M.A. y col., "Adsorption of CO₂ on activated carbon from diluted ambient environments", Energy and Fuels, No.8, p.239-240, 1994.
- ◆ Shafyzadeh, F., Avd Chem. Ser, 207, 489, 1984.
- ◆ Shafyzadeh, F. and Degroot, W.G., "Thermal uses and properties of carbohydrates and lignis, Academic Press, New York, 1976.
- ◆ Sing, K.S.W. y col., "Reporting physisorption data for gas/solid systems", Pure and Appl. Chem., vol.57, No.4, p.606-618, 1985.
- ◆ Sing, K.S.W., "Characterization of adsorbents", Adsorption: Science and technology, Nato ASI, Series, p.4-7, 1989.
- ◆ Sing, K.S.W., "The use of physisorption for the characterization of microporous carbons", Carbon, vol.27, No.1, p.5-9, 1989a.
- ◆ Singh, B. y col., "Active carbon for removal of toxic chemicals from contaminated water", Carbon, vol.34, No.3, p.327-330, 1996.
- ◆ Sircar, S. y col. "Activated carbon for gas separation and storage", Carbon, vol.34, No.1, p.11, 1996.
- ◆ Smisek, M. and Cerny, S., "Active Carbon", Elsevier Publishing Co, New York, p 10-19, 1970.
- ◆ Soltes, E.J. y Elder, T.J., "Pyrolysis in Organic Chemicals from Biomass", Goldstein, I.S. (Eds), Cap. 5, CRC Press, Boca Raton. Fla, 1981.
- ◆ Soltes, E.J., Tappi, 63 (7), 75, 1980.
- ◆ Solum, M.S. y col., "Evolution of carbon structure in chemically activated wood", Carbon, vol.33, No.9, p.1247-1249, 1995.
- ◆ Stoeckli, H.F., Huguenin, D. y Laederach, A., "On the characterization of carbon blacks by various techniques", Carbon, vol.32, No.7, p.1359-1360, 1994.
- ◆ Sugawara, K. y col., "Dynamic behaviour of sulfur forms in rapid pyrolysis of coals with alkali treatment", Fuel, vol.74, No.12, p.1824, 1995.

- ♦ Tancredi, N., "Preparación y caracterización de carbón activado a partir de madera de eucalipto", tesis en opción al grado de Doctor en Química, Montevideo, p.45, 1995.
- ♦ Tancredi, N., Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J. y Jiménez, J.J., "Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood", Fuel, vol.75, No.15, p.1701-1705, 1996.
- ♦ Tancredi, N., Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J. y Rodríguez, J.J. "CO₂ gasification of eucalyptus wood chars, Fuel, vol.75, No 13, p.1505-1508, 1996a.
- ♦ Thrower, P.(Ed), MarcelDelkker Inc, vol.21, 1989.
- ♦ Tillman, D.A., "Wood as an Energy Resource" Academic Press, New York., 1978.
- ♦ Turkdogan, E.T. and Vinters, J.V., carbon, No 7, p.101, 1969.
- ♦ van Belle, J.F y Schenkel, Y., "Energy from residues in the forest industry", Welt Forum Wald. Schneverdingen, Germany, p. 3, 1998.
- ♦ van Heek, K.H. and Mühlen, H.J., "Chemical Kinetics of carbon and char gasification", in Fundamental Issues in Control of carbon. Gasification Reactivity, Series E:Applied Sciences, vol 192, p.2-9, 1991.
- ♦ Venkateswaran, R. and H. Back, M., "The dual nature of carbon: catalyst and inhibitor carbon, vol.32, No.5, p.912-918, 1994.
- ♦ Vooy, F.de, "The pore size distribution of activated carbon", in Activated Carbon a Fascinating material, Norit, N.V., 15/14, p.13, 1983.
- ♦ Washburn, E.W., Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.A., 7, 115, 1921.
- ♦ Wigmans, T., "Comparison of activated carbons produced by partial steam gasification of various carbonaceous materials", Activated carbon, a fascinating material, Norit N.V., p.58, 1982.
- ♦ Wigmas, T., "Fundamentals and practical implication of activated carbon production by partial gasification of carbonaceous materials", in Carbon and Coal Gasification, Figueiredo, José L. y Moulijn J.A. (Eds), NATO Scientific Affairs Division, p.561, 1986.
- ♦ Wigmas, T., "Industrial aspects of production and use of activated carbons", Carbon, vol.27, No.1, p.13-15, 1989.

- ♦ Zanzi, R., Sjostrom, K. and Björnbom, E., "Rapid high temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor", Fuel, vol. 75, No 5, p. 547, 1996.

BIBLIOGRAFÍA GENERAL.

- ♦ Alkalay, L.Daniel, "Aprovechamiento de desechos agropecuarios para la producción de energía", Reunión Regional de Biomasa para la Producción de Energía y Alimentos, La Habana 1997.
- ♦ Castellano, M. y Márquez, F., "Proyecto preliminar de construcción de una planta de carbón activado en la provincia de P. del Río", La Habana, 1995.
- ♦ Castellano, M., "Informe de la Reunión de Balance 91-95 sobre la Producción y usos del Carbón Activado, 1995.
- ♦ Castellano, M., "Informe del año 1987 del tema: Obtención de carbón activado en capas fluidizadas", 1987.
- ♦ Castellano, M., "Reflexiones para lograr establecer producciones y comercializar en Cuba carbón activado", sin fecha.
- ♦ Centro de Estudio de la Biomasa Vegetal, "Perfil de Proyecto de Investigación y Desarrollo de Energía Renovable", Universidad de P. del Río, 1997.
- ♦ de Miranda, R.C., "Forum forest and energy", Proleña/Nicaragua, Scheneverdingen, Germany, 1998.
- ♦ Dirección de Refino y Blanco Directo, "Adsorción, mezcla de carbón animal y granular, decoloración por aditivos químicos, p.84-94, sin fecha.
- ♦ Fernando, C., "Análisis comparativo de varios carbones para la industria ronera", II A Boletín Técnico, No.15, P.47, 1984.

- ◆ Gayol, J., "Comportamiento térmico de la carbonización del bagazo en proceso estático", Informe Interno, ICIDCA, SA.
- ◆ Gayol, J., "Evaluación del bagazo como materia prima para la fabricación de carbón activado", informe interno, ICIDCA, 1965.
- ◆ Grupo de carbón activado, "Reglamento tecnológico para planta industrial de carbón activado", CIPIMM, Habana, 1990.
- ◆ Guerasimov, Y.A. y col., Curso de Química-Física, Editorial Mir, Moscú, 1971.
- ◆ Gutiérrez, Enrique, "Producción de carbón activado", Informe preliminar, Viceministerio Forestal, MINAGRI, 1987.
- ◆ Horta Nogueira, L.A., "Informe sobre energía de biomasa no Brasil", Reunión Regional de Biomasa para la Producción de Energía y Alimentos, La habana 1997.
- ◆ Hukao, Kionosuke and Takeda, Youko, "Adsorption of normal alcohols and fatty acids on active carbons from aqueous solution studied with heat of immersion", Carbon, vol.29, No.2, p.173-178, 1991.
- ◆ ICIDCA, "Obtención de carbón activado a partir de la celolignina de la hidrólisis ácida del bagazo", Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, vol.3, No.3, p.47, 1969.
- ◆ ICIDCA, "Obtención de carbón activado granular a partir de bagazo de caña", Sobre los Derivados de la Caña de Azúcar, vol.3, No.2, p.20, 1969.
- ◆ Illán Gómez, José M.. y col., "A kinetics study on chemical activation of Holm oak wood", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 18, p.118-124, 1990.
- ◆ Illán Gómez, José M.. y col., "NO reduction by activated carbon 5. catalytic effect of Iron", Energy and Fuels, vol.9, No.3, p.540-548, 1995.
- ◆ Kuan Chi-Wei and Perlamutter, Daniel D., "The effect of pore structure on the char-steam reaction", AIChE Journal, vol.35, No.11, p.1791-1802, 1989.

- ♦ Marsh, H., Heintz, Edward A. and Reynoso-Rodríguez, F. (Eds), Introduction to carbon technologies, Publicaciones de la Universidad de Alicante, 1997.
- ♦ Polovina, M. y col., "Surface characterization of oxidized activated carbon cloth", Carbon, vol.35, No.4, p.447-453, 1997.
- ♦ Satri Satya, B. y col., "Carbonization of high-temperature resins", Carbon, vol.31, No.4, p.617-622, 1993.
- ♦ Silveiro, Noa H. y col., "Economía y desarrollo perspectivo de los derivados de la caña de azúcar", en La Industria de los Derivados de la Caña de Azúcar, Cap.1, p.5-12, 40-42, 1986.
- ♦ Torregosa-Macía, R y col., "Porous texture of activated carbons modified with carbohydrates", Carbon, vol.35, No.4, p.447-453, 1997.
- ♦ Trosero, Miguel A., "Visión regional de la Dendroenergía para la producción de energía y alimentos", La Habana, 1997.
- ♦ Unger, K.K, Rouquerol, J., Sing, K.S.W. y Kral, H. (Eds), "Characterization of porous solids", 39, Elsevier Science Publishers B.V., 1988.
- ♦ van den Broek, R. and van Wijk, "La generación de electricidad a partir de eucalipto en ingenios azucareros en Nicaragua", Reunión Regional de Biomasa para la Producción de Energía y Alimentos, La habana 1997.
- ♦ Villar, J., "Estudio investigativo para la producción de carbón activado utilizando ácido sulfúrico como agente activante", Informe Interno, ICIDCA, 1980.

Asimismo se consultaron 60 Patentes Científicas

ANEXOS

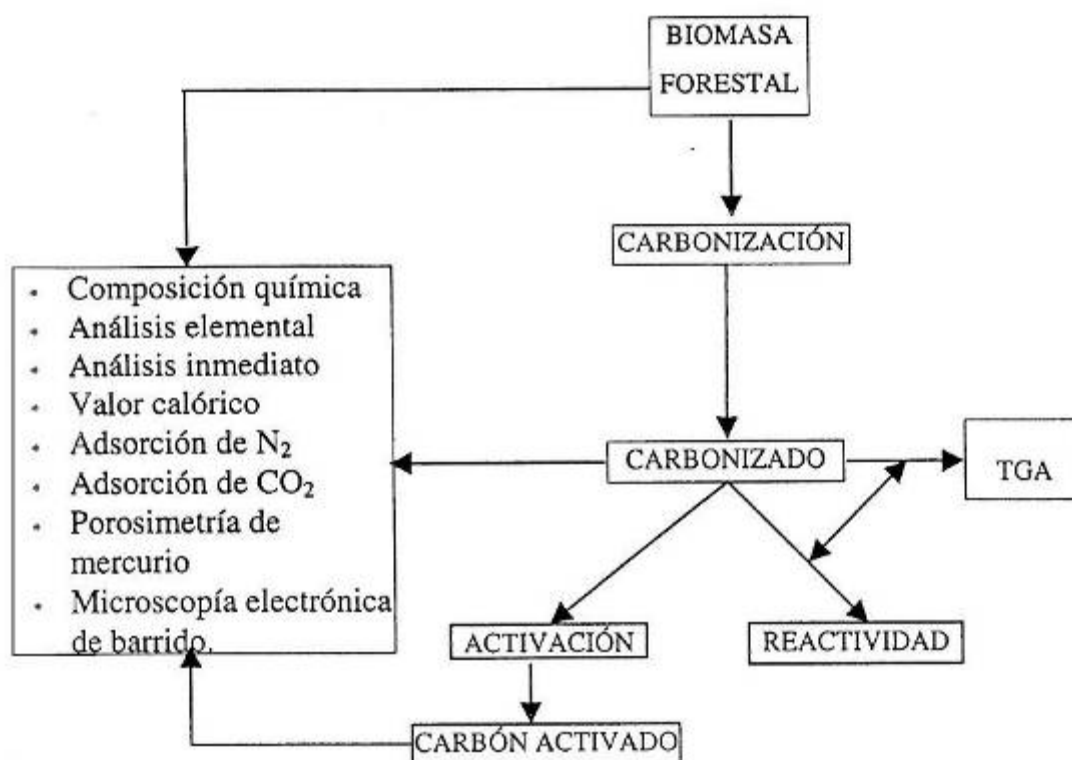
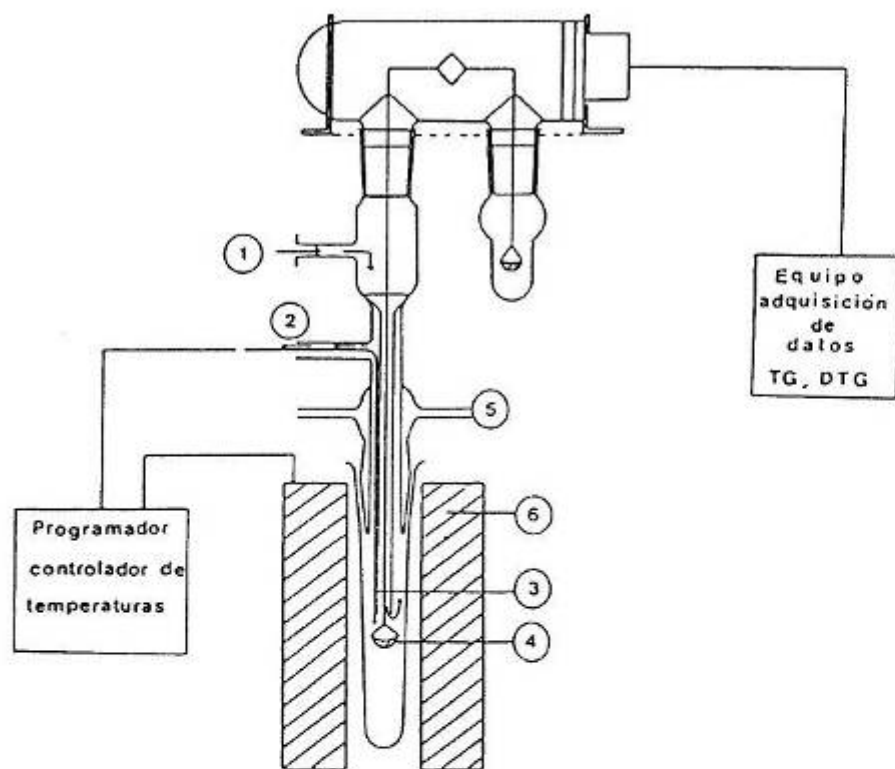


Figura 1. Esquema del trabajo experimental realizado



- 1 Entrada de gases
- 2 Salida de gases
- 3 Termopar
- 4 Crisol portamuestra
- 5 Refrigerante
- 6 Horno

Figura 2. Esquema del equipo experimental empleado en los ensayos termogravimétricos

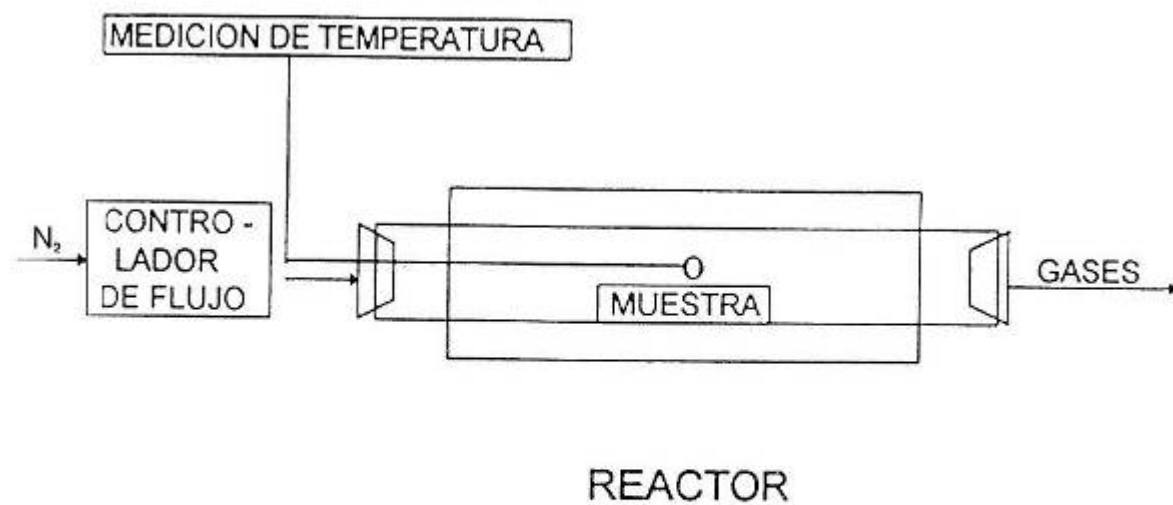


Figura 3. Esquema del equipo usado en la preparación de los carbonizados

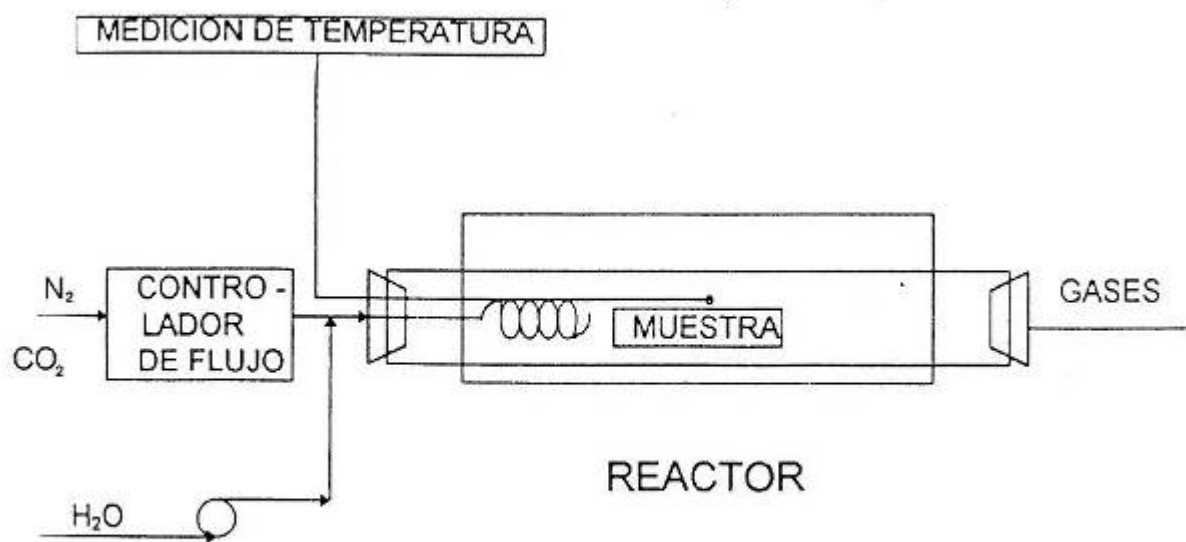


Figura 4. Esquema del equipo de activación

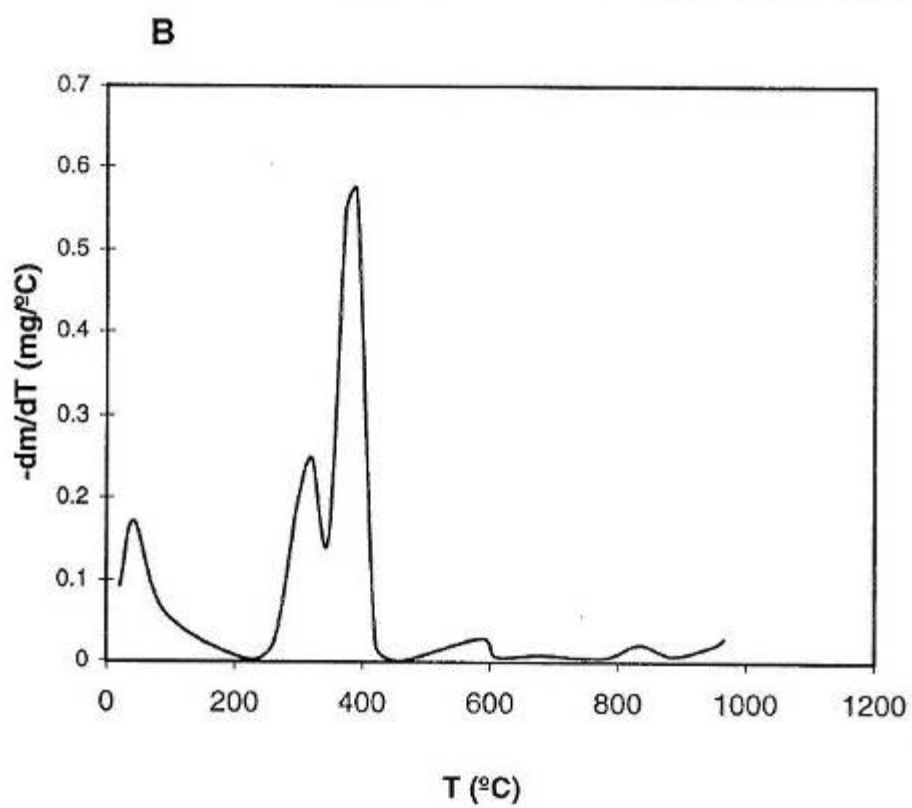
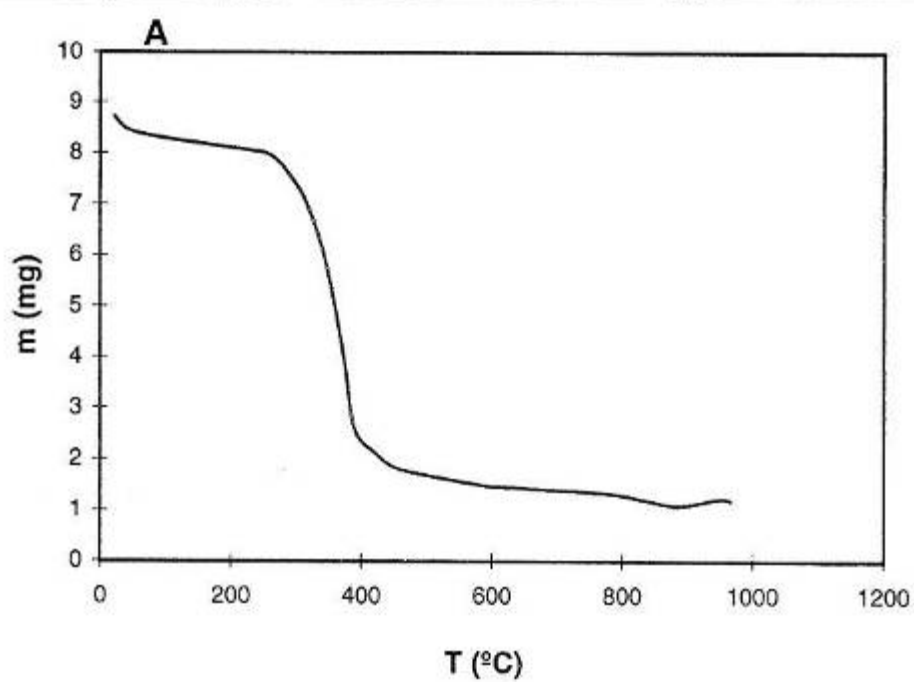
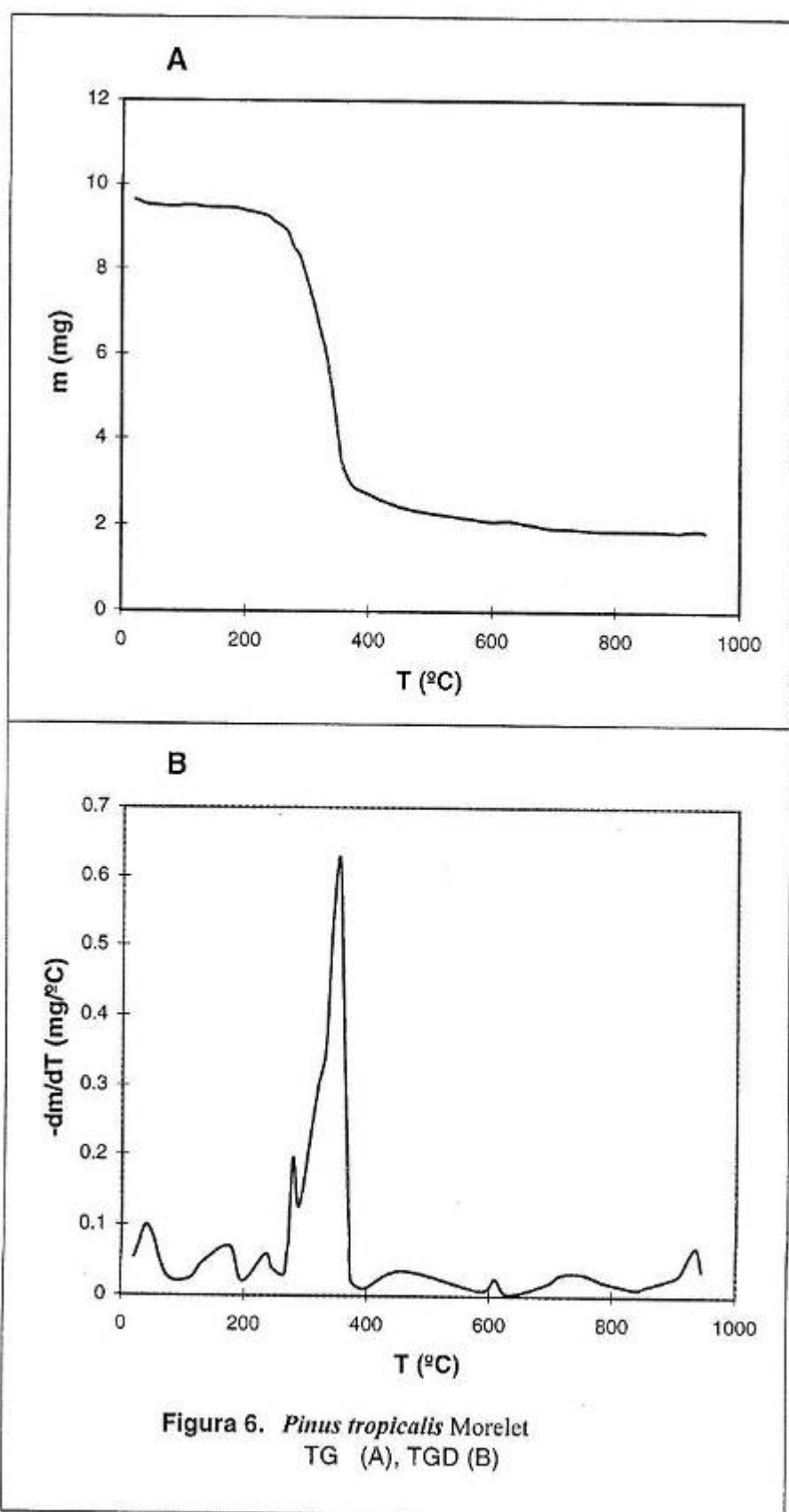
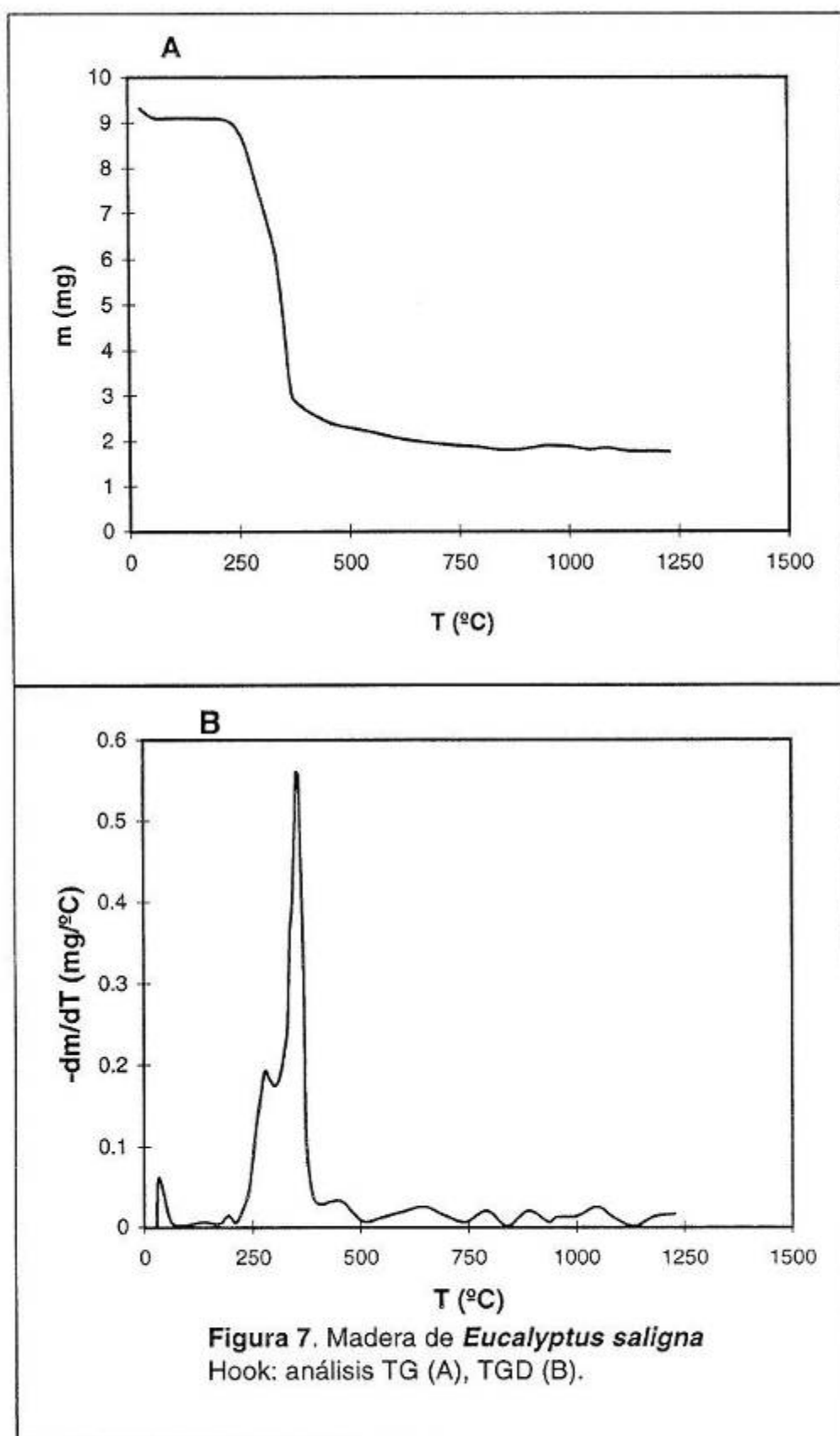
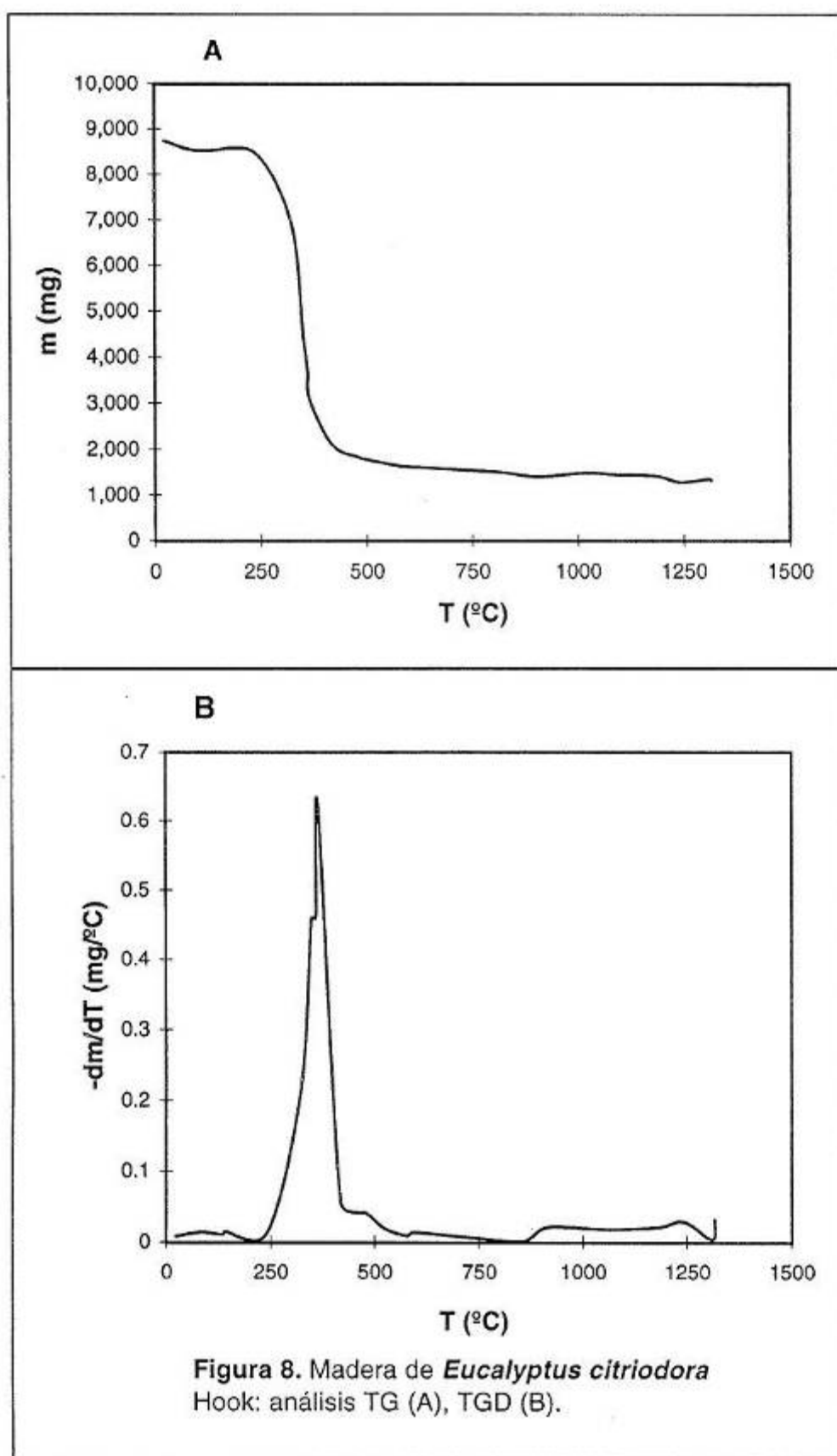
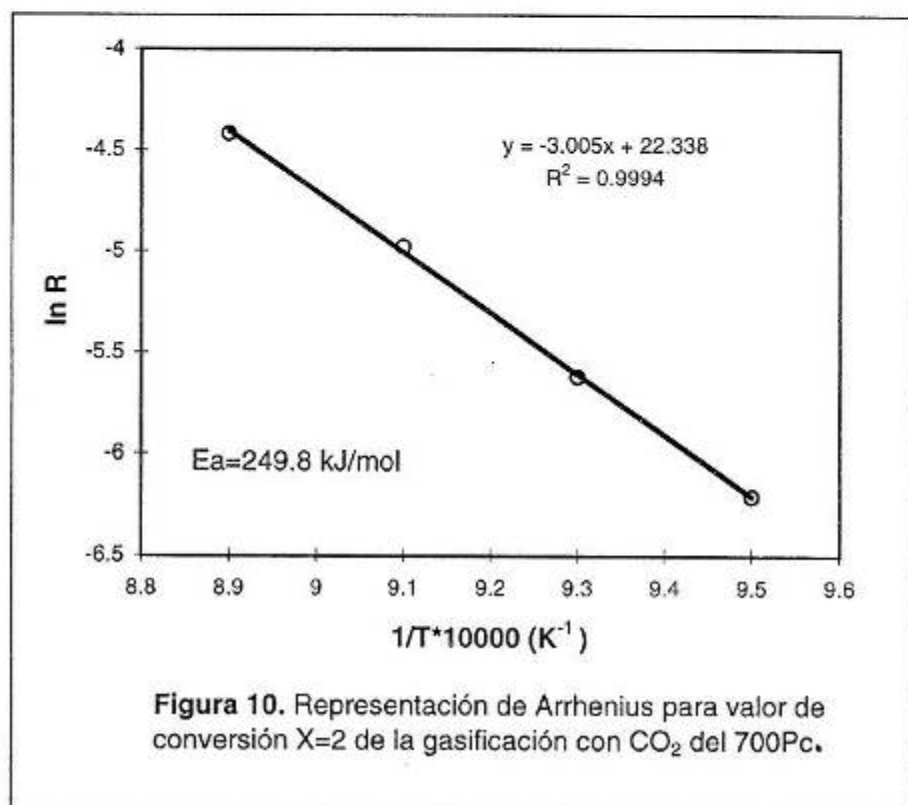
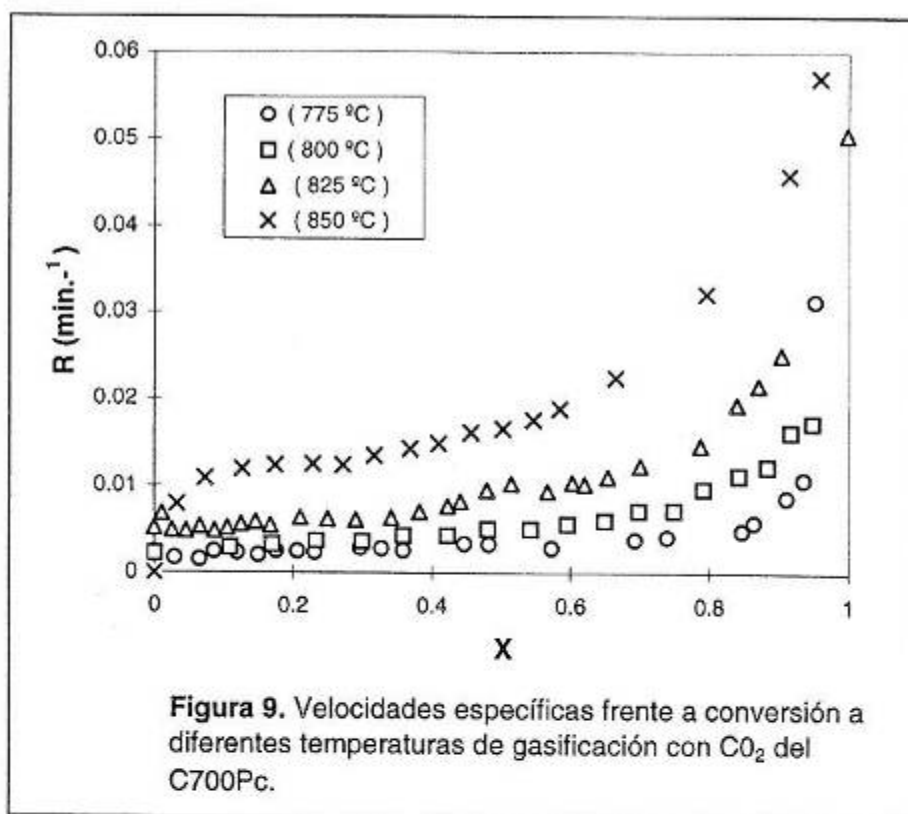


Figura 5. *Pinus caribaea* Morelet var. *Caribaea*
análisis TG (A), TGD (B)









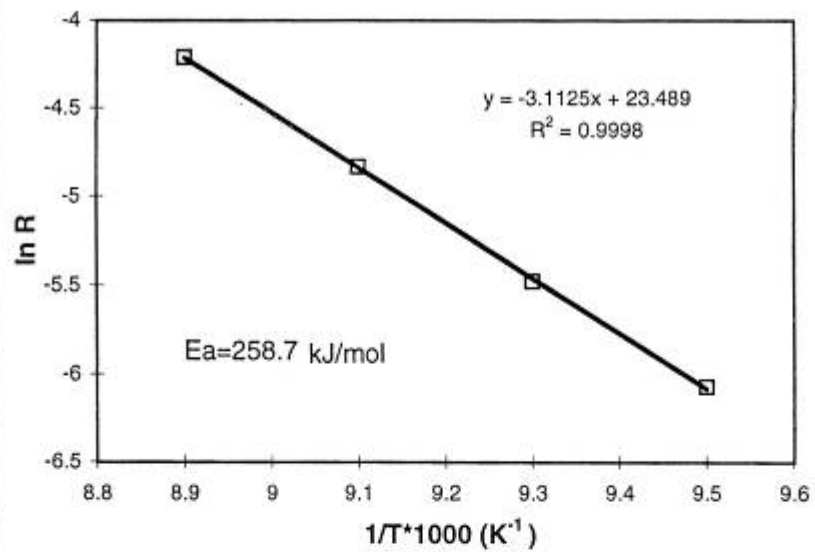


Figura 11. Representación de Arrhenius para valor de conversión de $X=4$ de la gasificación con CO_2 del C700Pc.

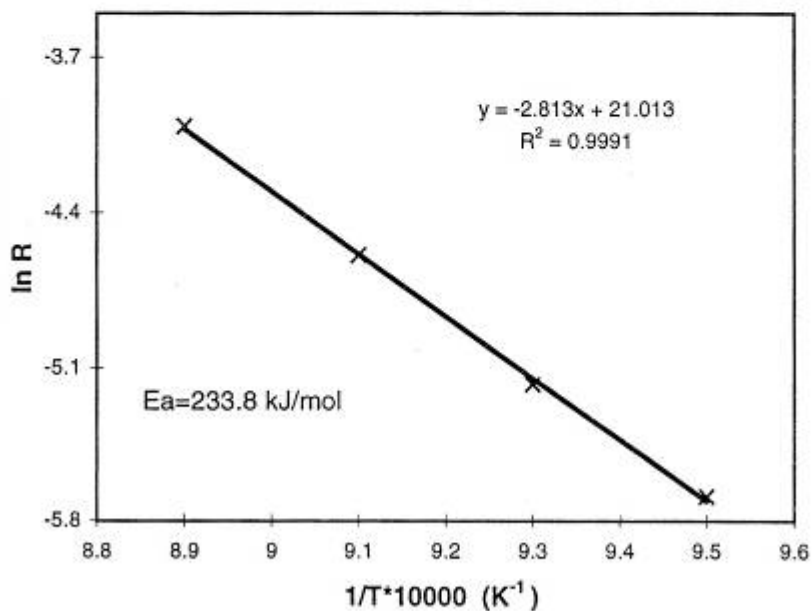
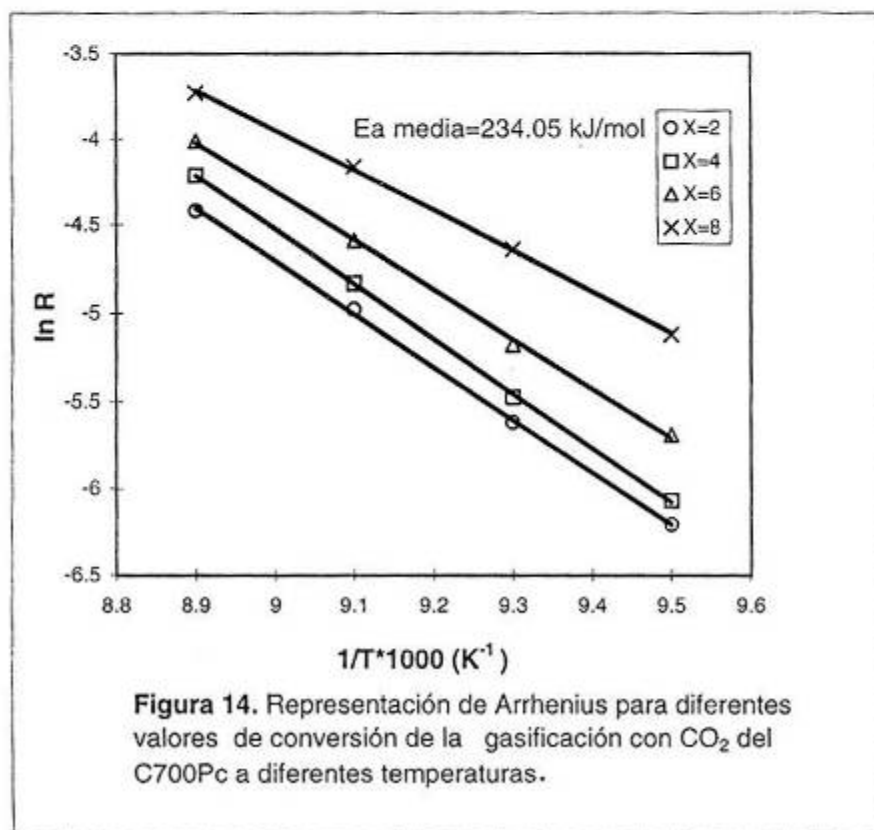
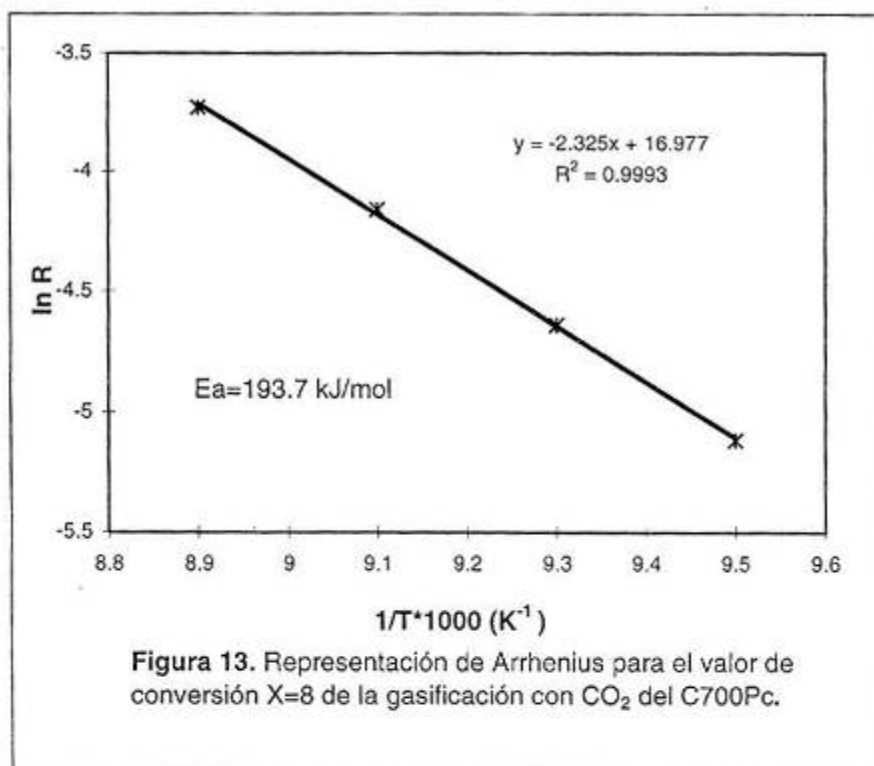


Figura 12. Representación de Arrhenius para valor de conversión $X=6$ de la gasificación con CO_2 del C700Pc.



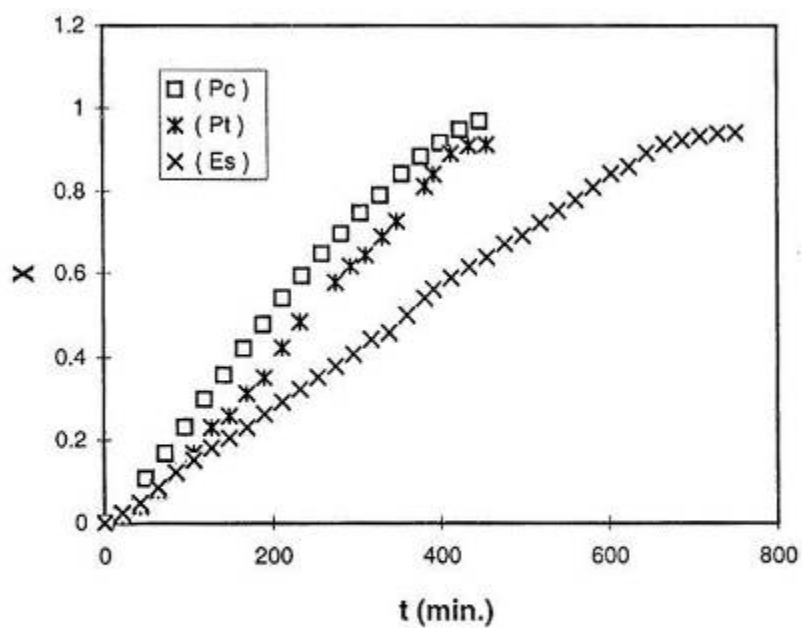


Figura 15. Comparación de las conversiones con CO_2 de los carbonizados C700 a 800 °C de diferentes materias primas.

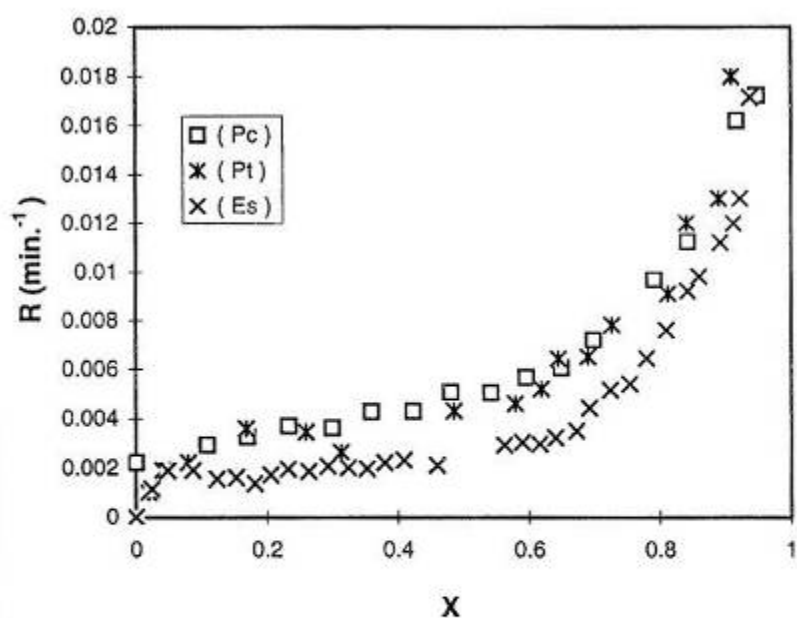
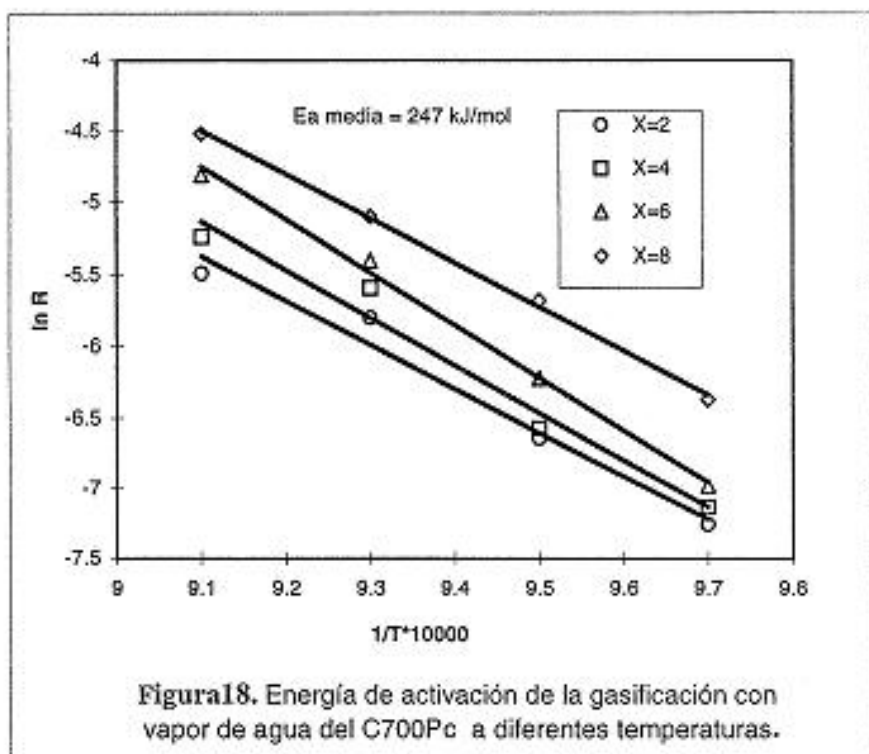
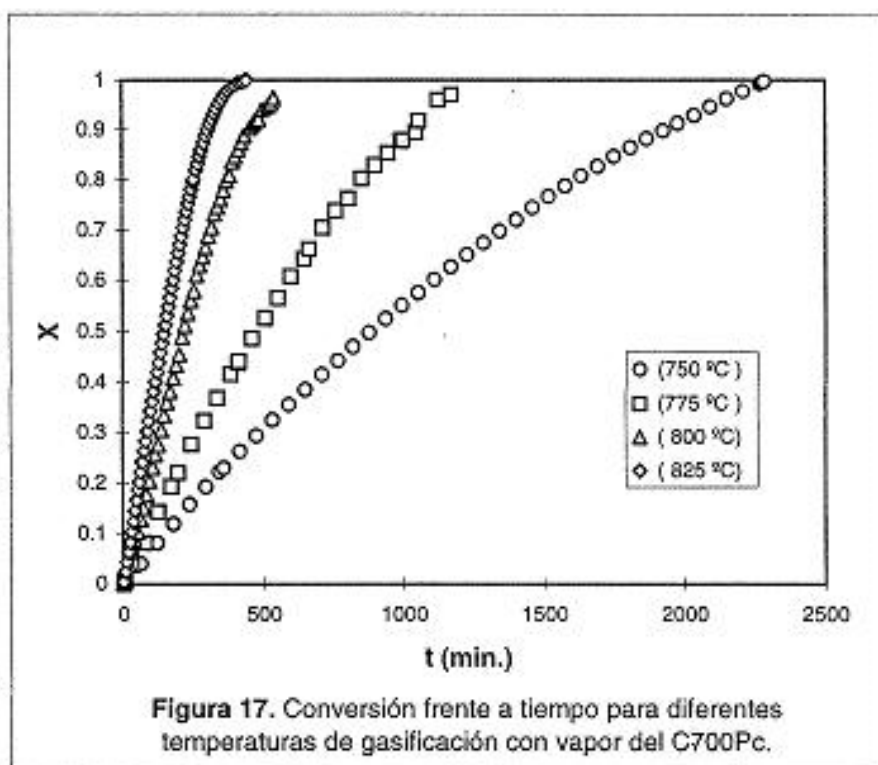


Figura16. Comparación de las reactividades con CO_2 de los C700 a 800 °C de diferentes materias primas.



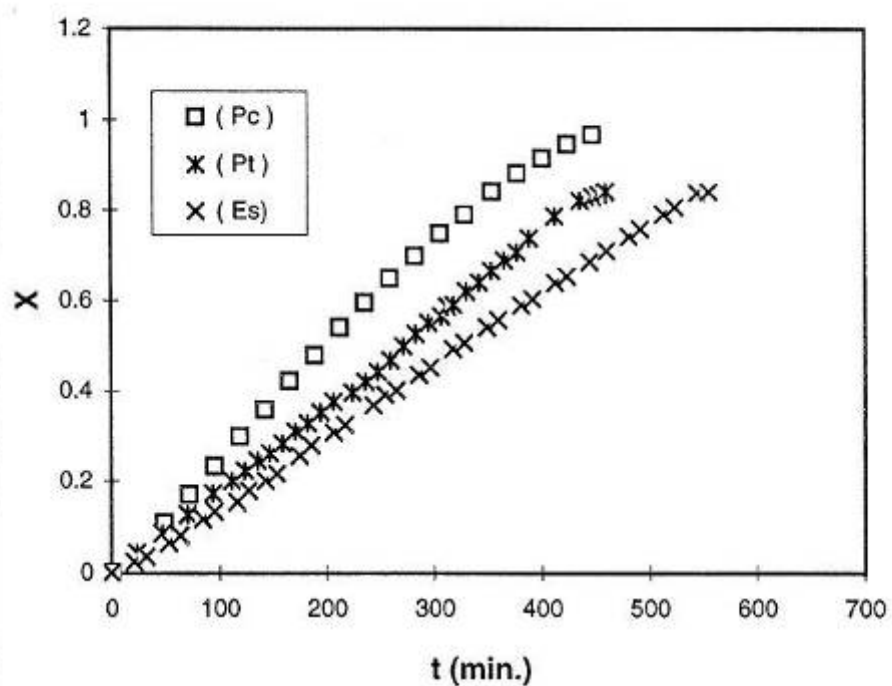
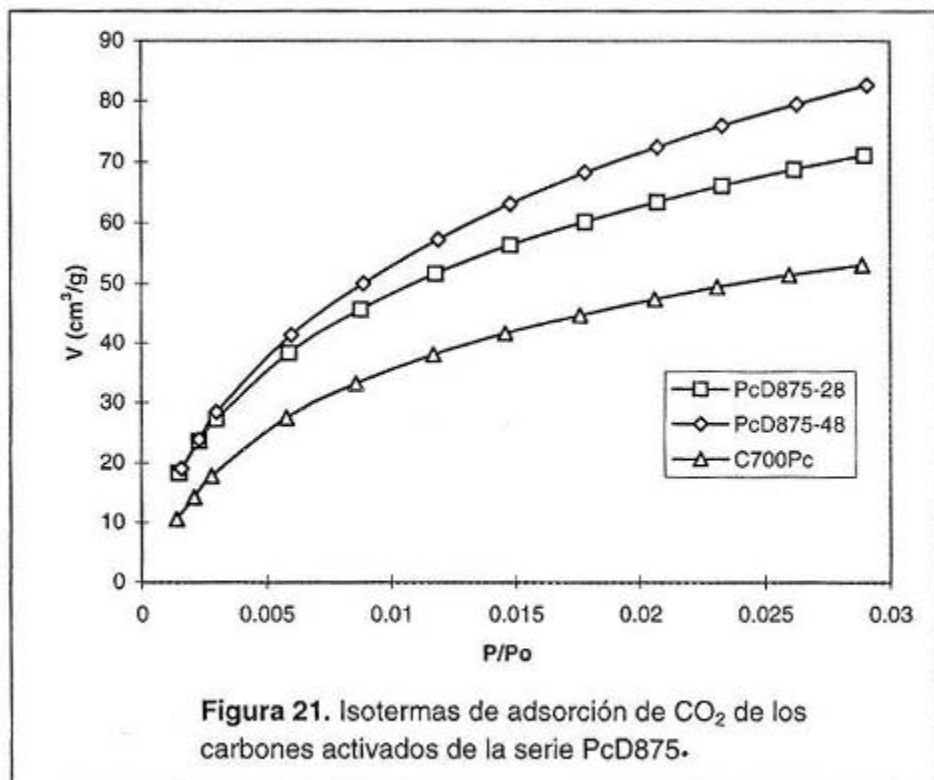
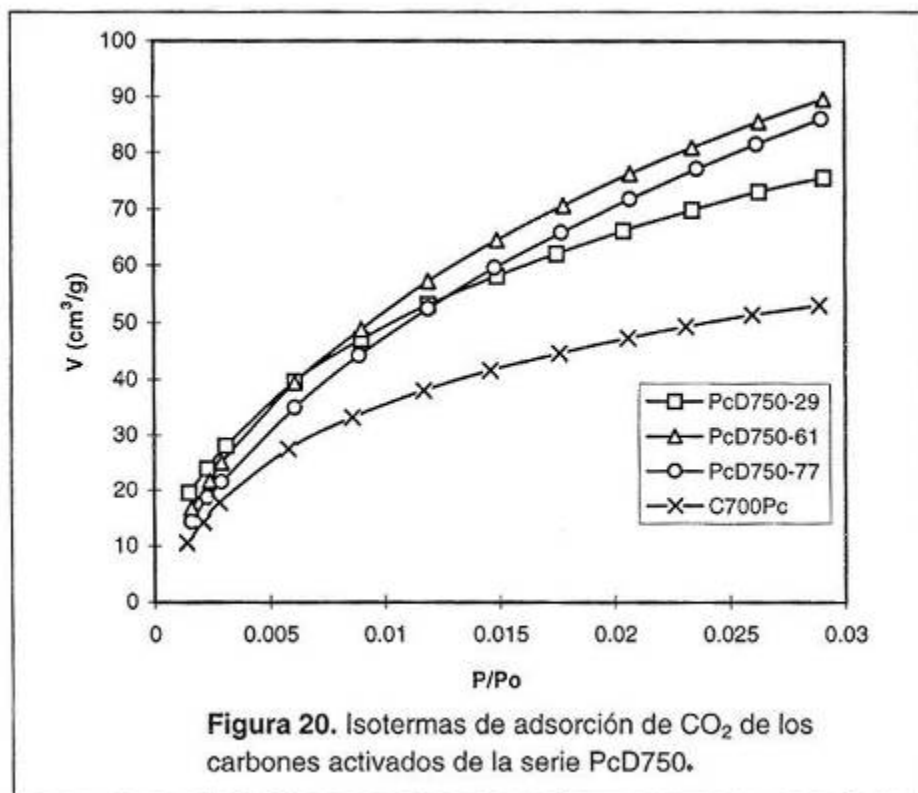


Figura 19. Comparación de las conversiones con vapor de agua de los carbonizados C700 a 800 °C de diferentes materias primas.



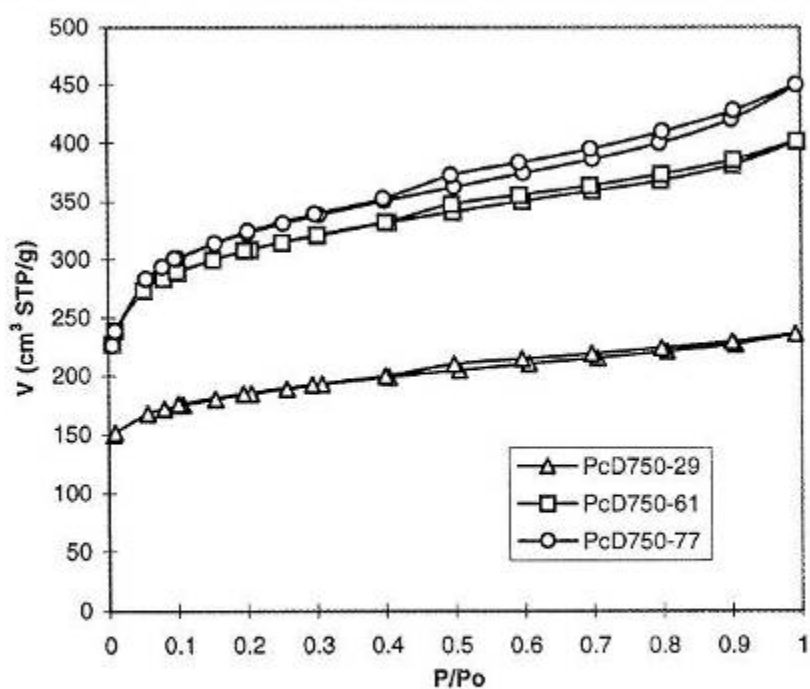


Figura 22. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K para los carbones activados de la serie PcD750.

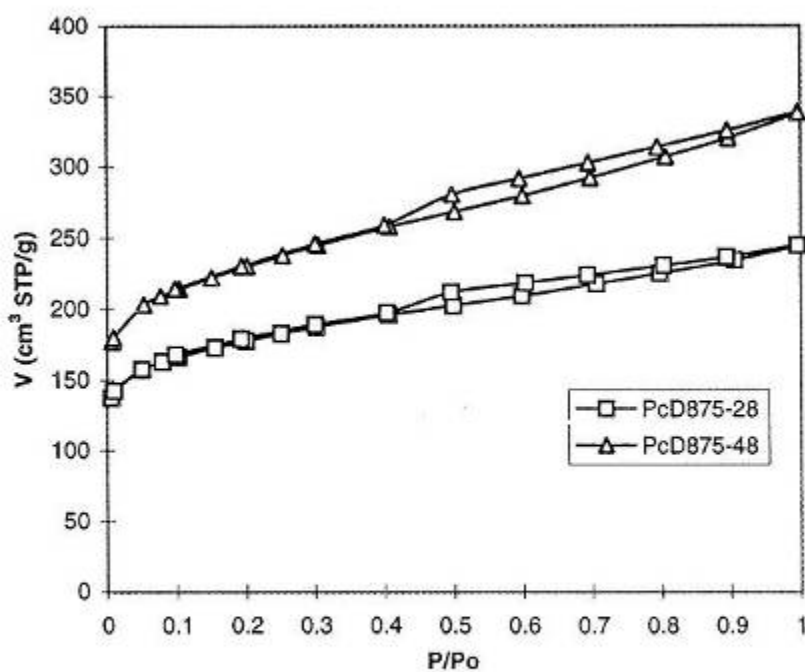


Figura 23. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K para los carbones activados de la serie PcD875.

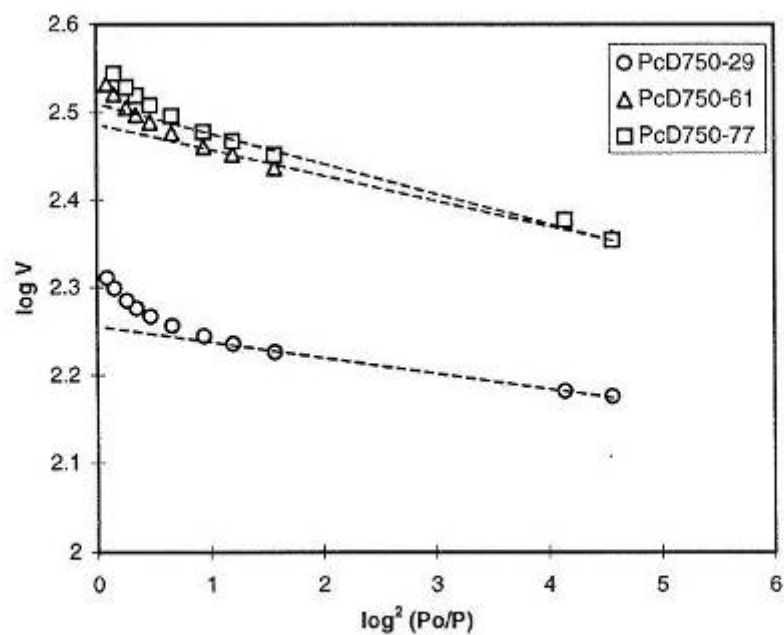


Figura 24. Representación DR de los carbones activados de la serie PcD750.

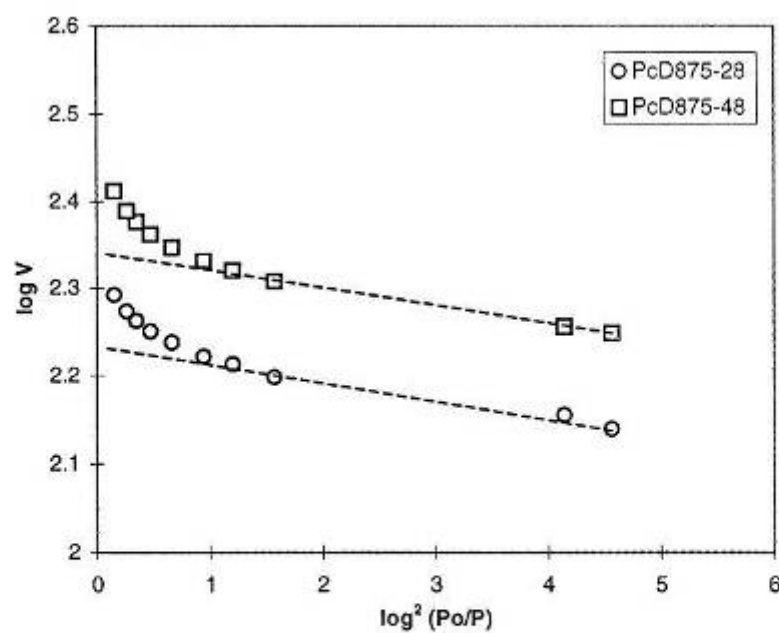


Figura 25. Representación DR de los carbones activados de la serie PcD875.

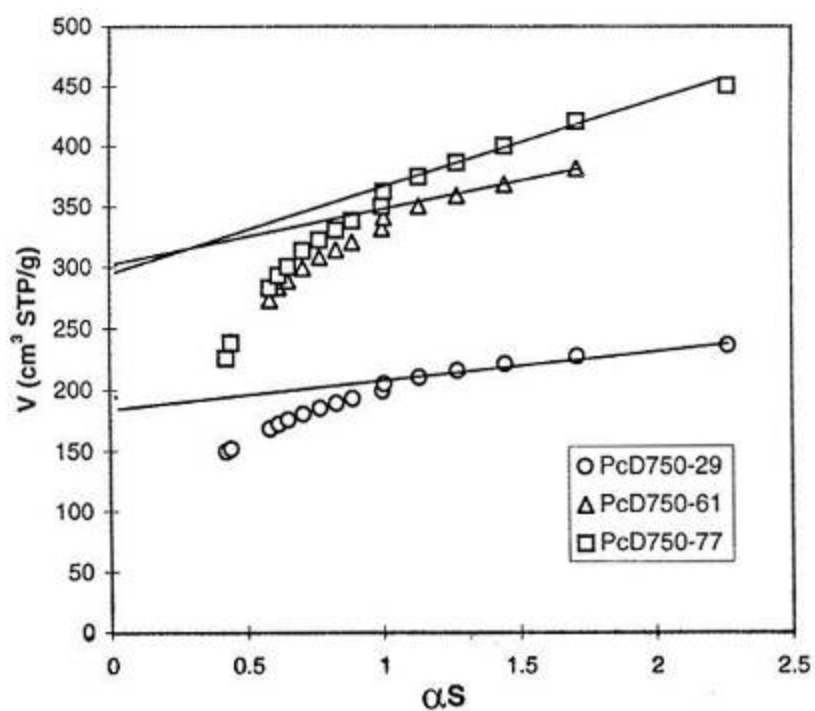


Figura 26. Curvas αS de los carbonos activados de la serie PcD750.

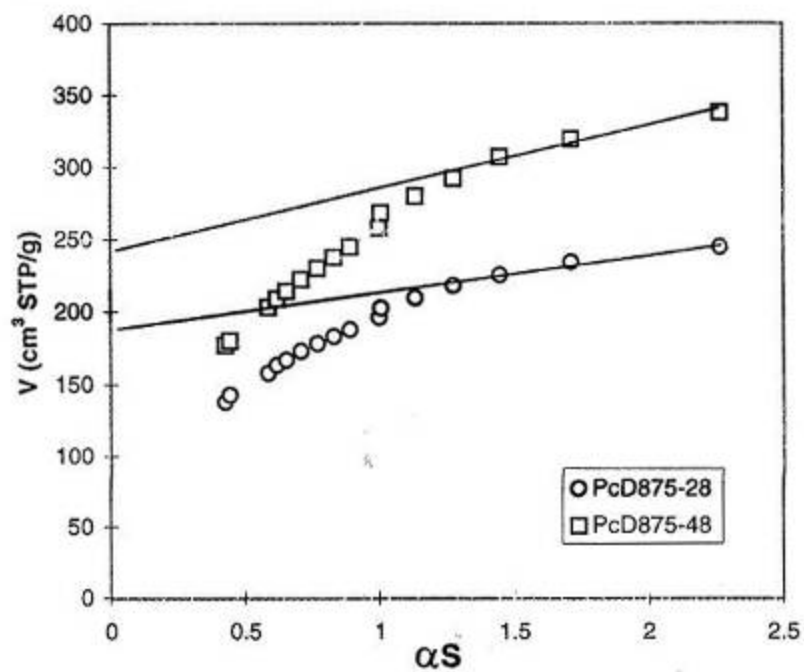


Figura 27. Curvas αS de los carbonos activados de la serie PcD875.

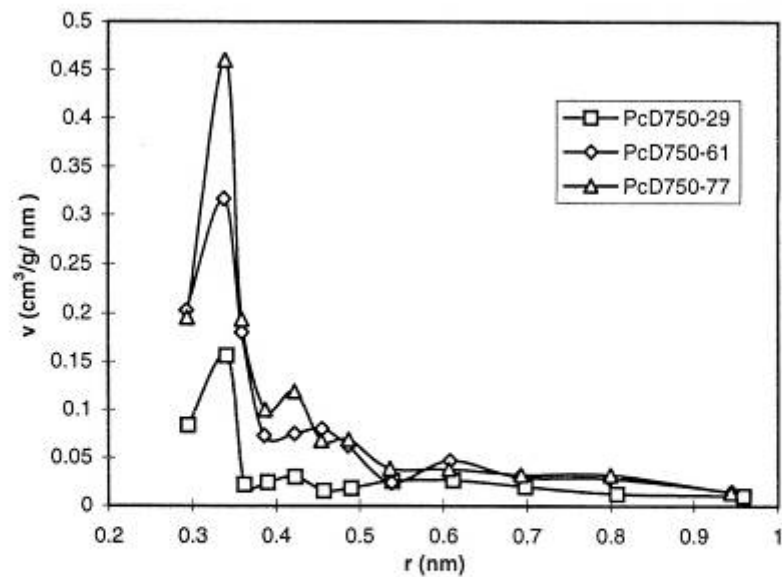


Figura 28. Distribución del tamaño de microporos por adsorción de N_2 de los carbones activados de la serie PcD750.

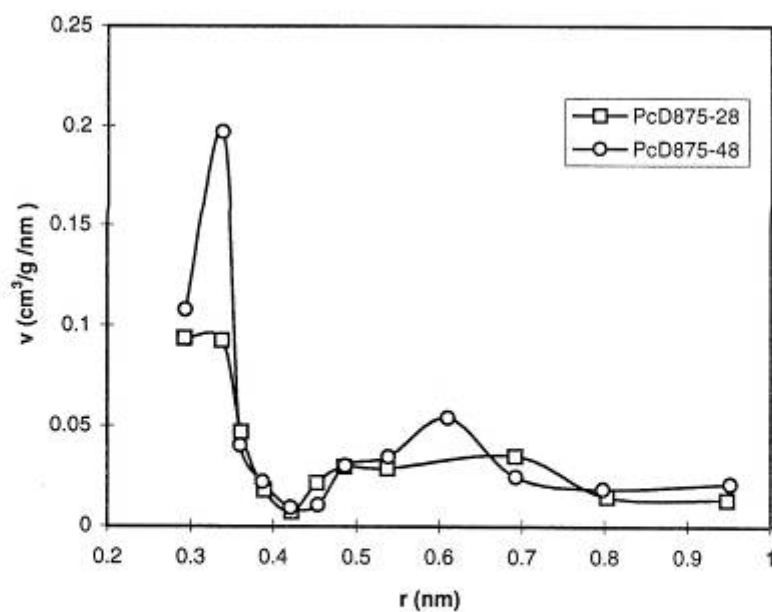


Figura 29. Distribución del tamaño de microporos por adsorción de N_2 de los carbones activados de la serie PcD875.

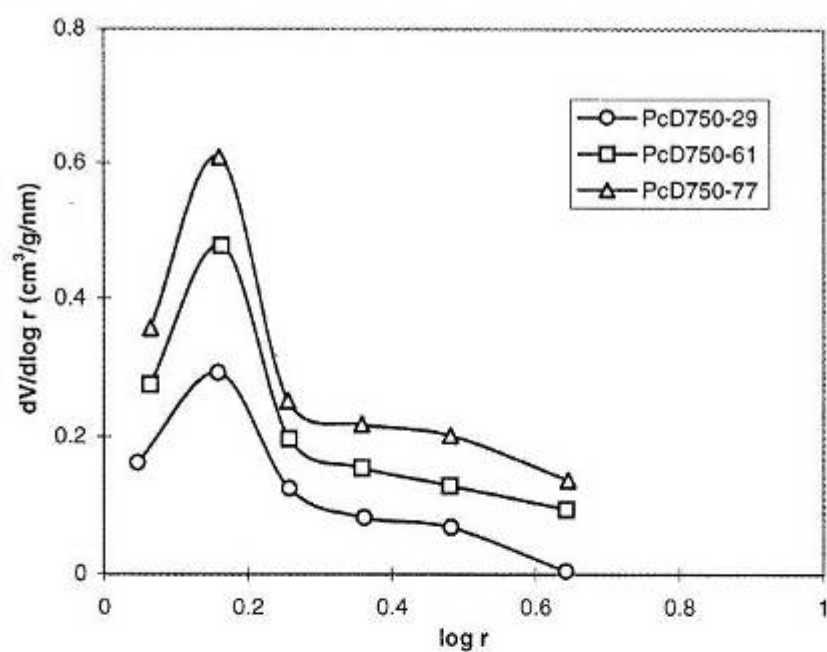


Figura 30. Distribución del tamaño de mesoporos estrechos (en nm) de los carbones activados de la serie PcD750,

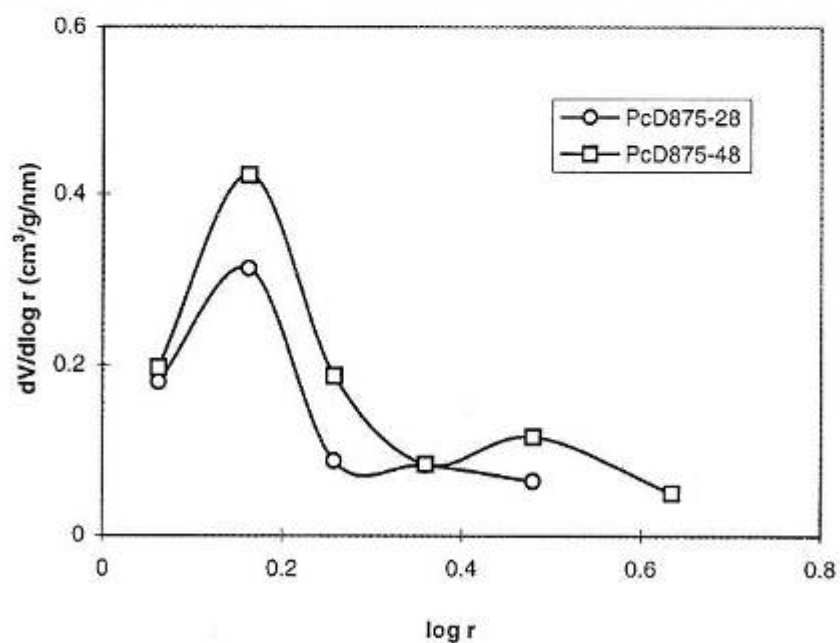
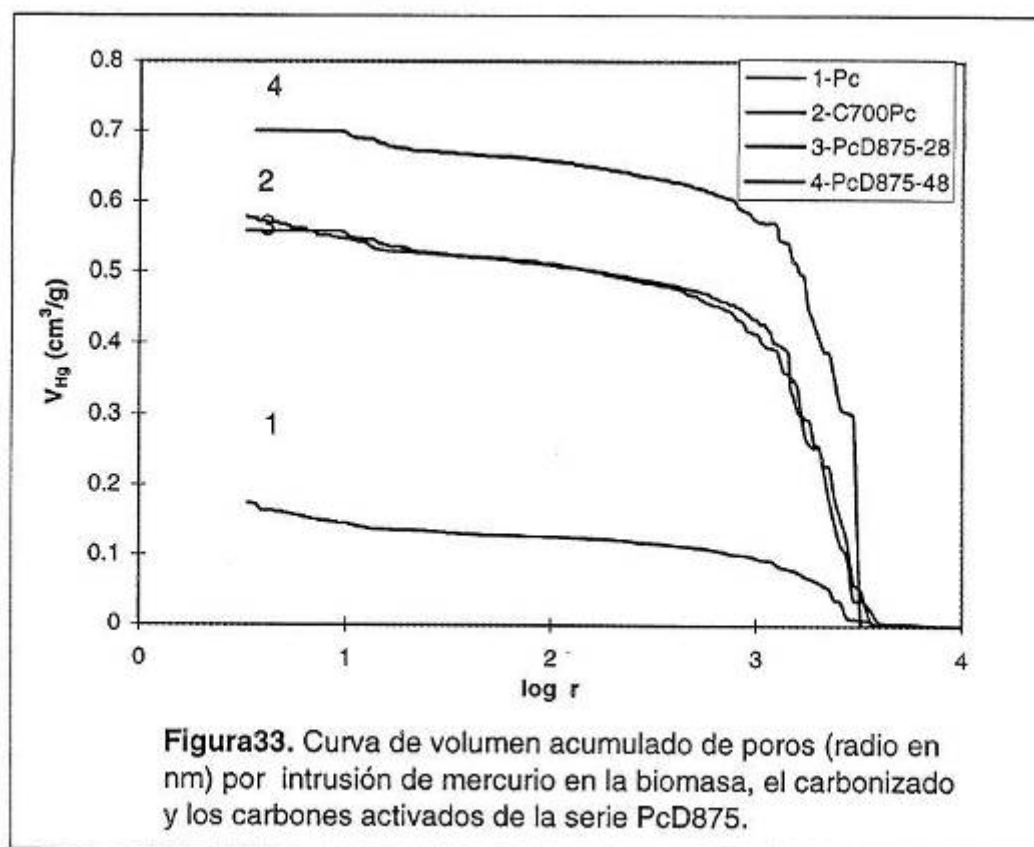
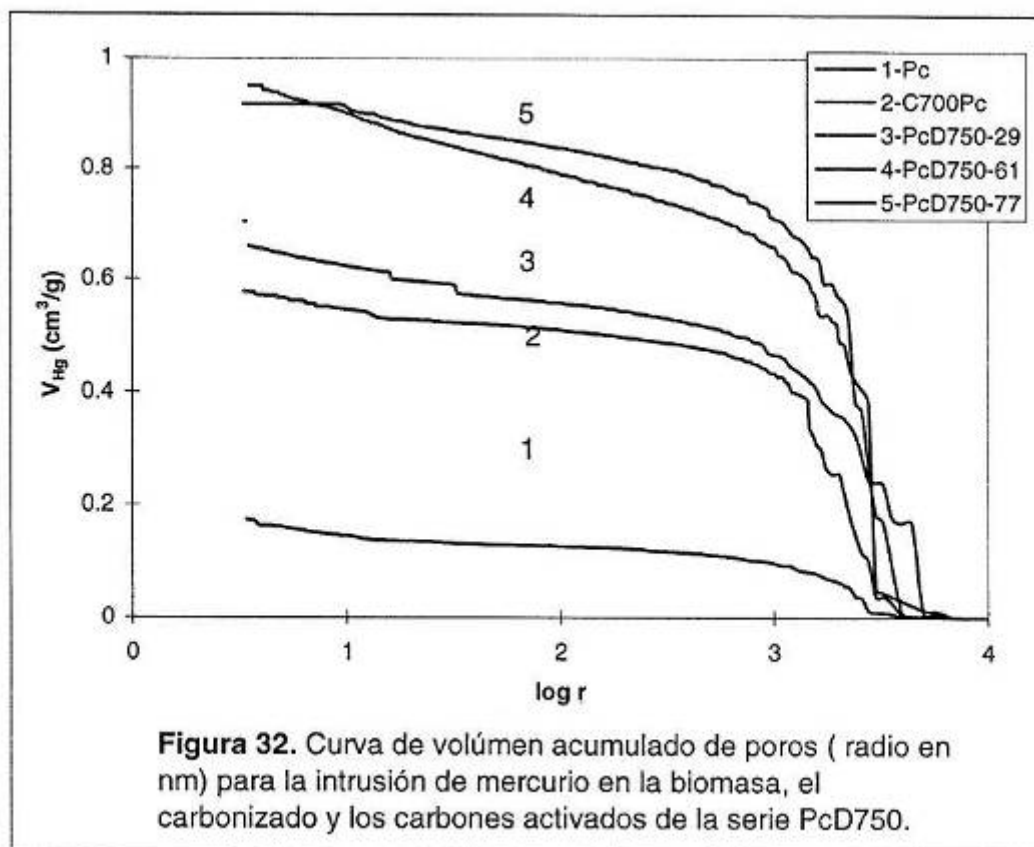
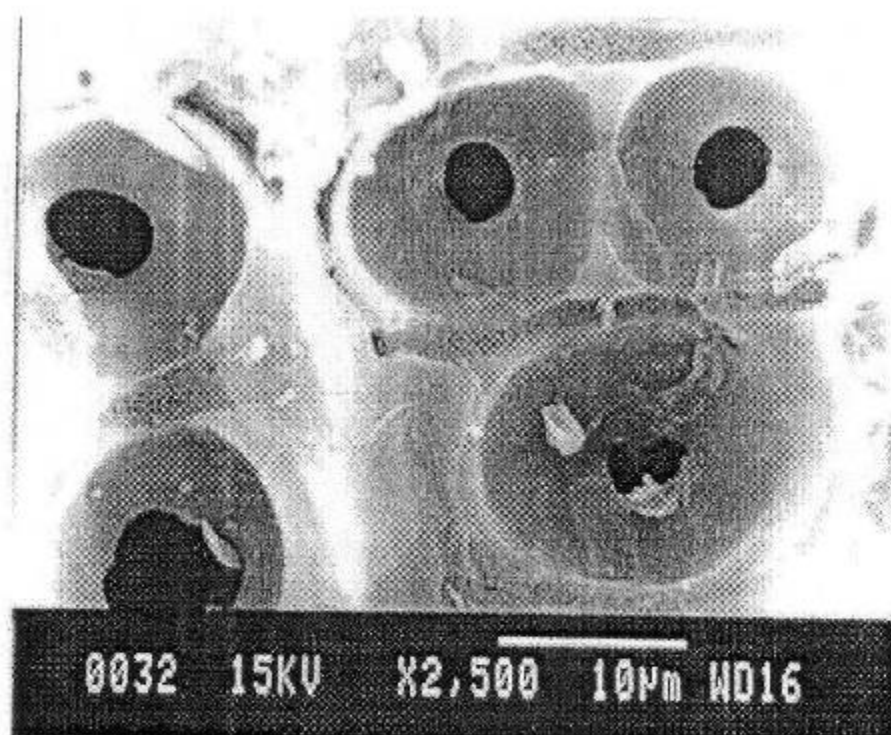
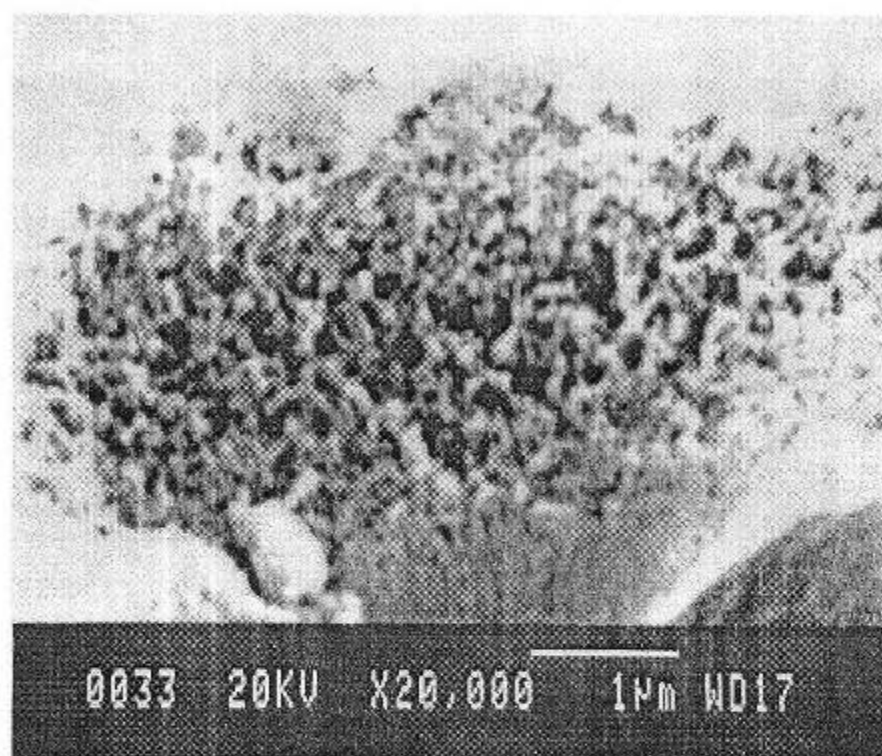


Figura 31. Distribución del tamaño de mesoporos estrechos (en nm) de los carbones activados de la serie PcD875.



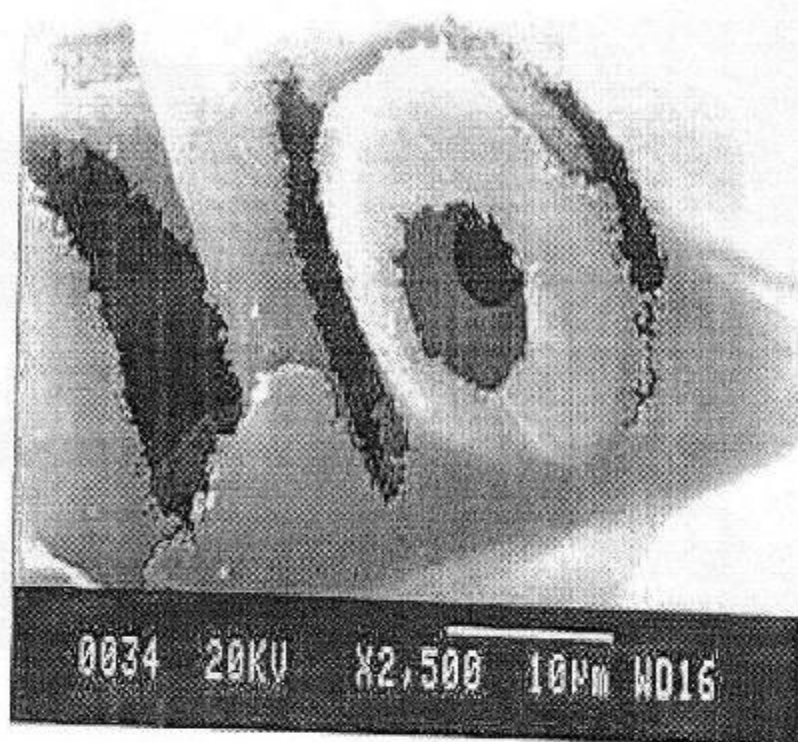


A

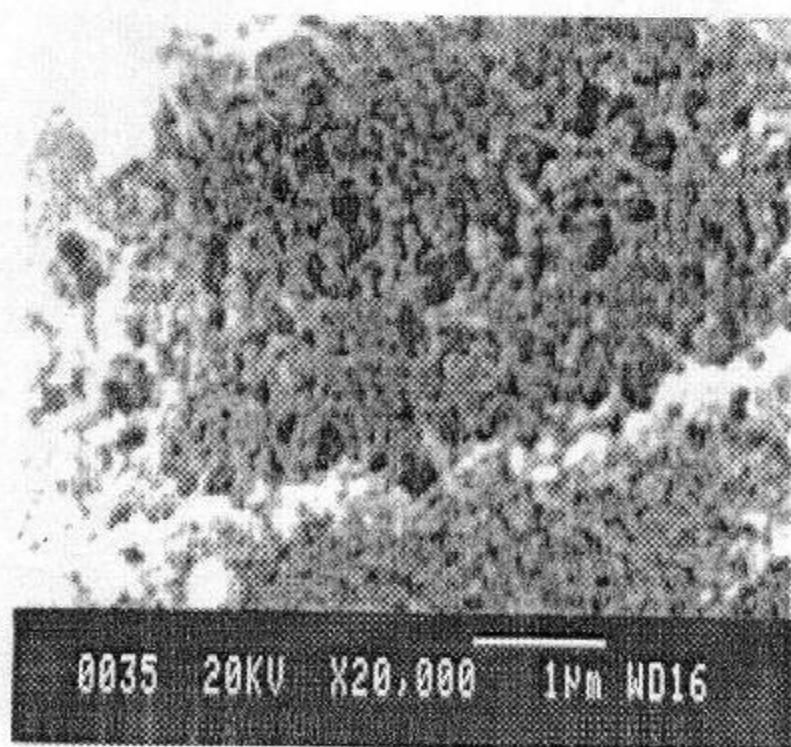


B

Figura 34. Micrografías de barrido electrónico del carbón activado PcD750-29.

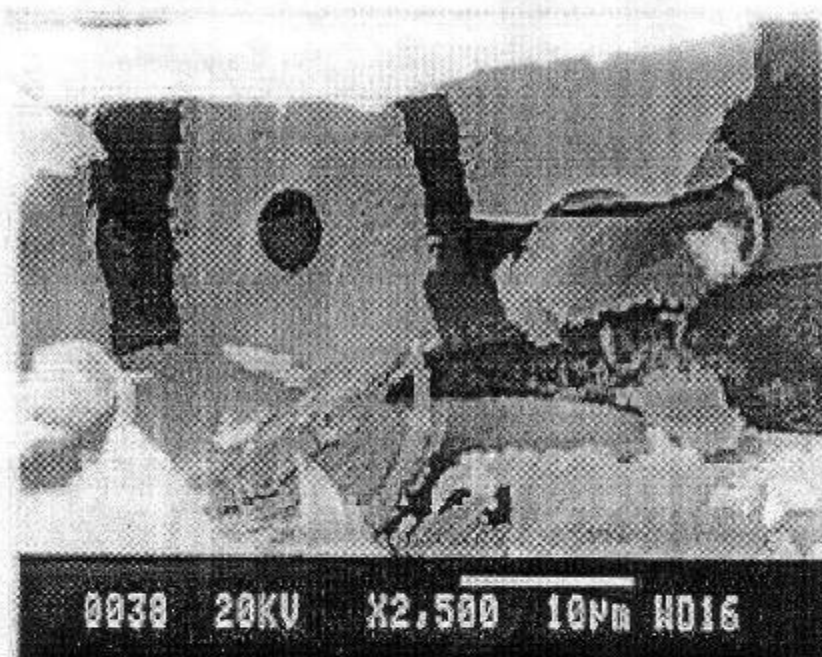


A

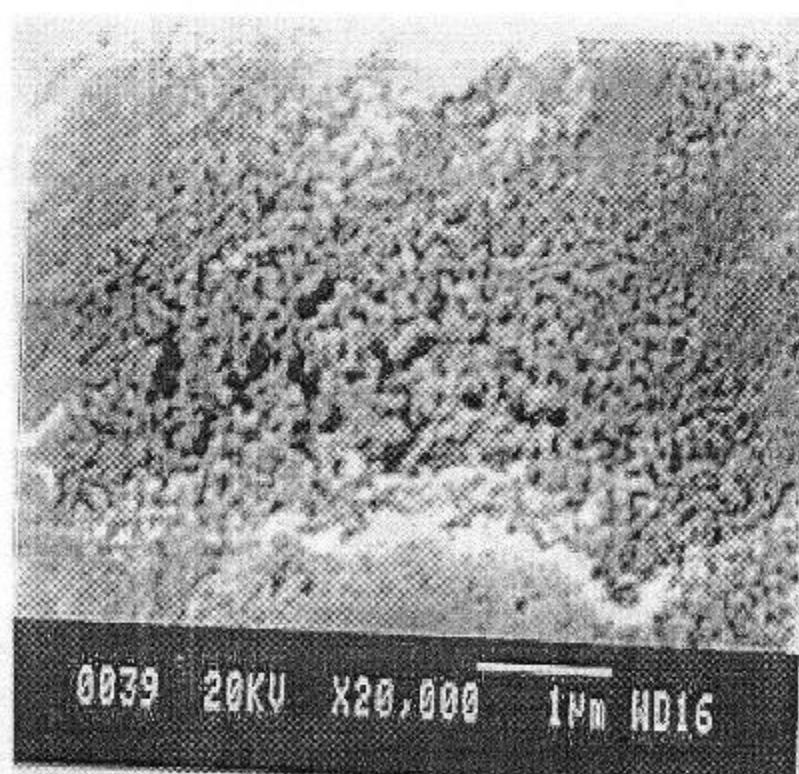


B

Figura 35. Micrografía de barrido electrónico del carbón activado PcD750-61.

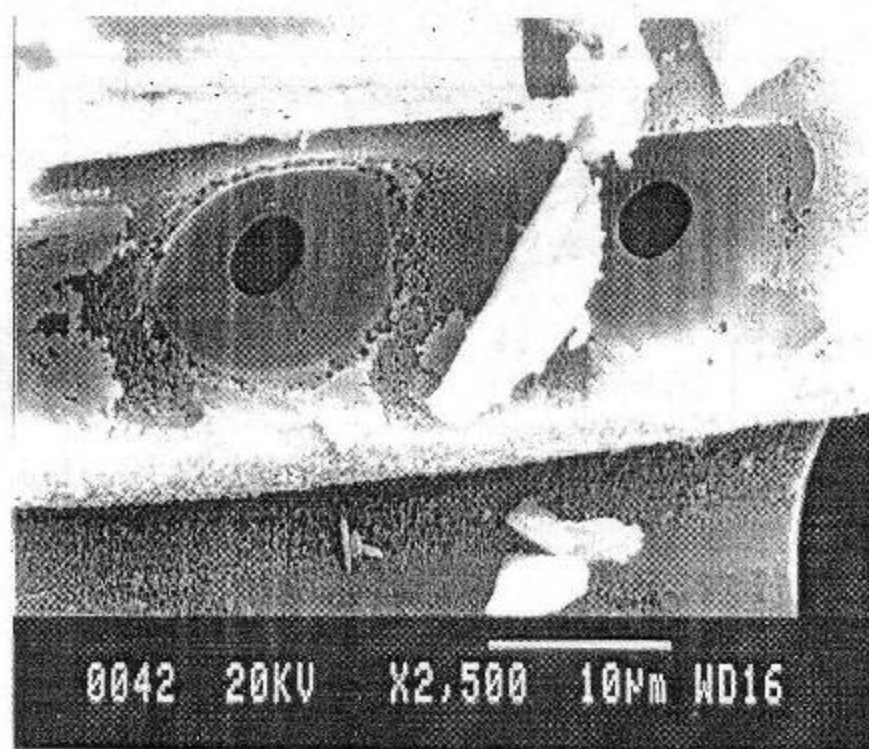


A

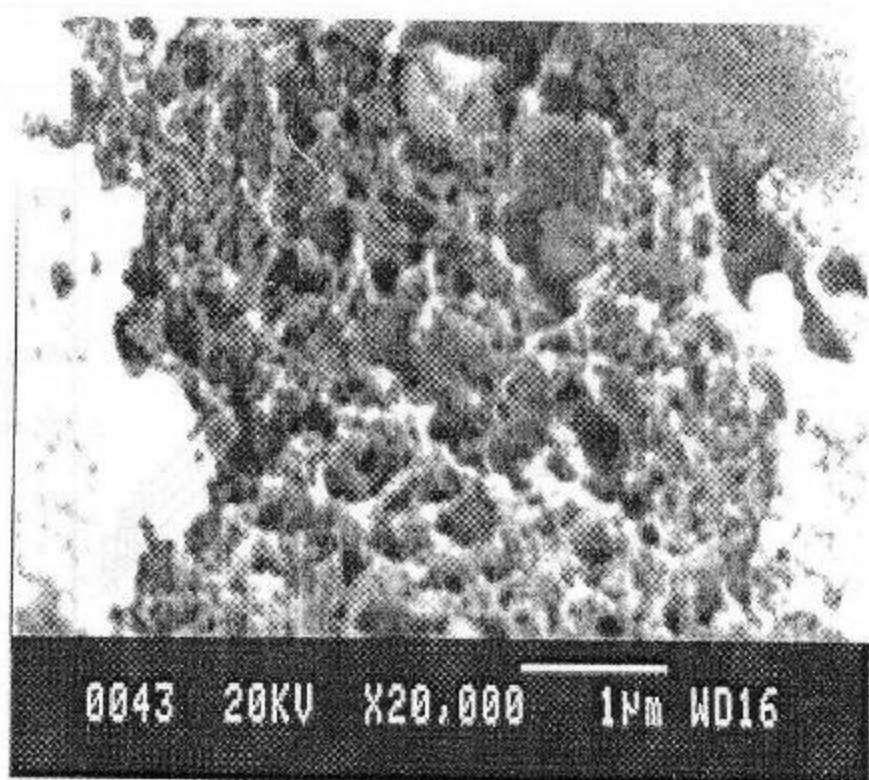


B

Figura 36. Micrografía de barrido electrónico del carbón activado PcD750-77.



A



B

Figura 37. Micrografía de barrido electrónico del carbón activado PcD875-28.

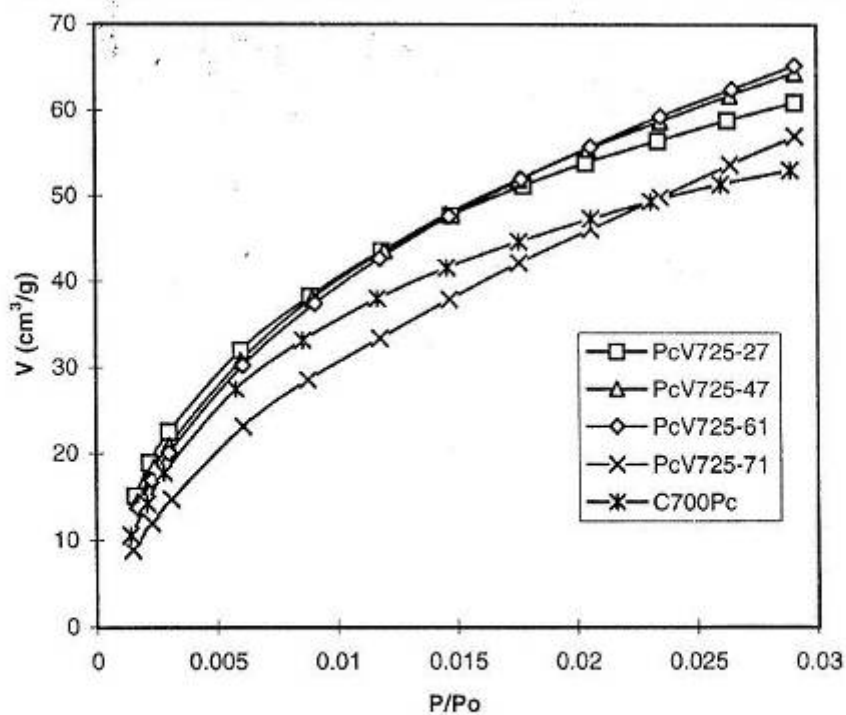


Figura 38. Isotermas de adsorción de CO₂ en carbones activados de la serie PcV725.

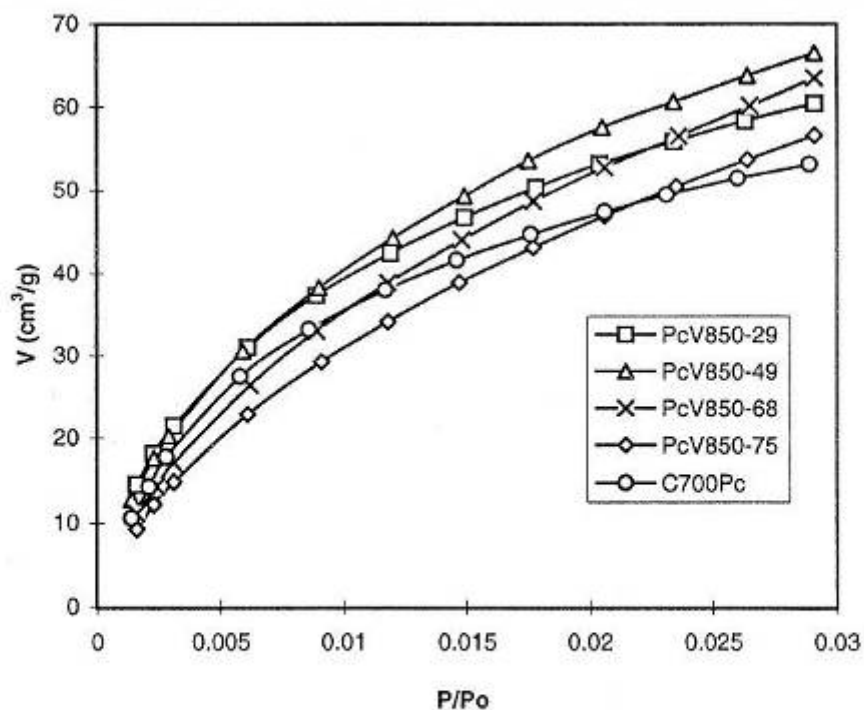


Figura 39. Isotermas de adsorción de CO₂ de los carbones activados de la serie PcV850.

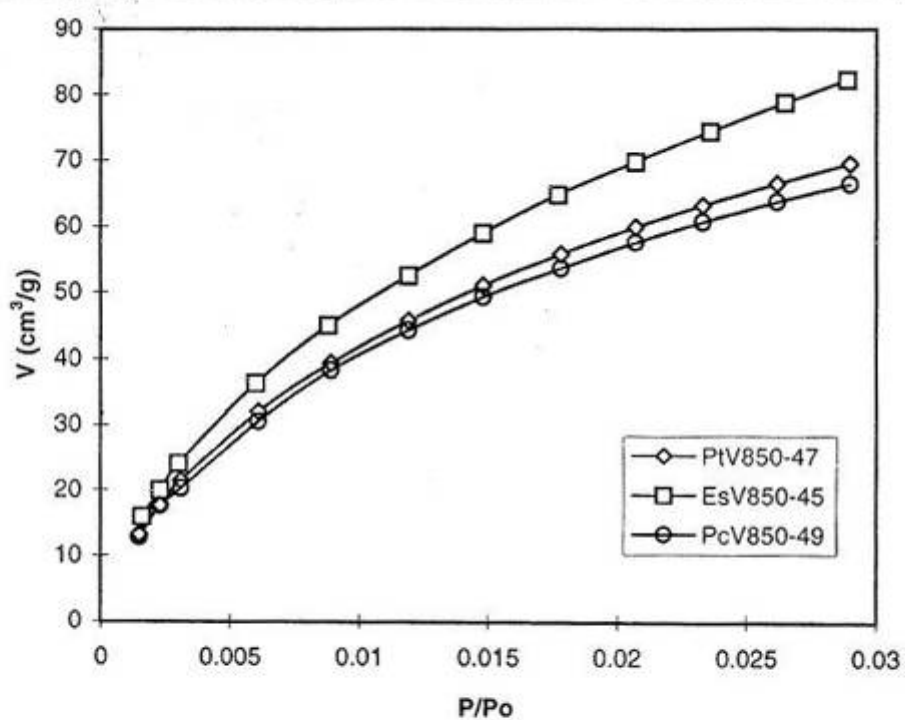


Figura 40. Comparación de las isothermas de adsorción de CO_2 del PcV850-49 con los carbones activados PtV850-47y Es850-45.

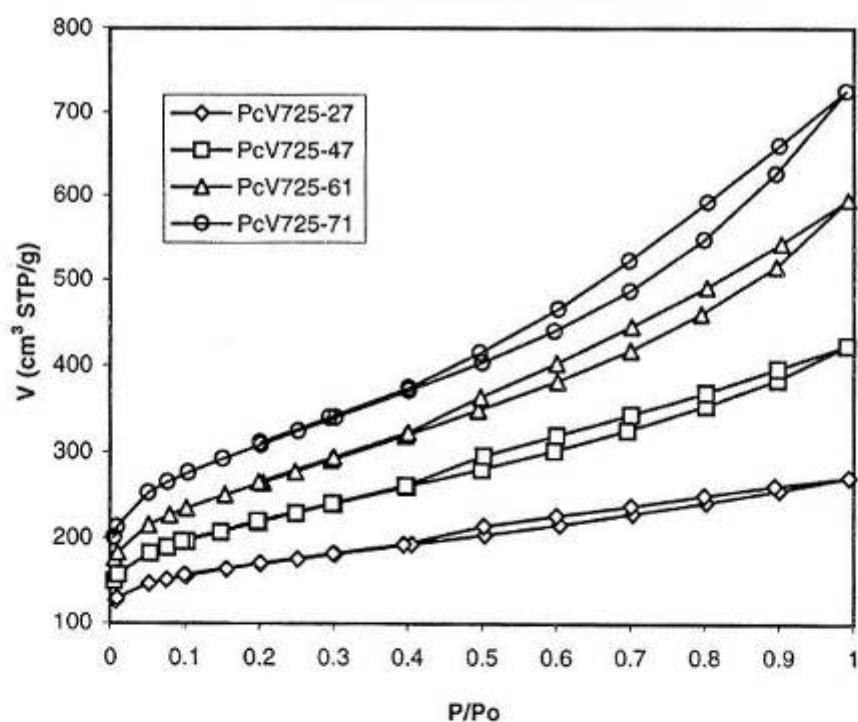


Figura 41. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K para los carbonos activados de la serie PcV725.

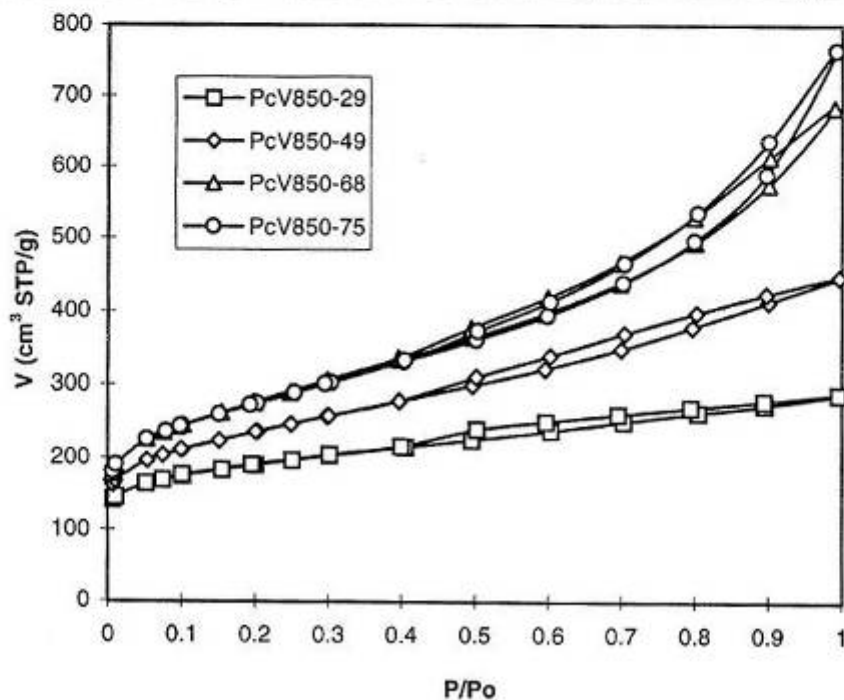


Figura 42. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de los carbonos activados de la serie PcV850.

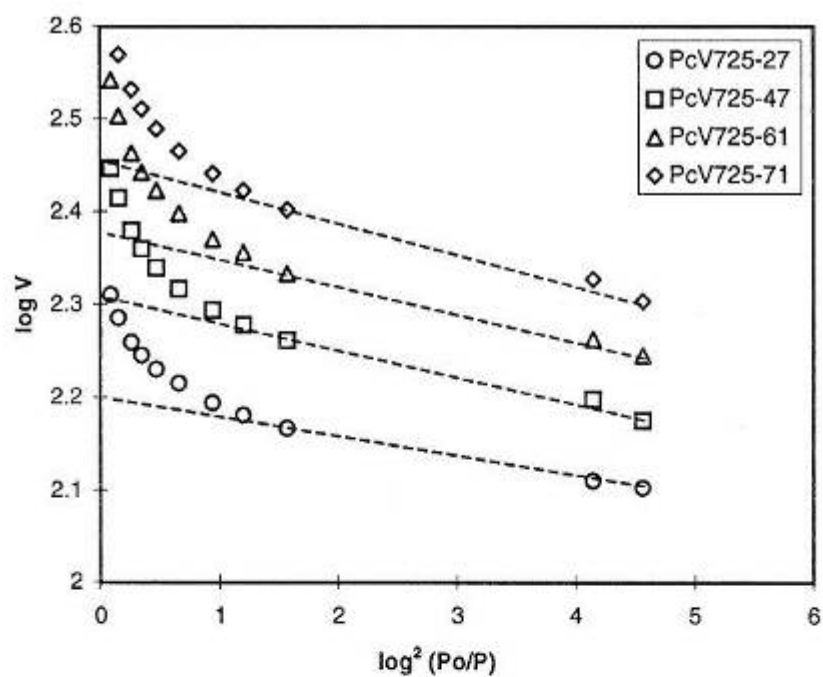


Figura 43. Representación DR de los carbones activados de la serie PcV725.

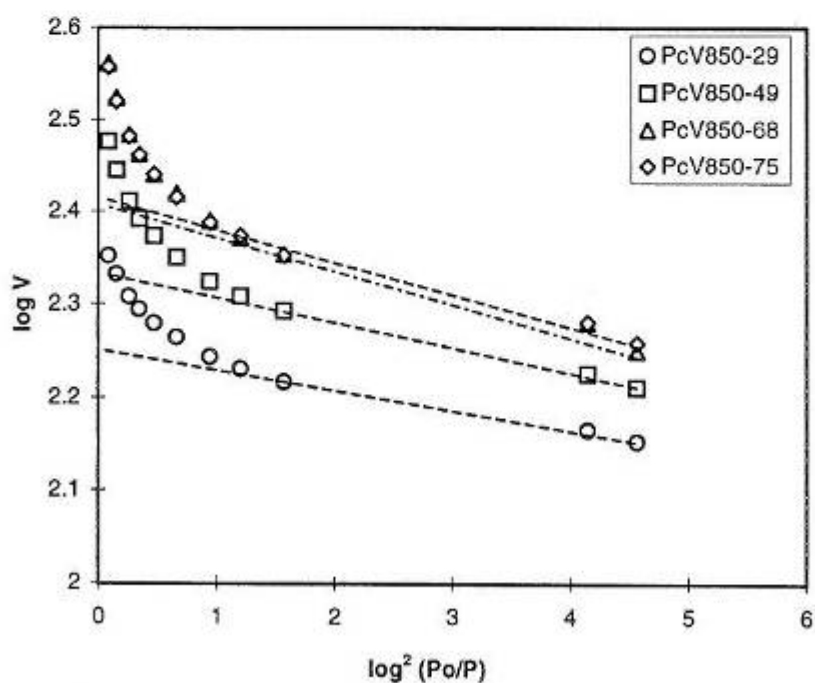


Figura 44. Representación DR de los carbones activados de la serie PcV850.

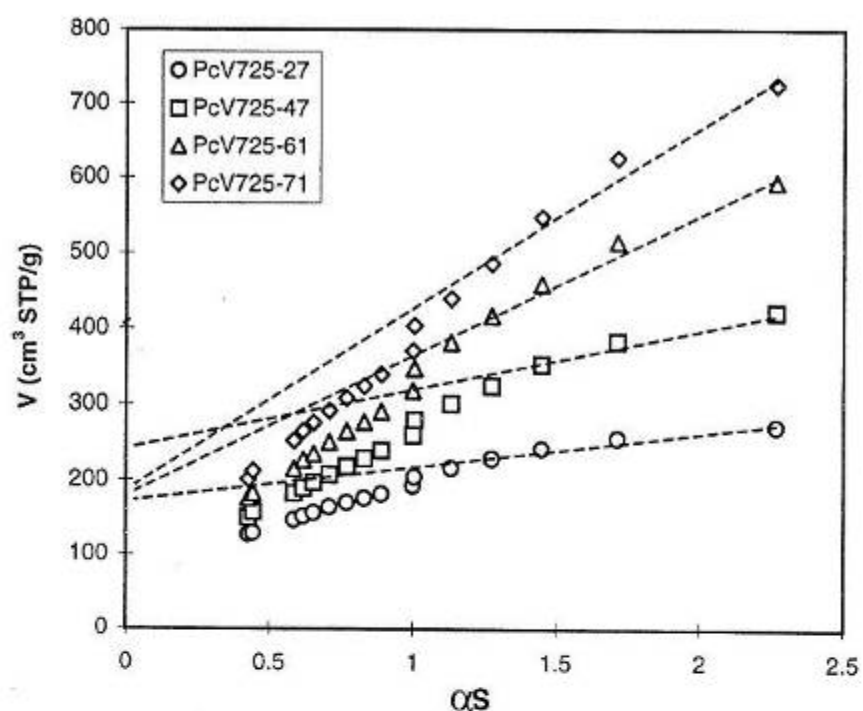


Figura 45. Curvas αS de los carbones activados de la serie PcV725.

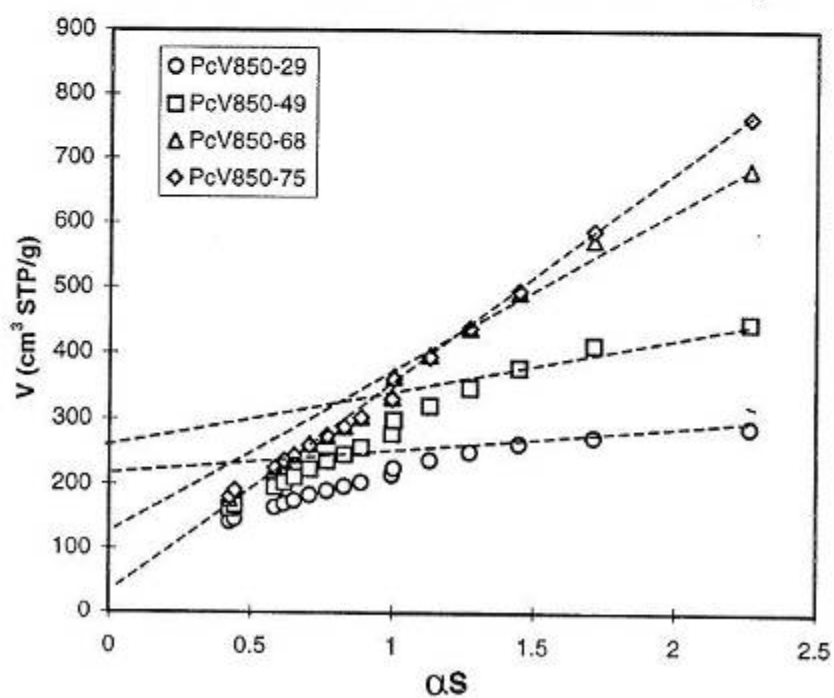


Figura 46. Curvas αS de los carbones activados de la serie PcV850.

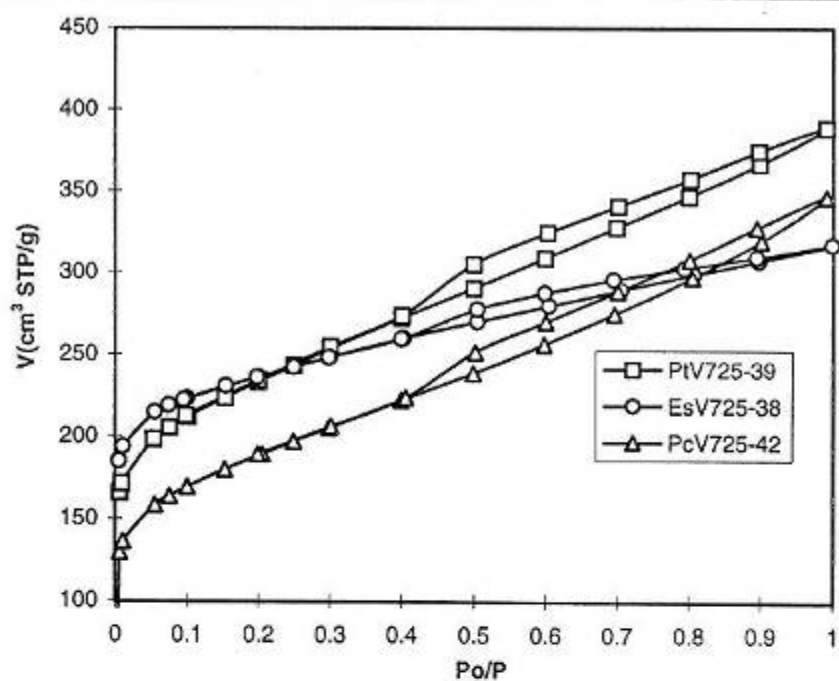


Figura 47. Comparación de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K del PcV725-42 con los carbones activados PtV725-39 y EsV725-38.

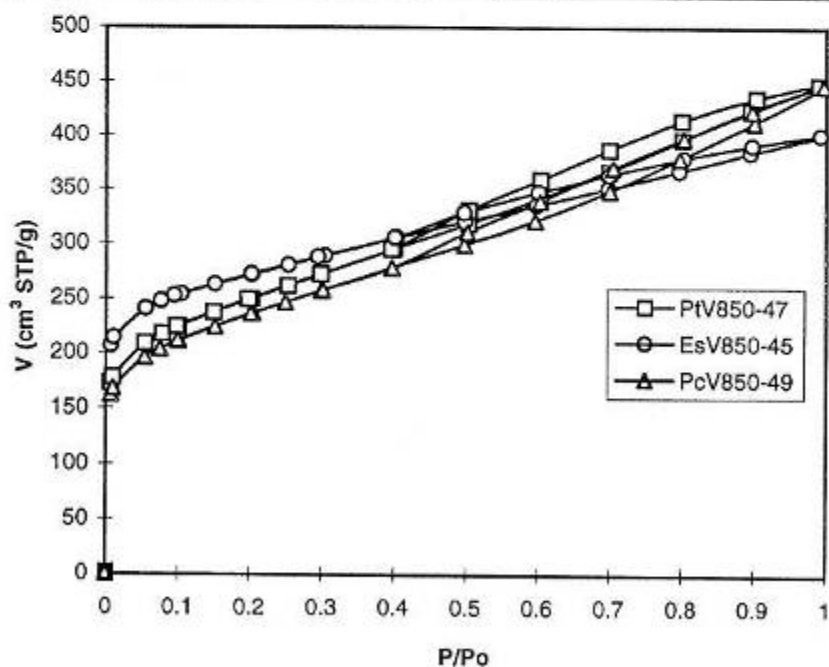


Figura 48. Comparación de las isothermas adsorción-desorción de N_2 a 77 K del PcV850-49 con los carbones activados PtV850-47 y EsV850-45.

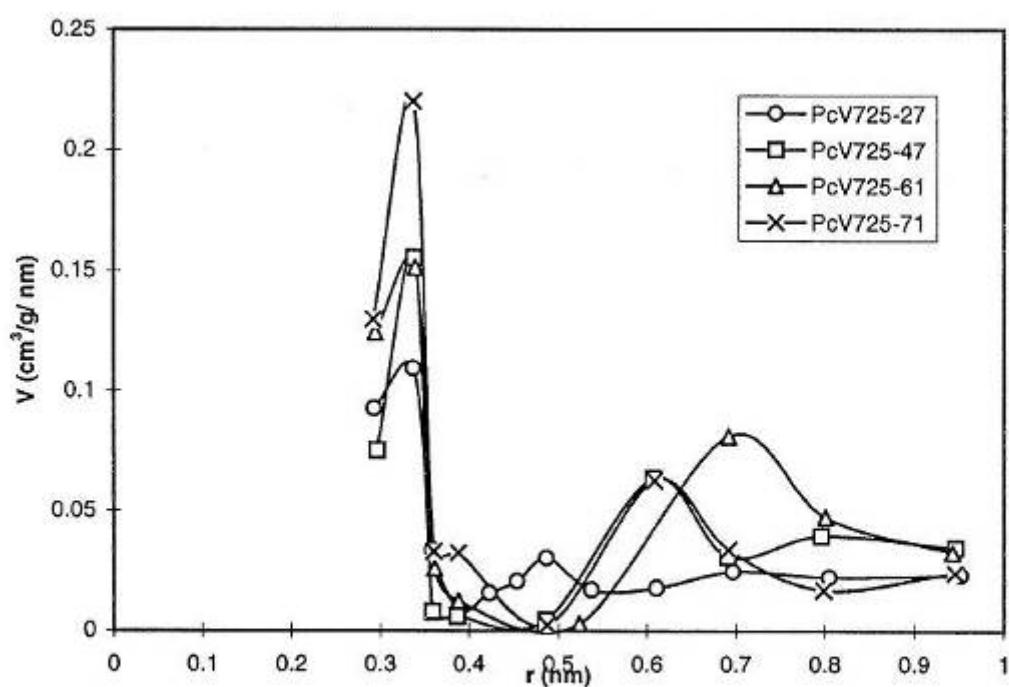


Figura 49. Distribución del tamaño de microporos por adsorción de N_2 de los carbones activados de la serie PcV725.

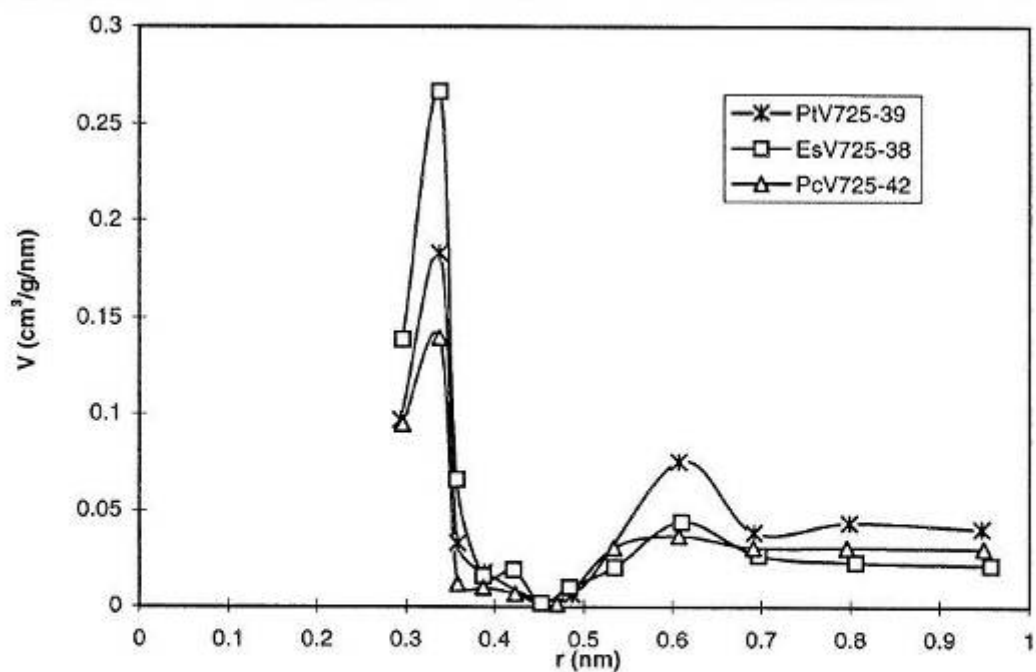


Figura 50. Comparación de la distribución del tamaño de microporos por adsorción de N_2 del PcV725-42 con los carbones activados PtV725 y EsV725.

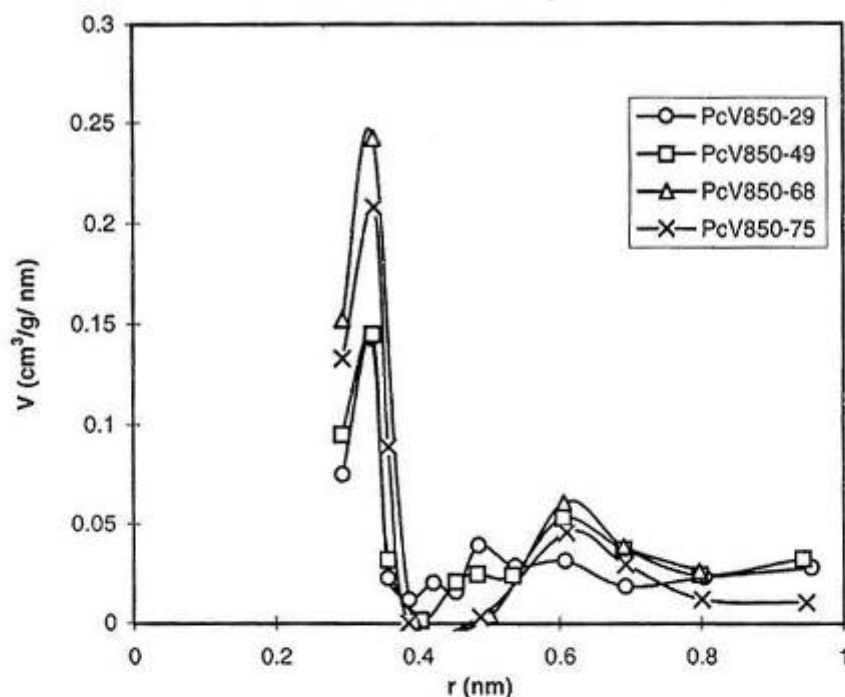


Figura 51. Distribución del tamaño de microporos de los carbones activados de la serie PcV850.

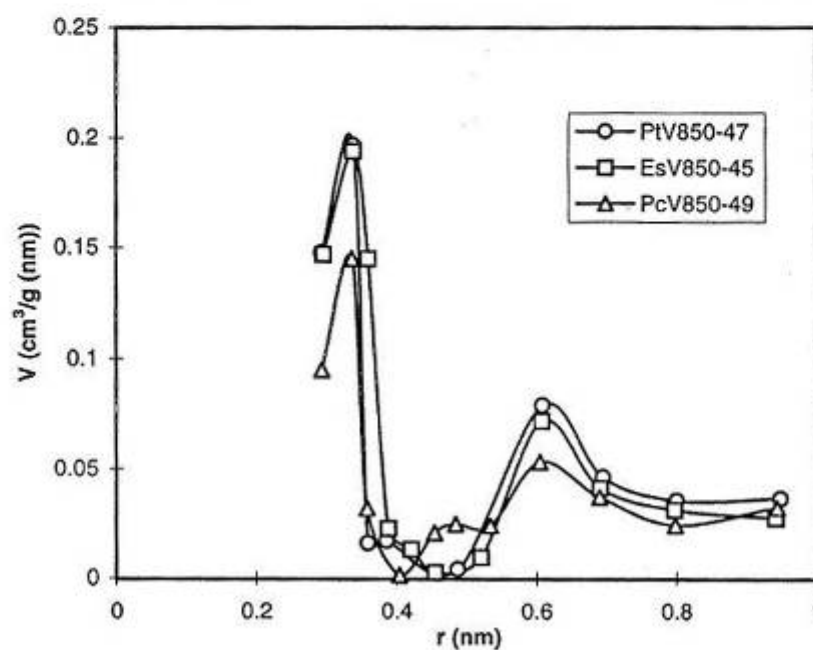


Figura 52. Comparación de la distribución del tamaño de microporos del PcV850-49 con los carbones activados PtV850-47 y EsV850-45.

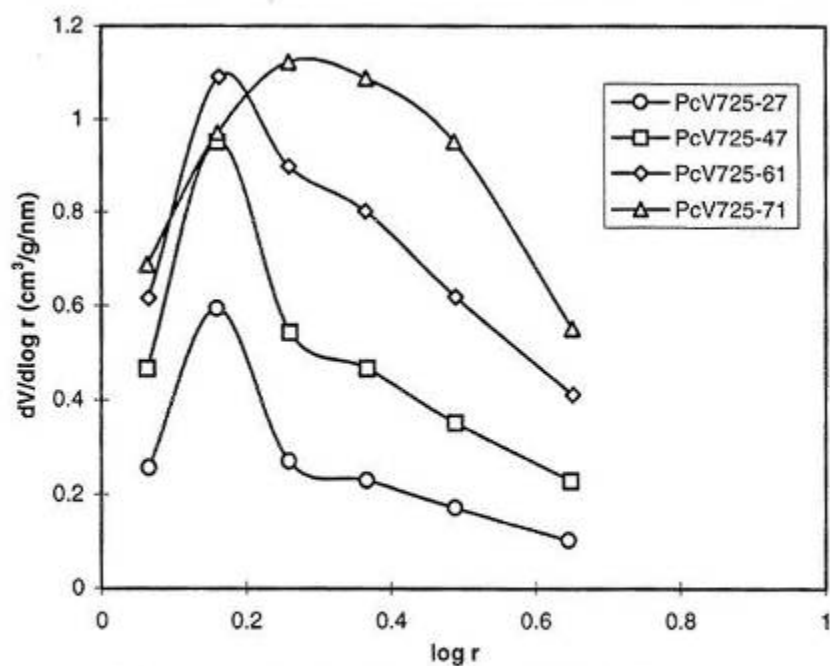


Figura 53. Distribución del tamaño (nm) de mesoporos estrechos de los carbones activados de la serie PcV725.

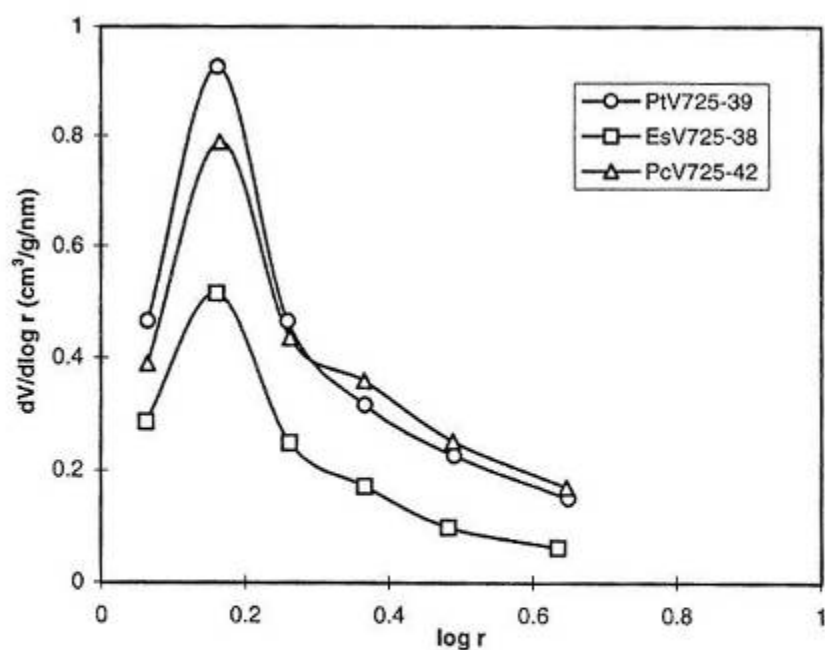


Figura 54. Comparación de la distribución del tamaño (nm) de mesoporos estrechos del PcV725-42 con los carbones activados PtV725-39 y EsV725-38.

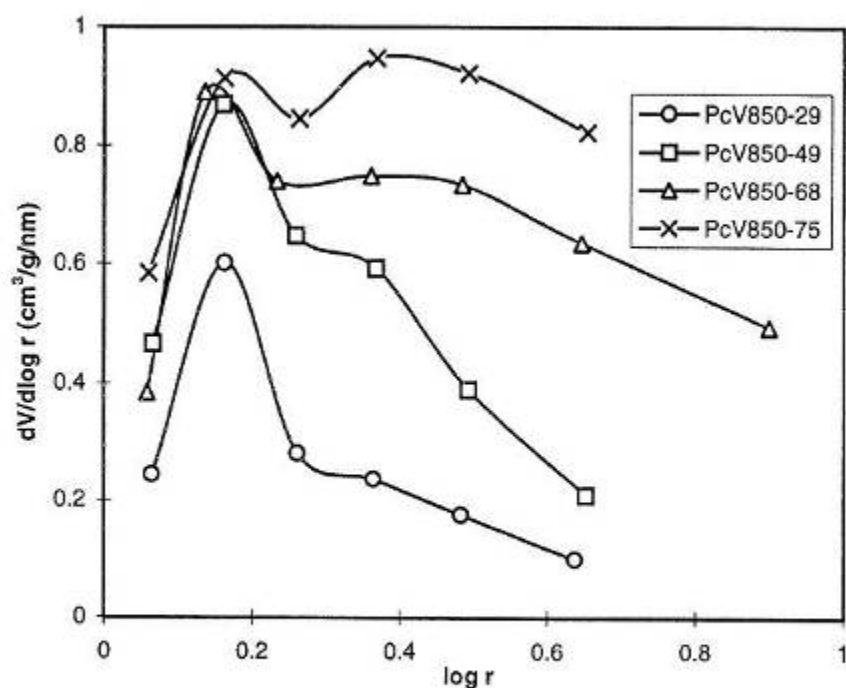


Figura 55. Distribución del tamaño (nm) de mesoporos estrechos de los carbones activados de la serie PcV850.

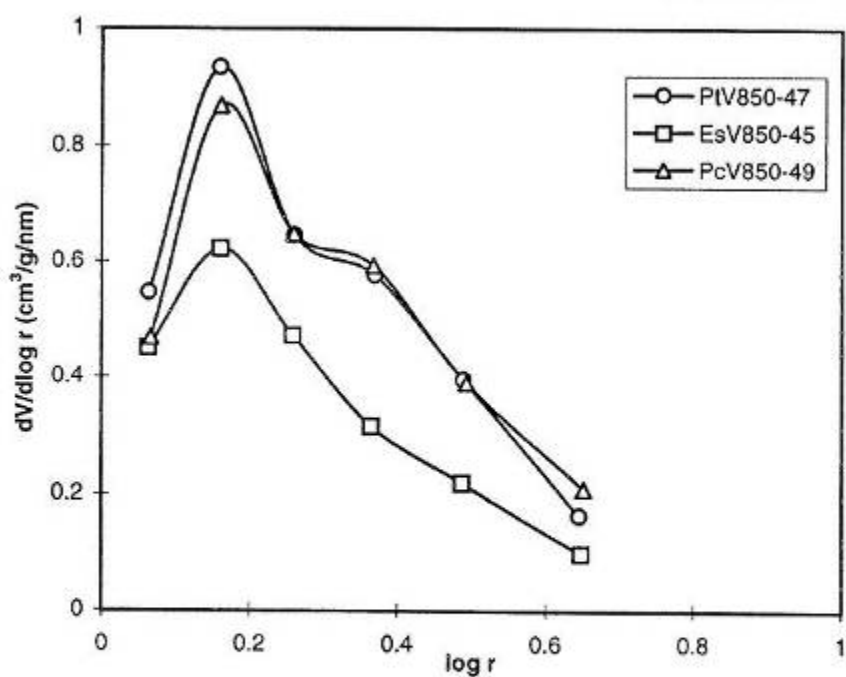


Figura 56. Comparación de la distribución del tamaño (nm) de mesoporos estrechos del PcV850-49 con los carbones activados PtV850-47y EsV850-45.

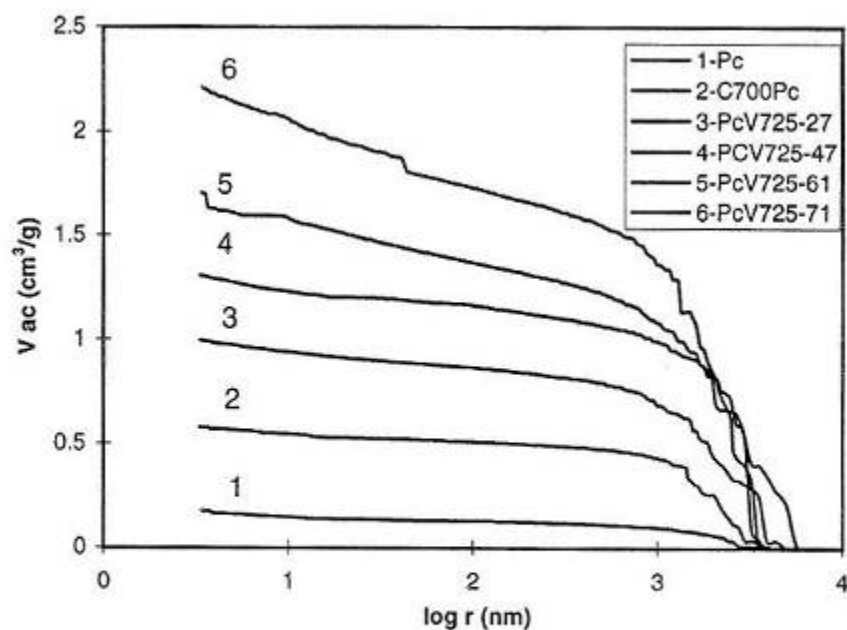


Figura 57. Curva de de volumen acumulado de poros por intrusión de mercurio en la biomasa, el carbonizado y los carbones activados de la serie PcV725.

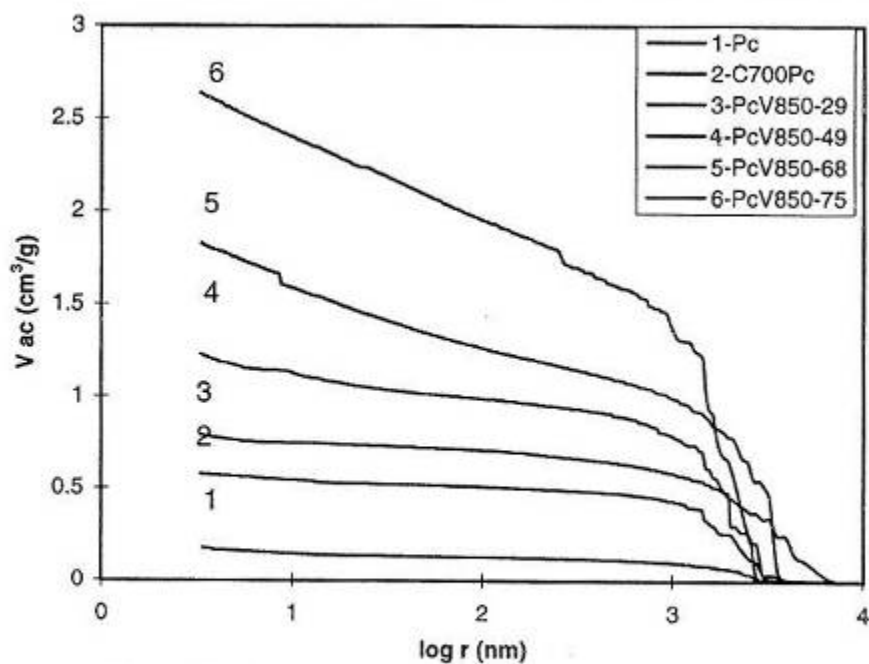


Figura 58. Curva de volumen acumulado de poros por intrusión mercurio en la biomasa, el carbonizado y los carbones activados de la serie PcV850.

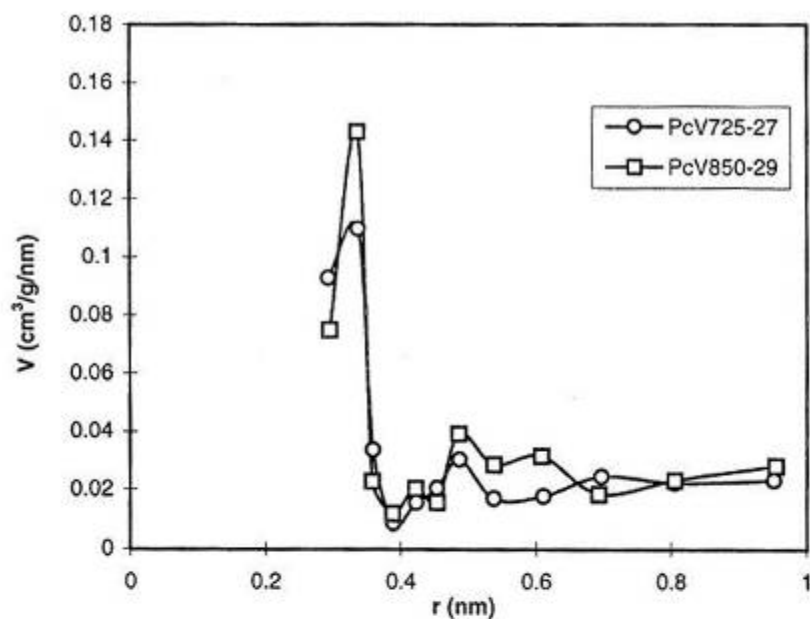


Figura 59. Distribución del tamaño de microporos de los carbones activados con vapor de agua a igual pérdida por combustión (valores bajos).

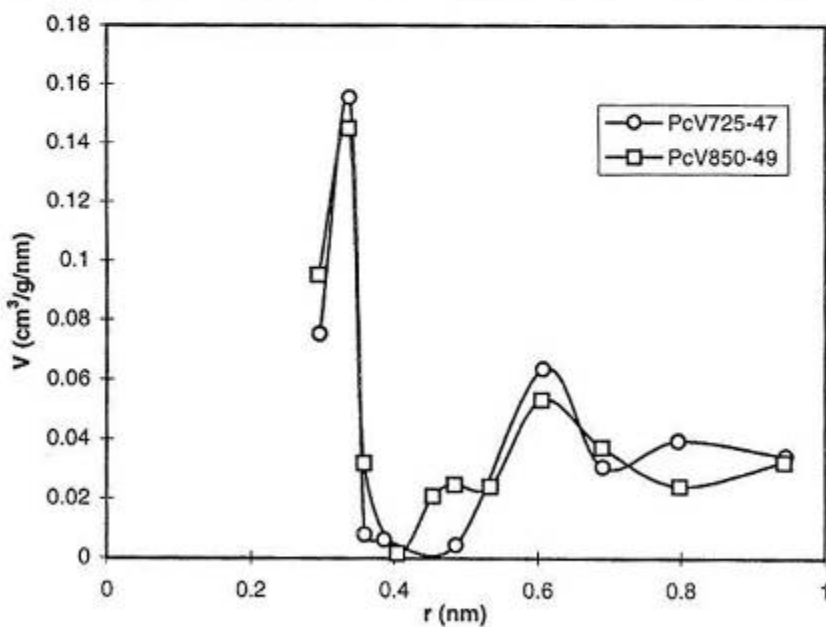


Figura 60. Distribución del tamaño de microporos de los carbones activados con vapor de agua a igual pérdida por combustión (valores medios).

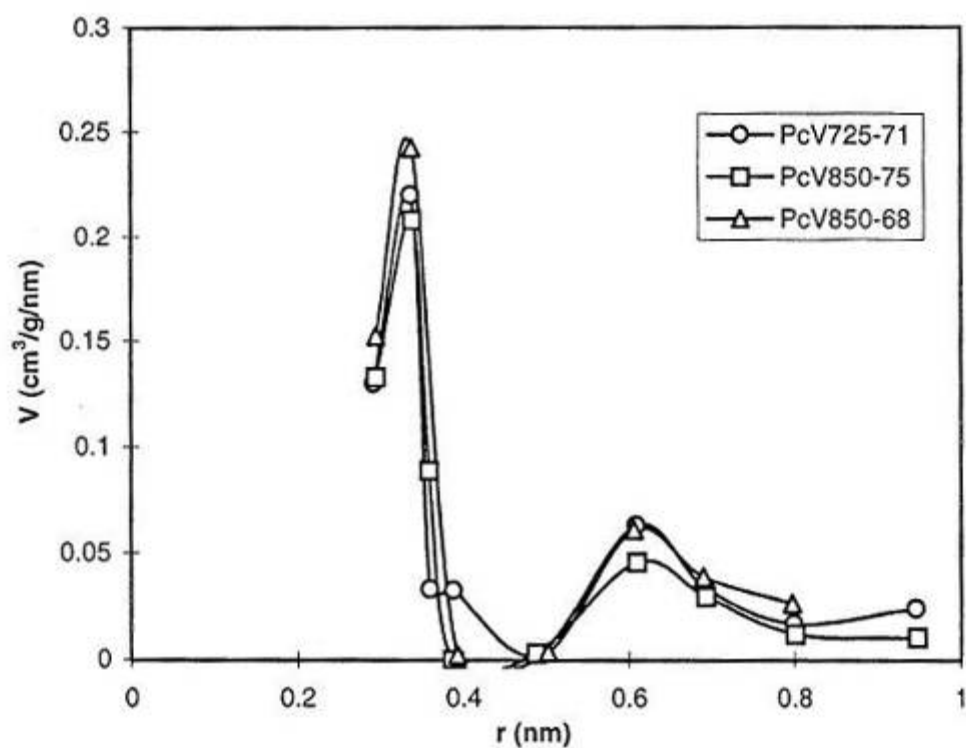


Figura 61. Distribución del tamaño de microporos de los carbones activados con vapor de agua con igual pérdida por combustión (valores elevados).

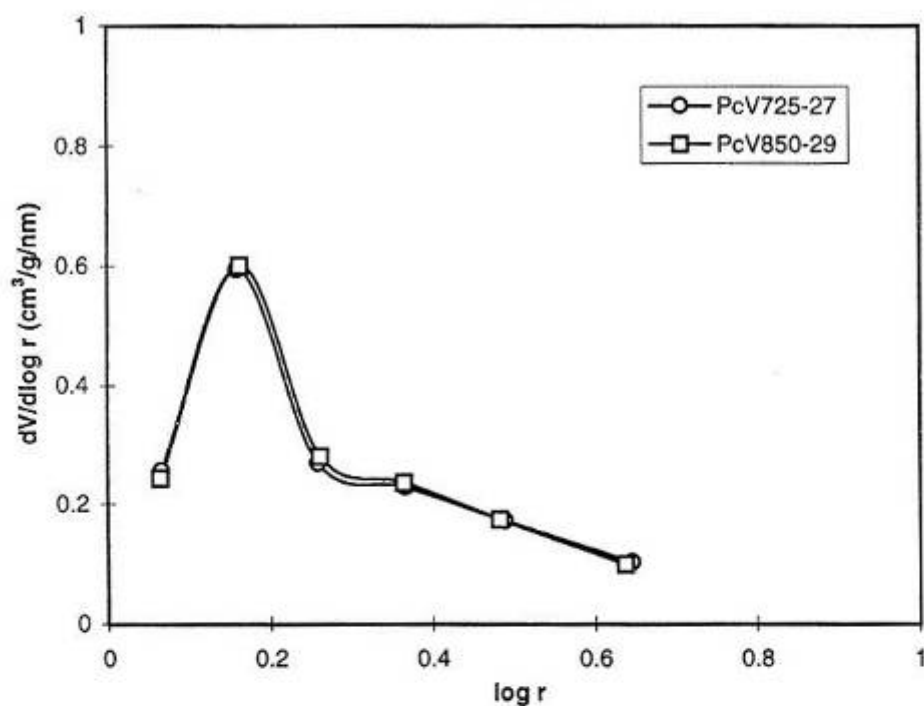


Figura 62. Distribución del tamaño (nm) de mesoporos estrechos de los carbonos activados a igual pérdida por combustión (valores bajos).

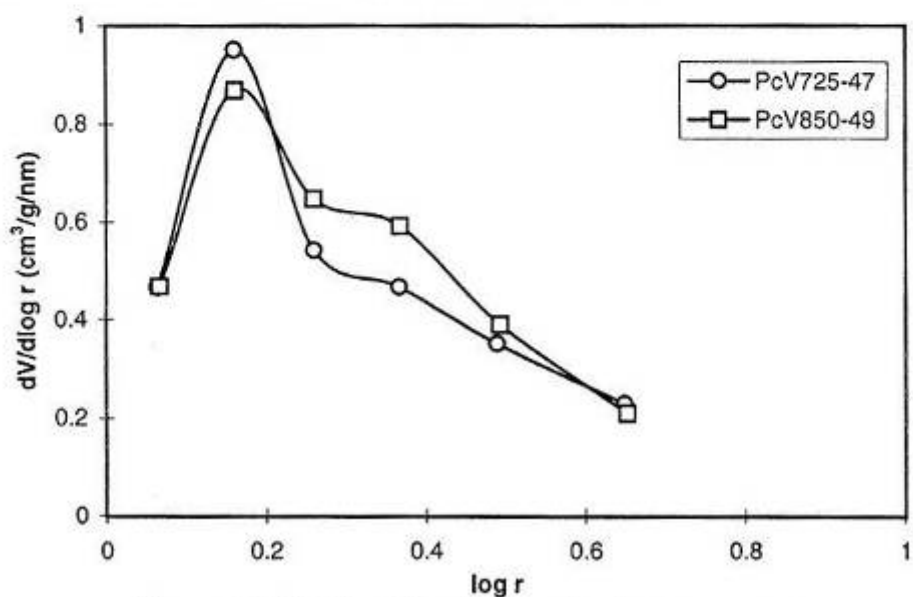
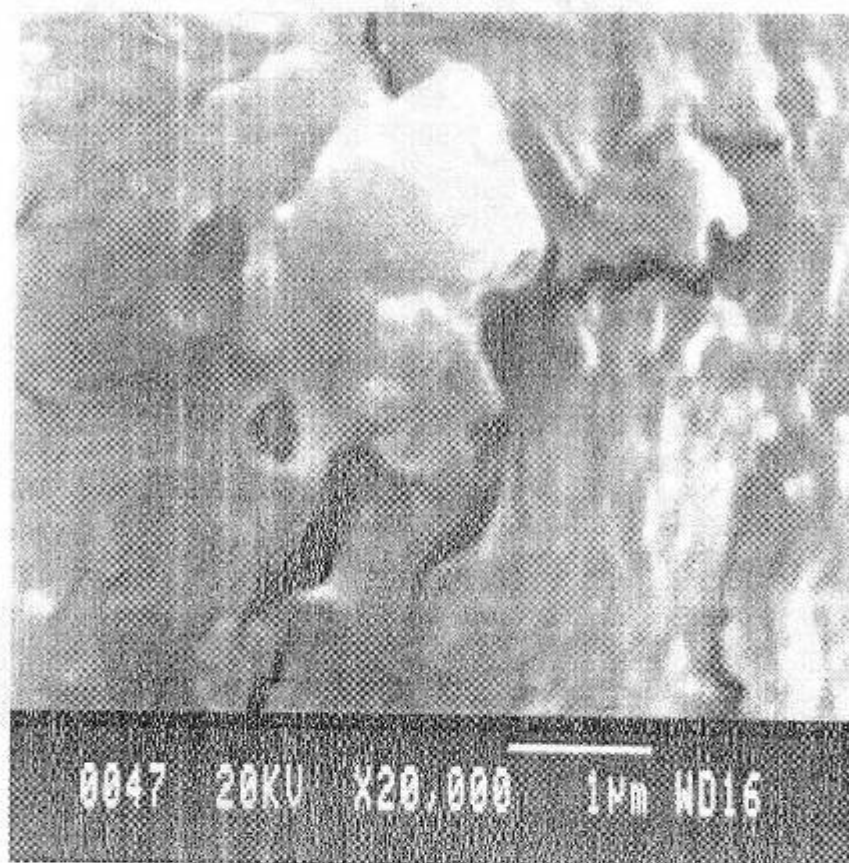
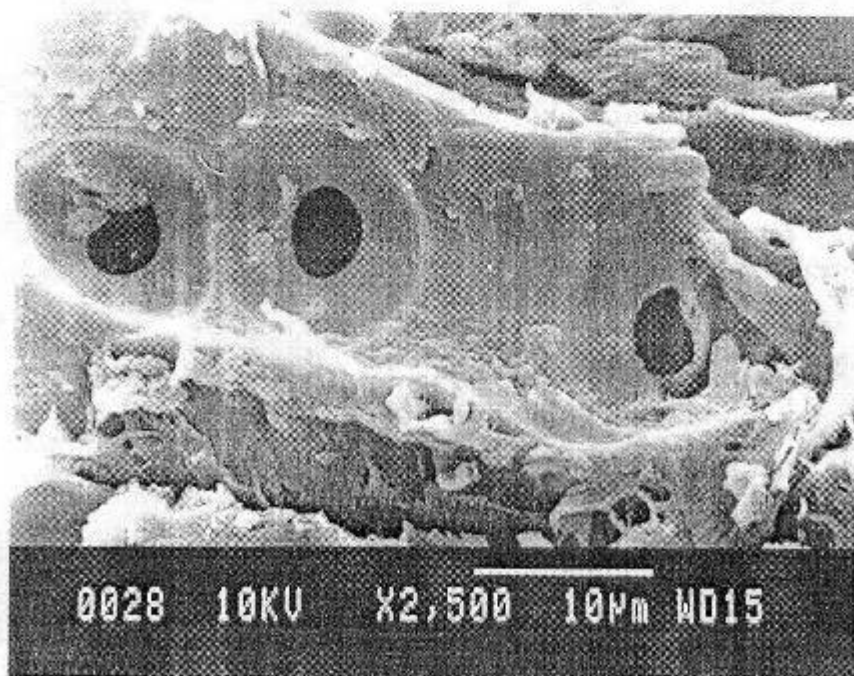


Figura 63. Distribución del tamaño de mesoporos estrechos de los carbonos activados a igual pérdida por combustión (valores medios).

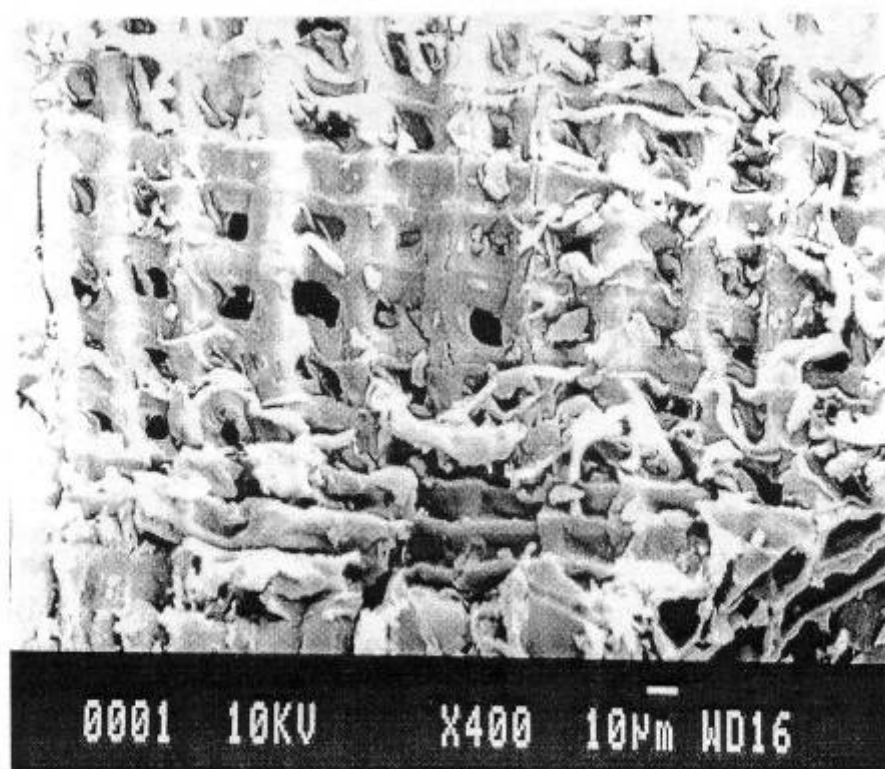


A

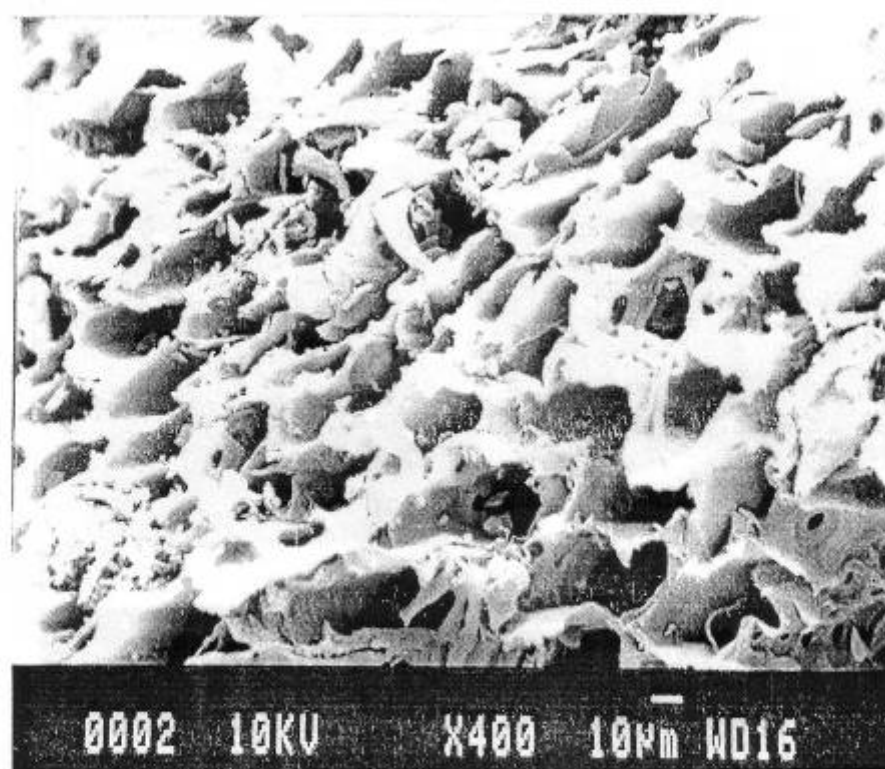


B

Figura 64. Micrografías de barrido electrónico de la biomasa (Pc) (A) y su carbonizado (C700Pc) (B).

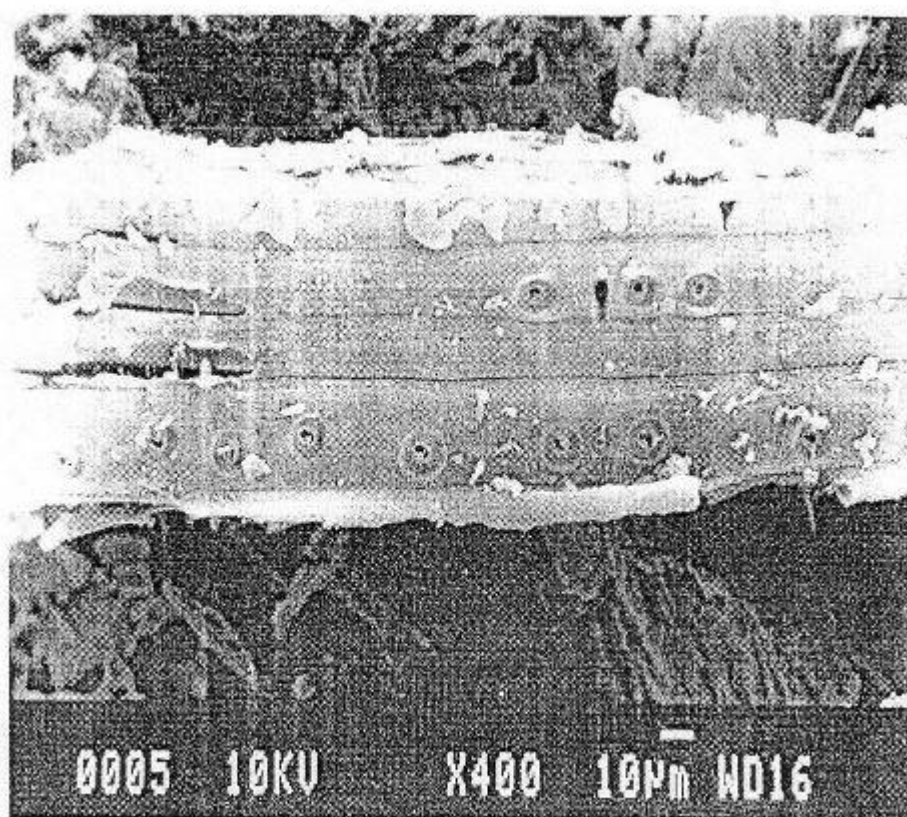


A

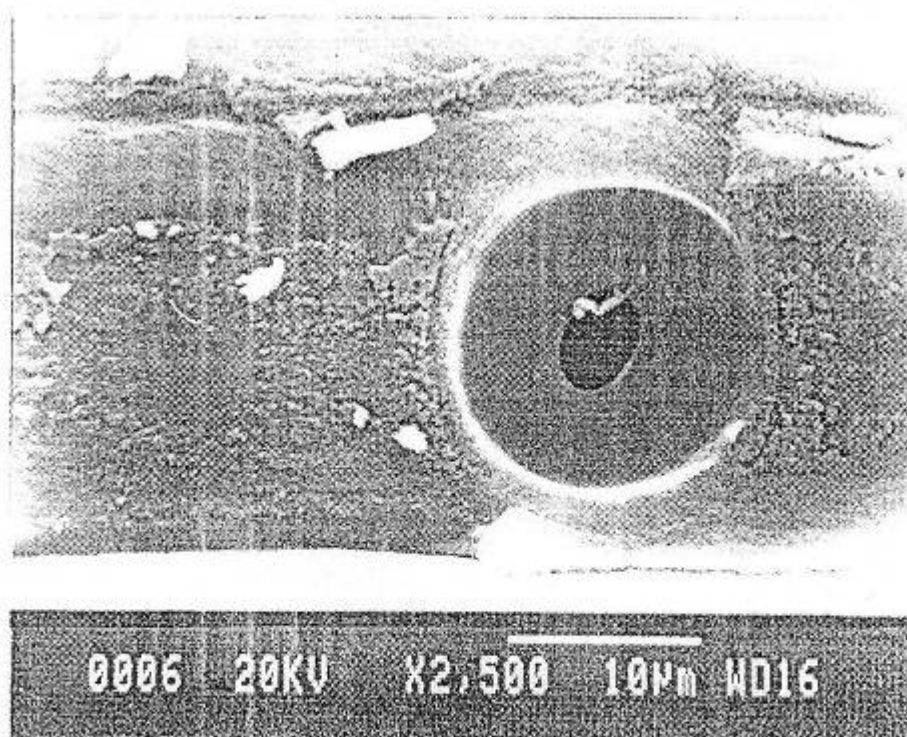


B

Figura 65. Micrografías de barrido electrónico del carbón activado PcV725-27.



A



B

Figura 66. Micrografías de barrido electrónico del carbón activado PcV725-27.

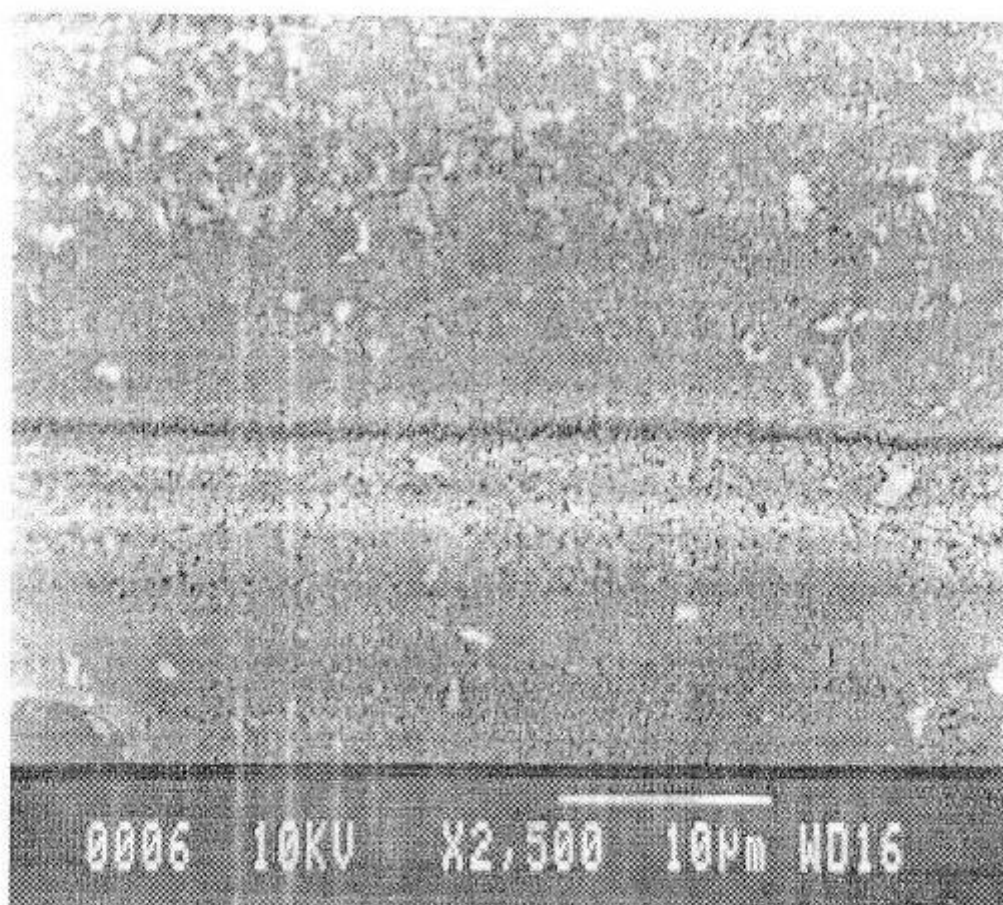
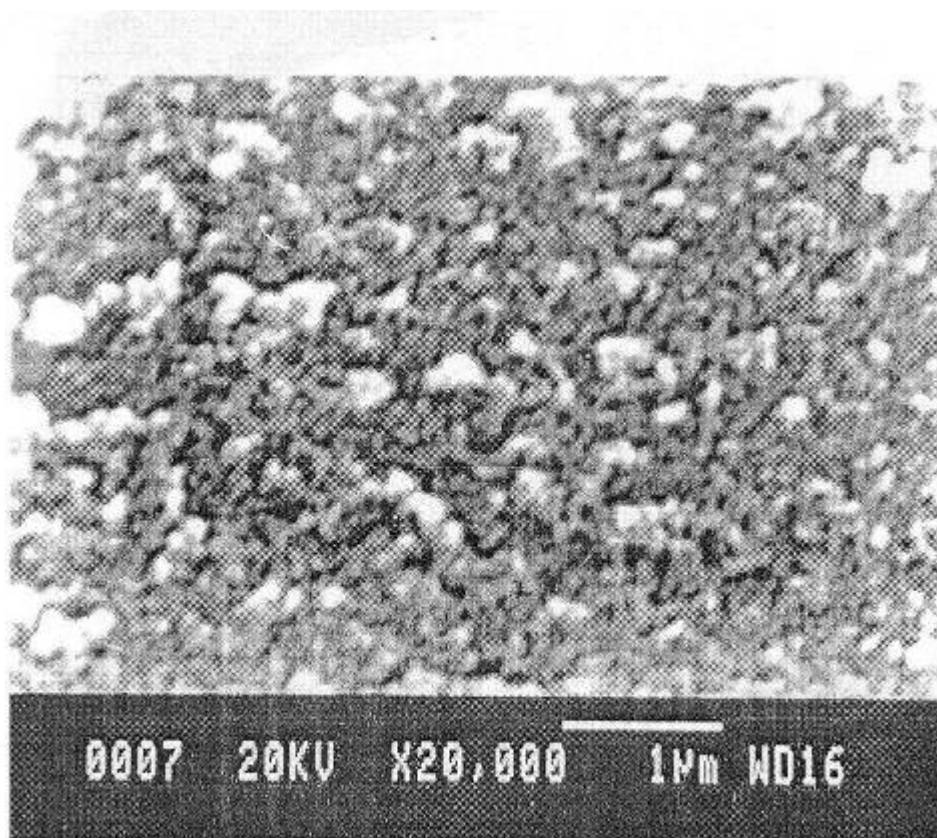
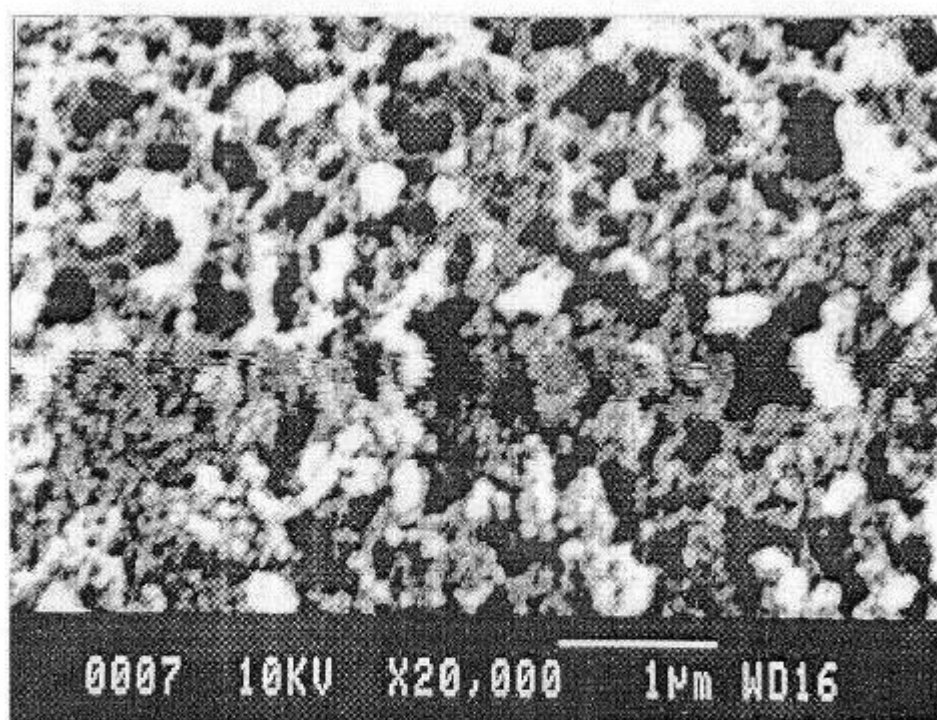


Figura 67. Micrografía de barrido electrónico del carbón activado PcV725-27.

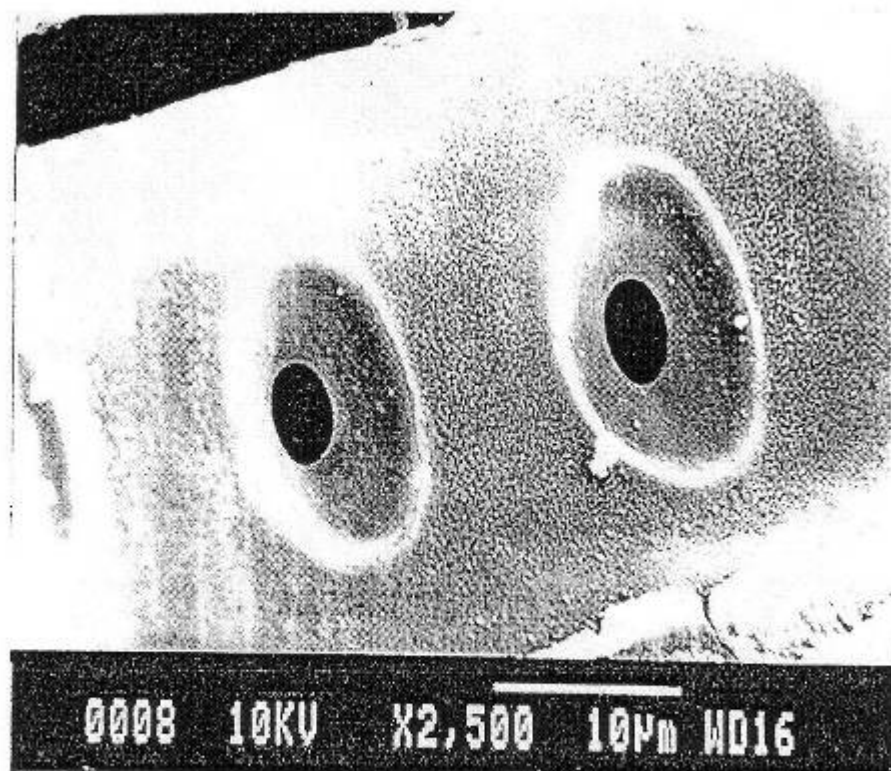


A

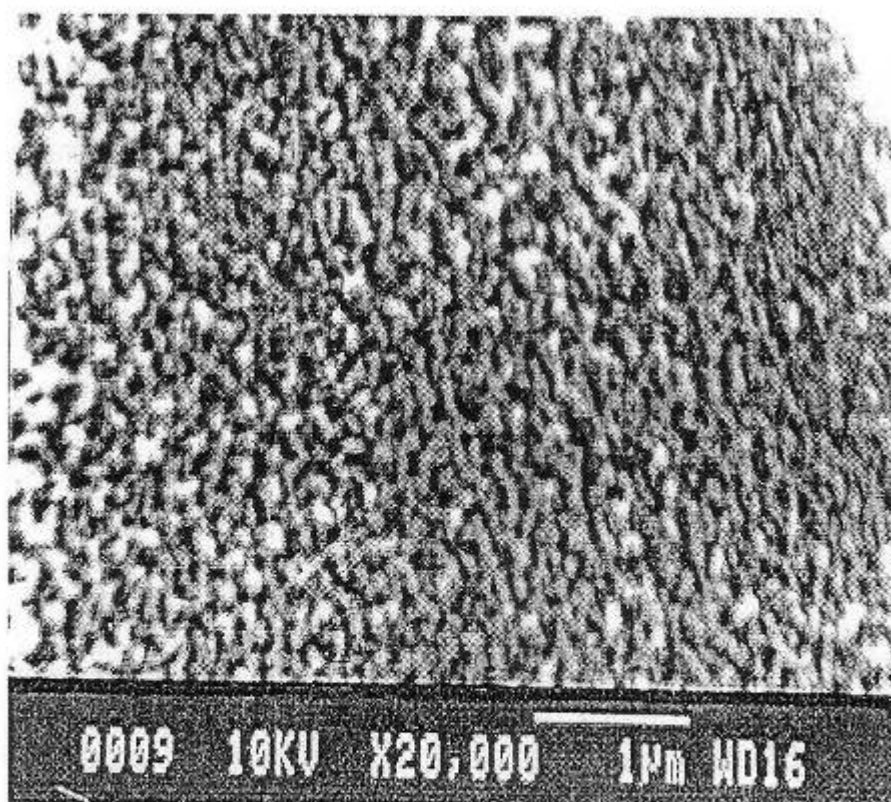


B

Figura 68. Micrografías de barrido electrónico del carbón activado PcV725-47.

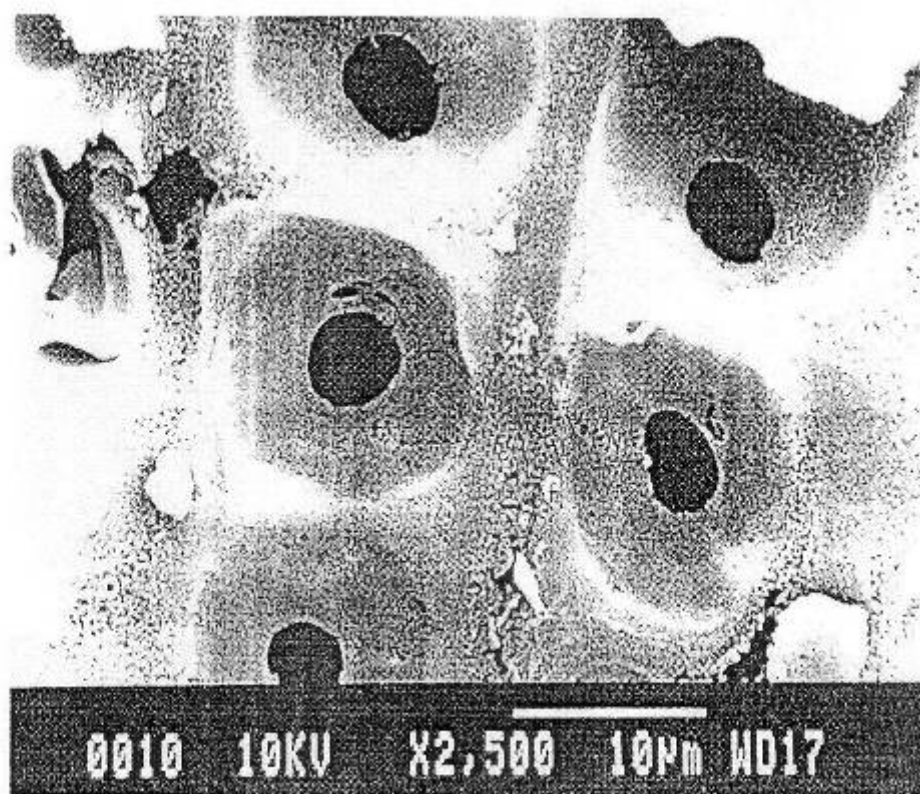


A

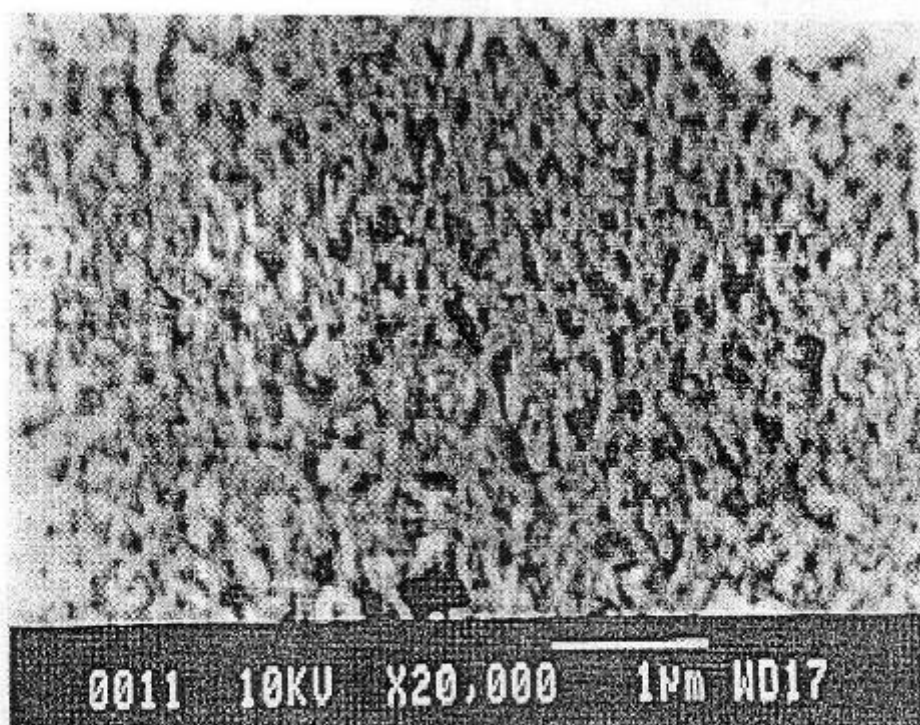


B

Figura 69. Micrografías de barrido electrónico del carbón activado PcV725-61.

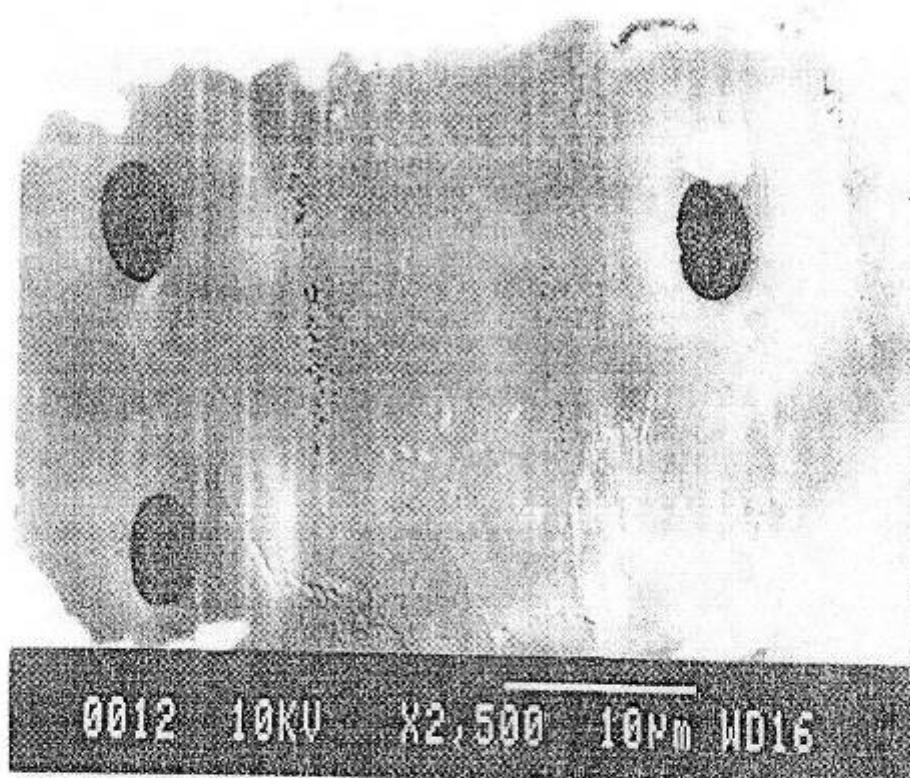


A

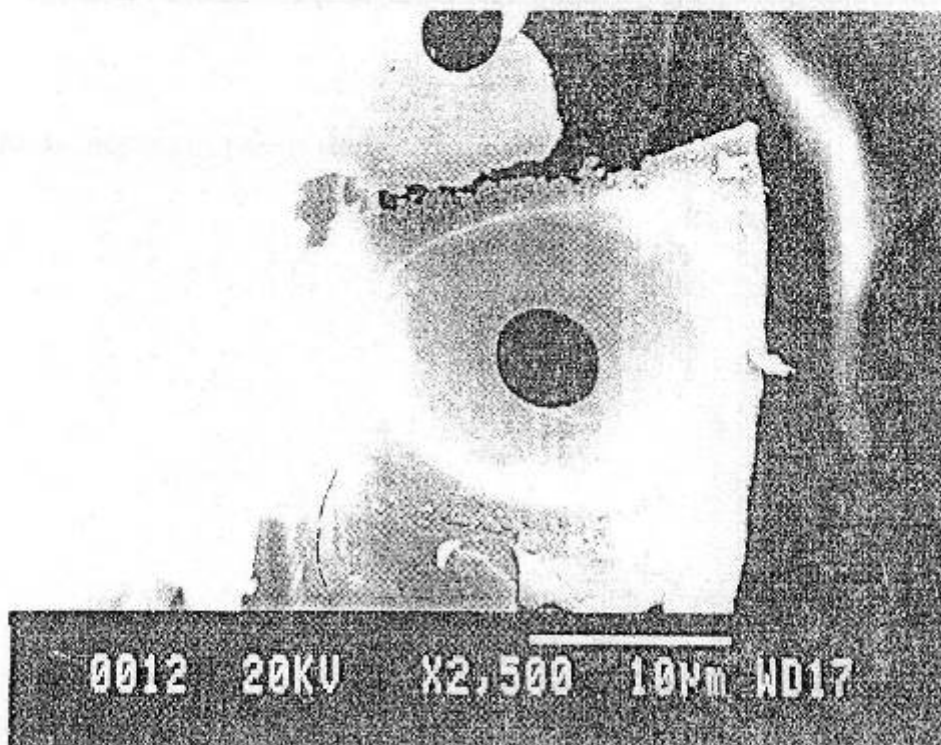


B

Figura 70. Micrografías de barrido electrónico del carbón activado Pcv 725-61.



A



B

Figura.71. Micrografías de barrido electrónico del carbón activado PcV725-71.

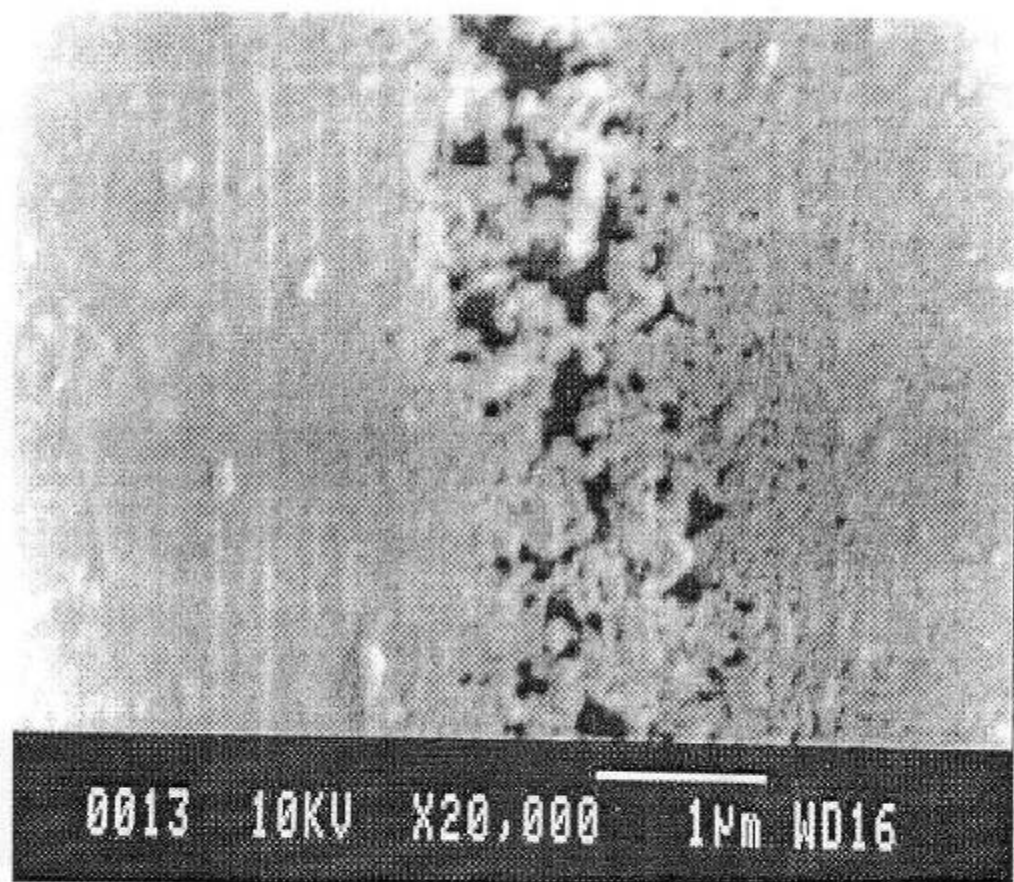
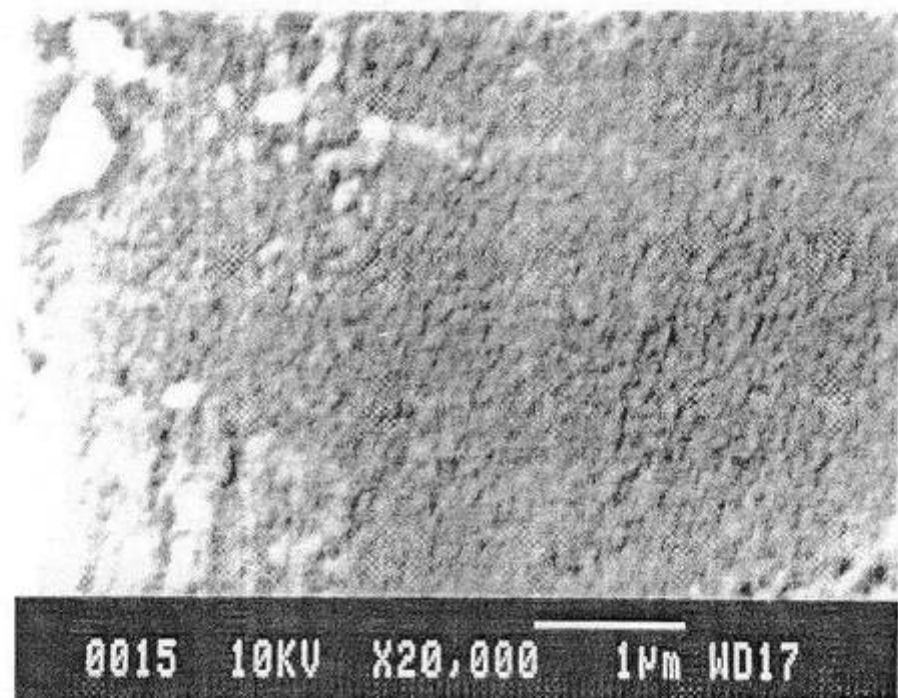


Figura 72. Micrografía de barrido electrónico del carbón activado PcV725-71.

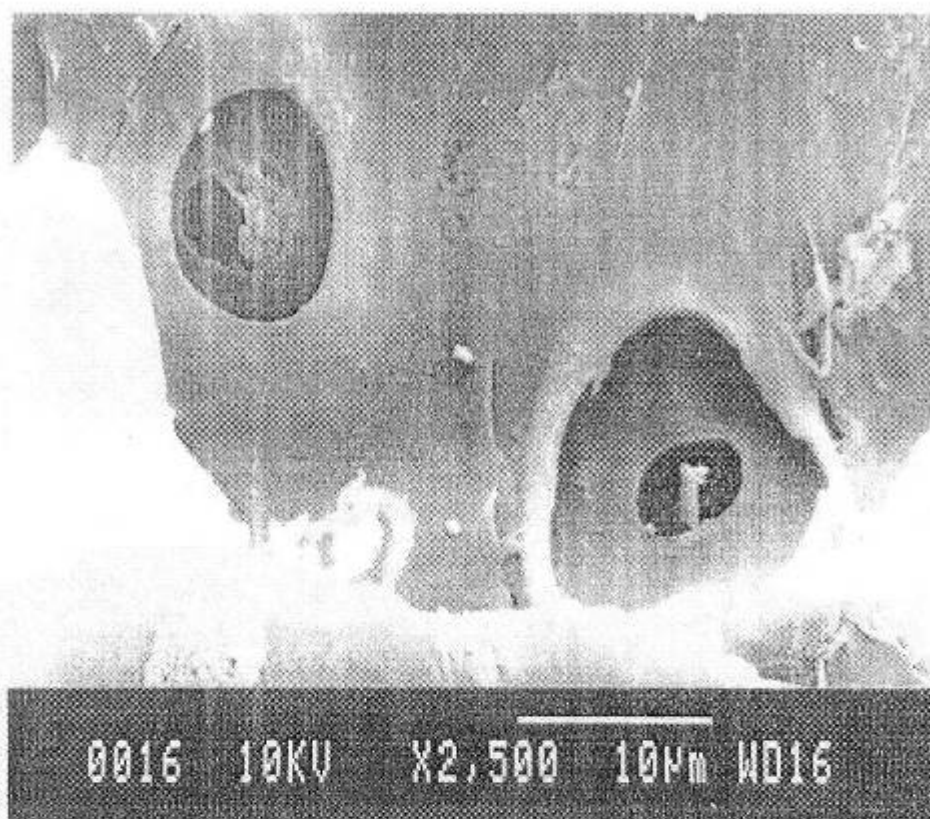


A

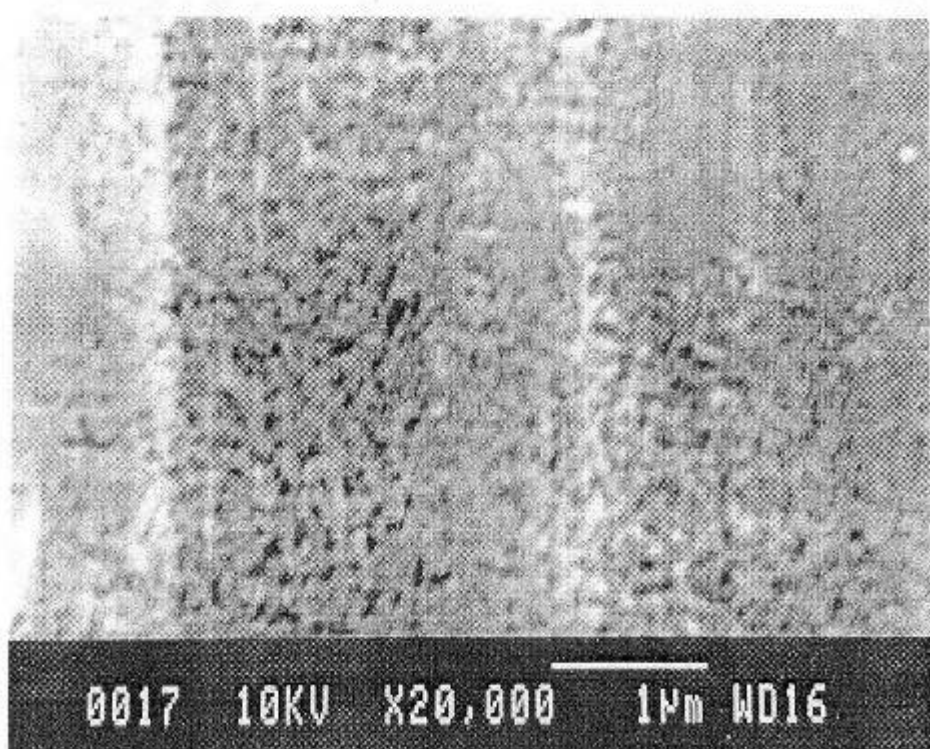


B

Figura 73. Micrografías de barrido electrónico del carbón activado PcV850-29.

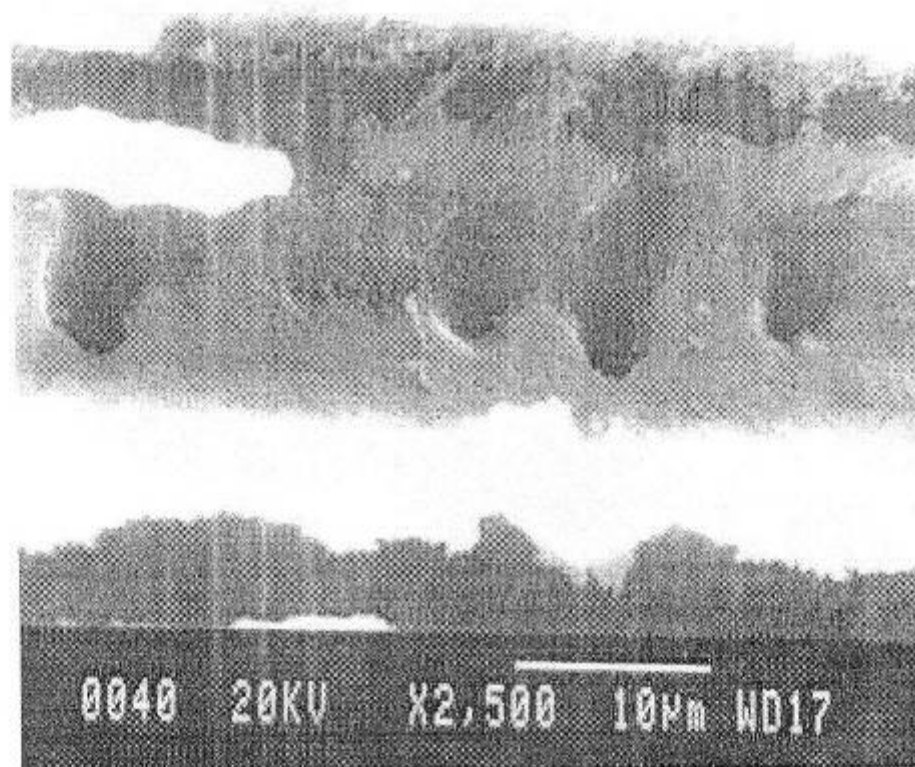


A

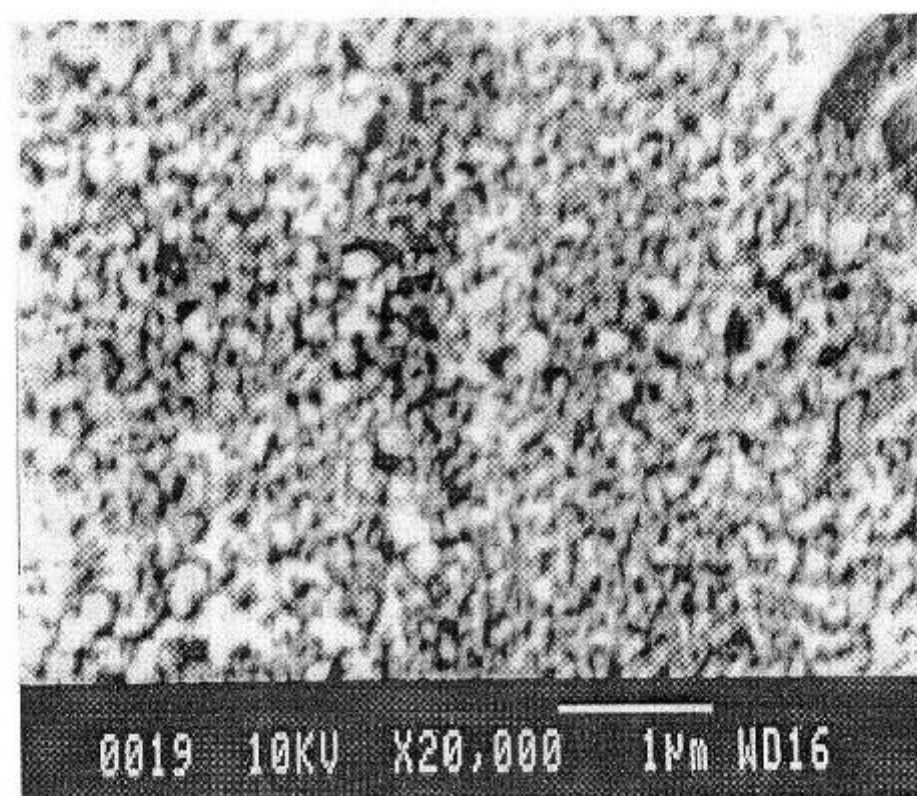


B

Figura 74. Micrografías de barrido electrónico del carbón activado PcV850-49.

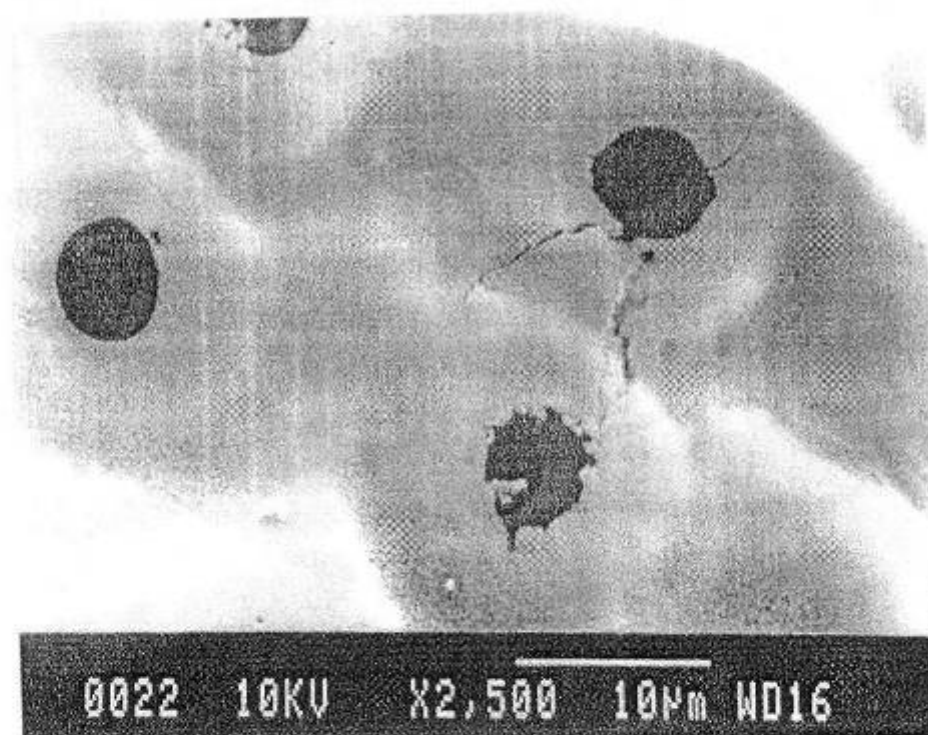


A

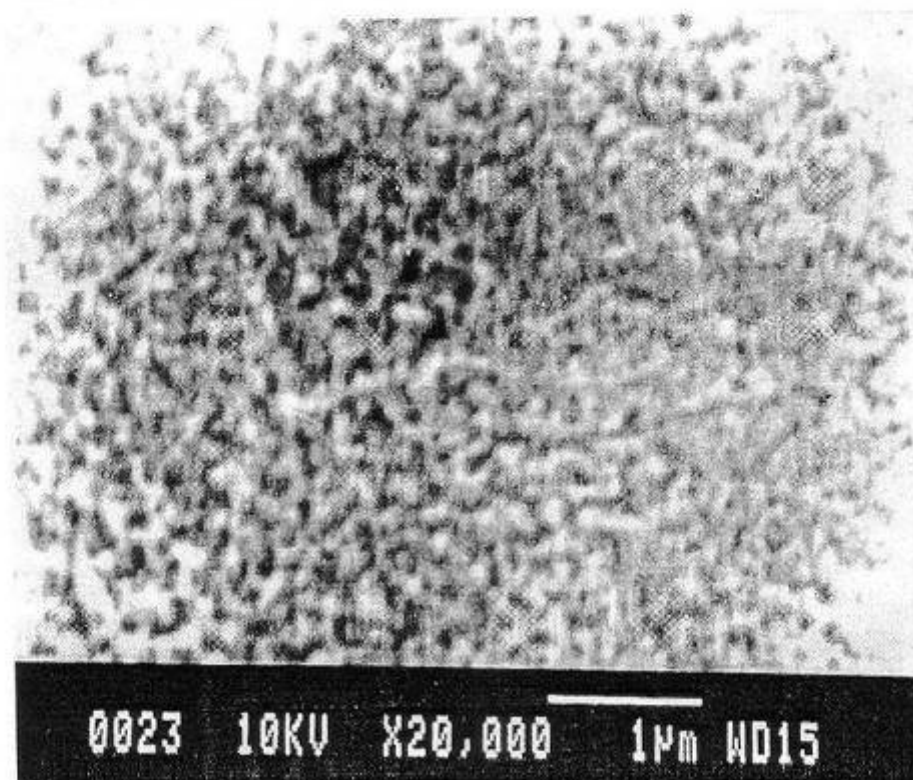


B

Figura 75. Micrográficas de barrido electrónico del carbón activado PcV850-75.

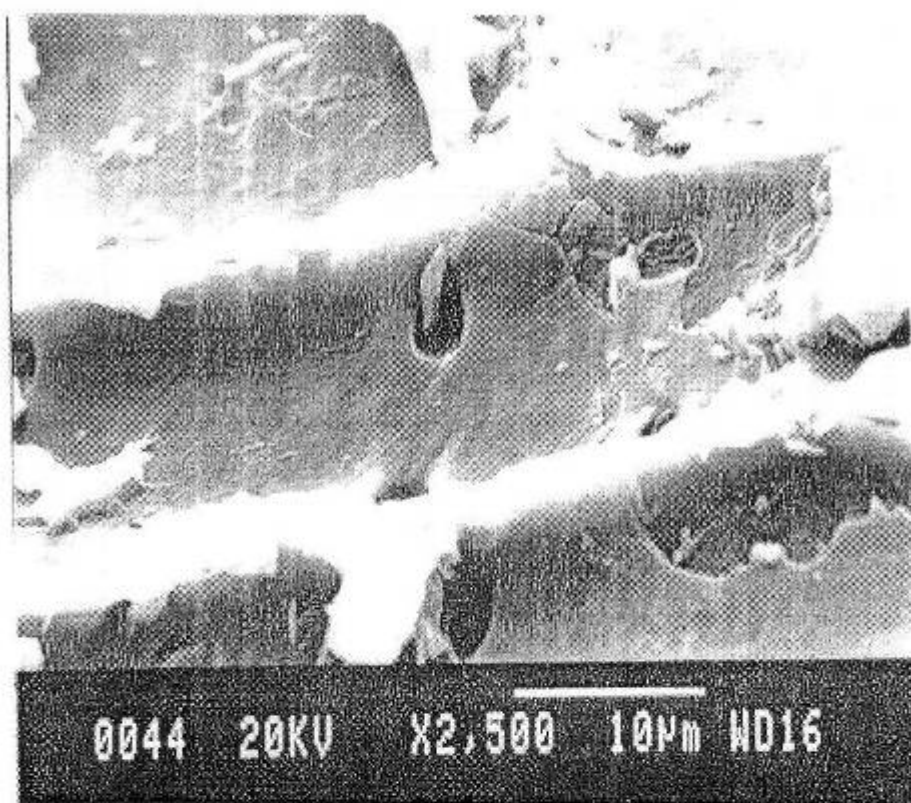


A

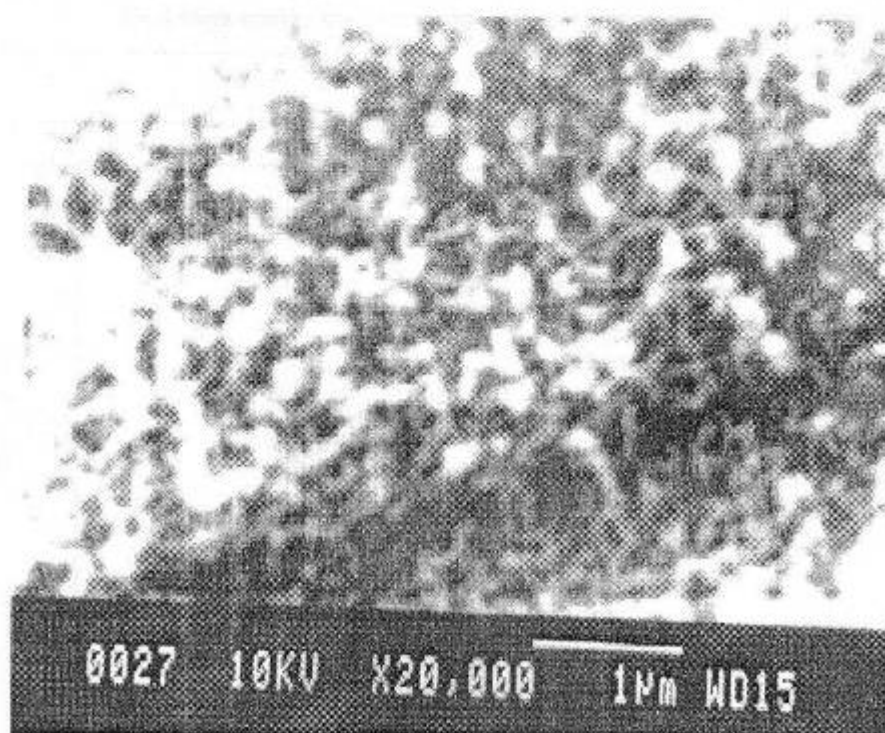


B

Figura 76. Micrografías de barrido electrónico del carbón activado PtV850-47.



A



B

Figura 77. Micrografías de barrido electrónico de la Madera de *Eucalyptus saligna* Hook y su carbón activado EsV850-45.

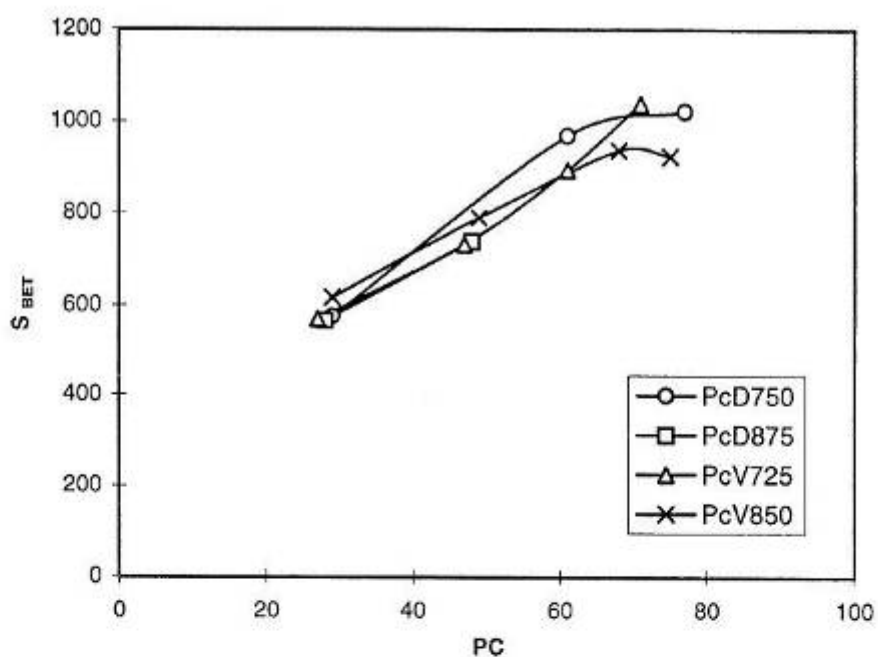


Figura 78. Variación del área BET frente a PC para las diferentes series de carbones activados obtenidos.

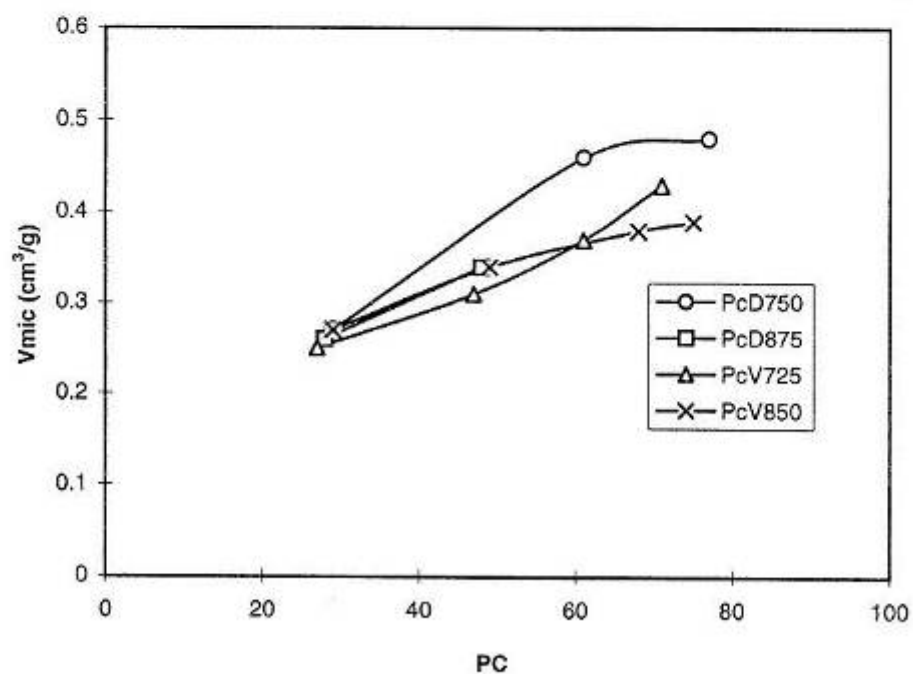


Figura 79. Variación del V_{DR} (N₂) frente a PC para las diferentes series de carbones activados obtenidos.

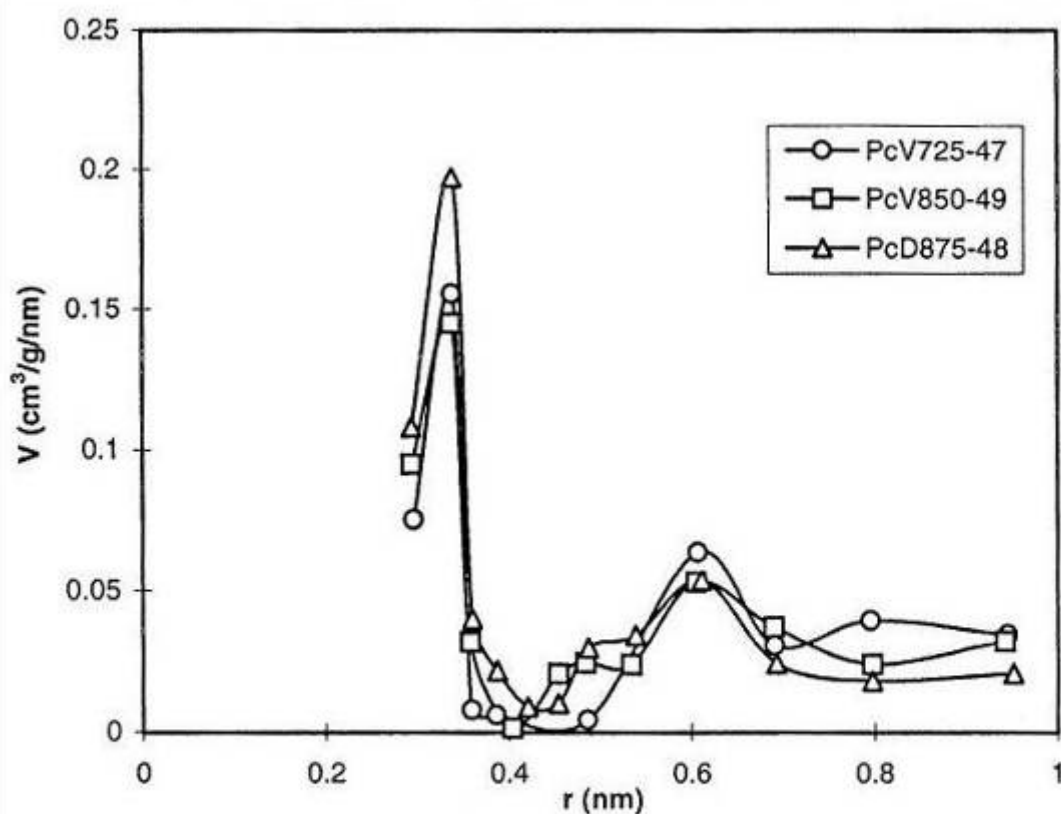


Figura 80. Distribución del tamaño de microporos de los carbones activados con diferentes agentes activantes a igual valor de pérdida por combustión.

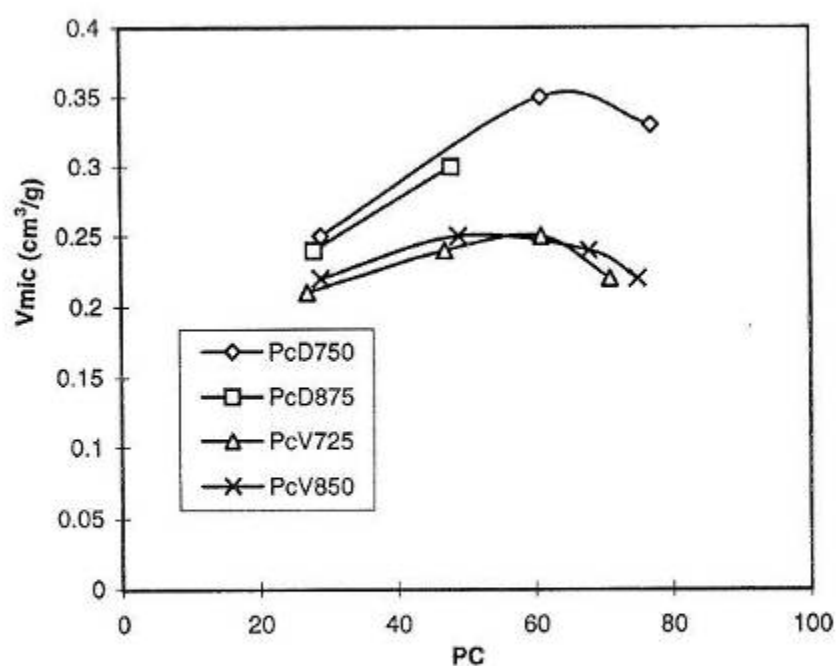


Figura 81. Variación del V_{DR} (CO_2) frente a PC para las diferentes series de carbones activados obtenidos.

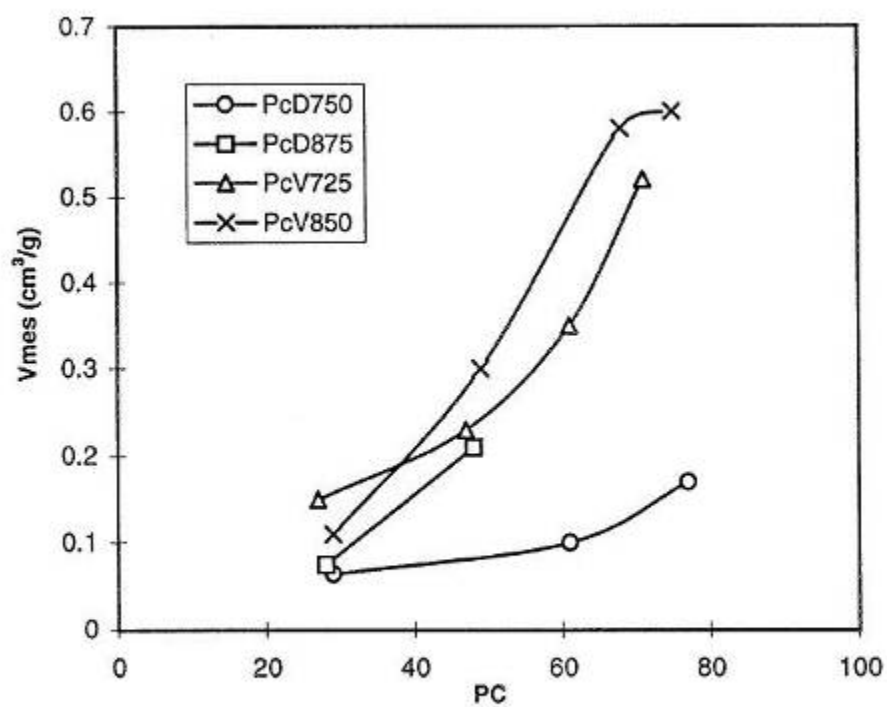


Figura 82. Variación del V_{mes} frente a PC para las diferentes series de carbones activados obtenidos.

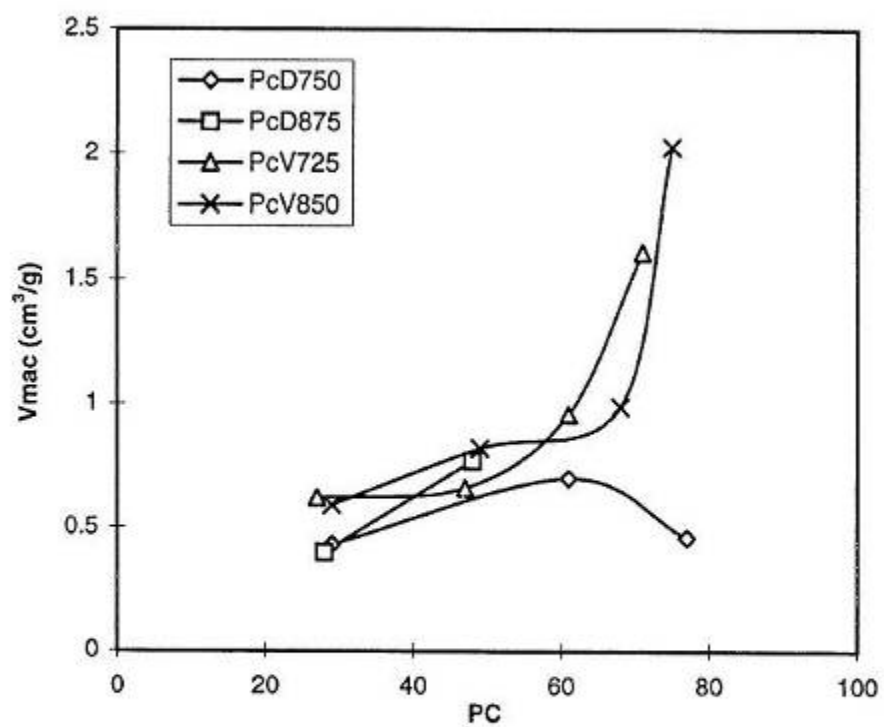
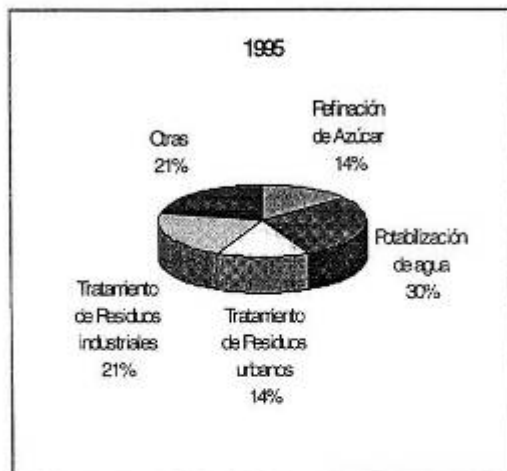


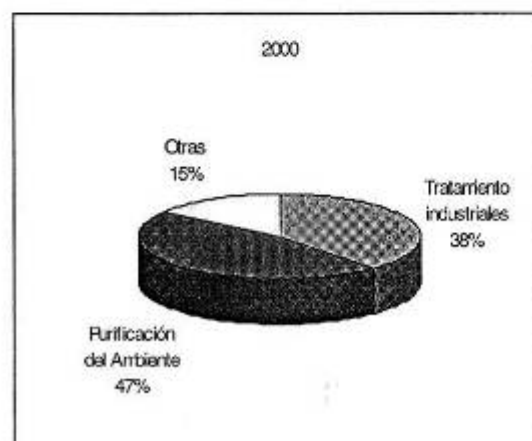
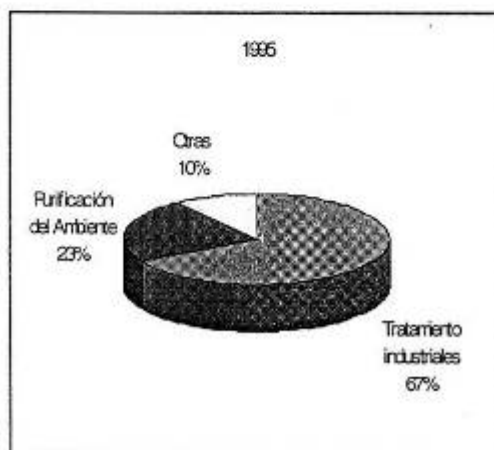
Figura 83. Variación del Vmac frente a PC para las diferentes series de carbones activados obtenidos.

ANEXO 1. Distribución del uso del carbón activado en el año 1995 y en el año 2000.

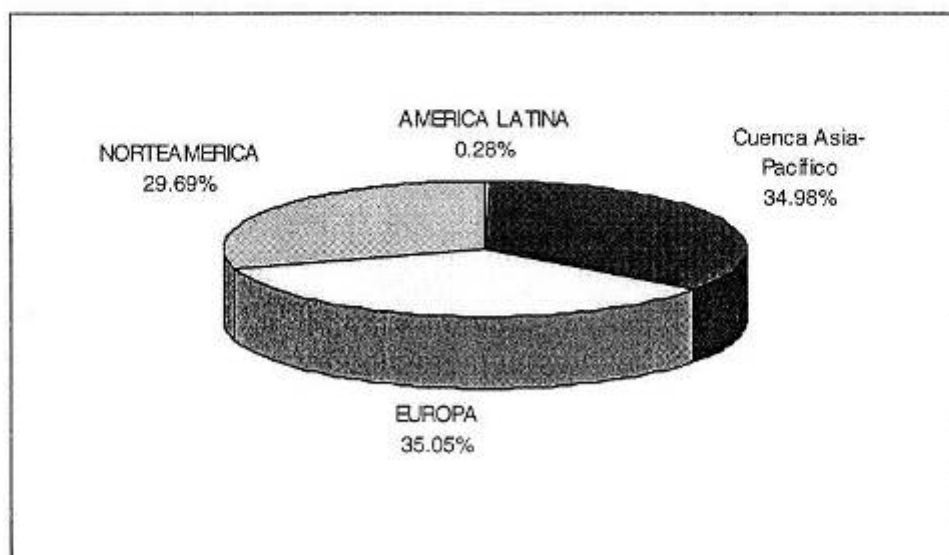
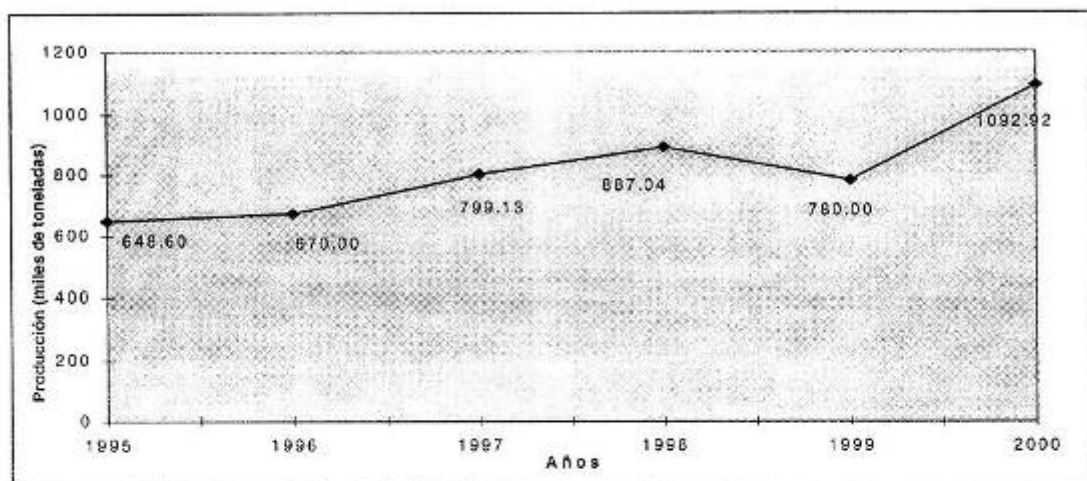
UTILIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO EN SISTEMAS EN ESTADO LÍQUIDO.



UTILIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO EN SISTEMAS EN ESTADO GASEOSO.

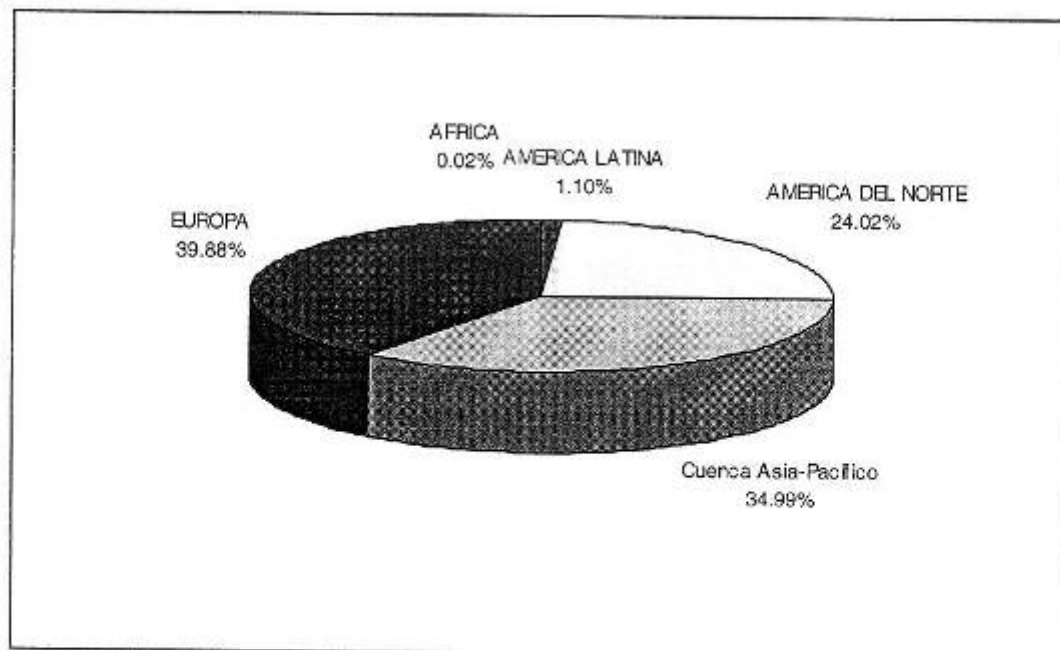
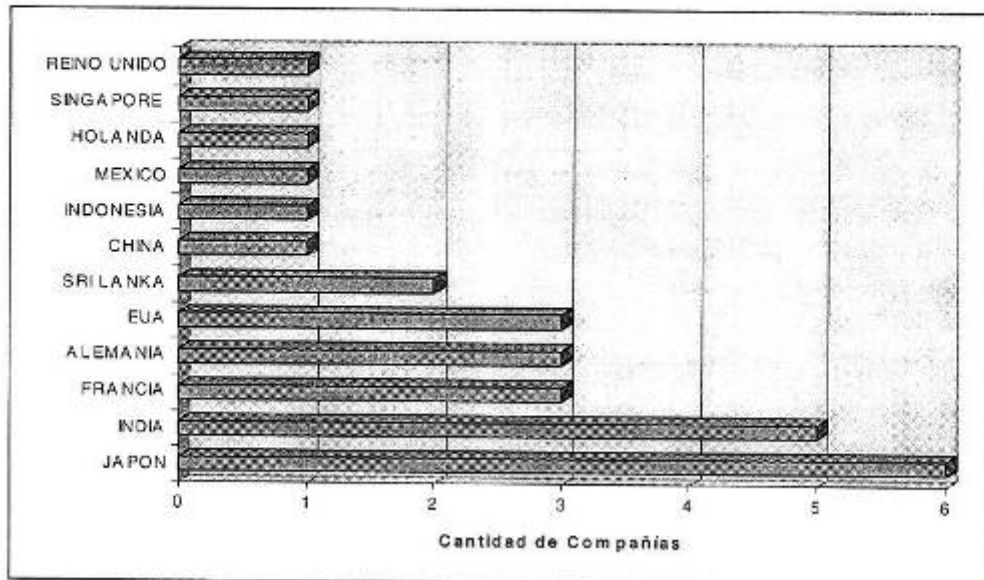


ANEXO 2. Variación de la producción anual de carbón activado al nivel mundial y principales productores por área geográfica.



CONSULTORÍA BIOMUNDI, 1998

ANEXO 3. Distribución de las principales compañías productoras de carbón
activado por países y de su demanda por área geográfica.



CONSULTORÍA BIOMUNDI, 1998

ANEXO 4. Demanda de carbón activado en Cuba y precios estimados en USD/t, para el año 2000.

ORGANISMOS	DEMANDA (t)
MINAZ	40
MINAL	400
MINFAR	(No existe información disponible)
MINSAP	45
MINIL	5
CUBA-RON	26
INSULINA	1
CQF	0,05
INYECTABLES	0,9
MONOCLONALES	(Si se aprueba una investigación, requerirá para tratamientos de agua de un desmineralizador de 53 m ³ /h)
FINLAY	0,25
BIOCEN	0,1
MINTUR	0,8
REFRESCOS Y LICORES	1
TOTAL	520,11

TIPO DE CARBÓN	PRECIO (USD)	FLUCTUACIÓN(±)
Polvo	2500	300
Granular	5000	250
Pellets	4000	150

ANEXO 5. Resultados del análisis estadístico realizado en la obtención de la ecuación para el cálculo del poder calórico.

REGRESIÓN LINEAL.

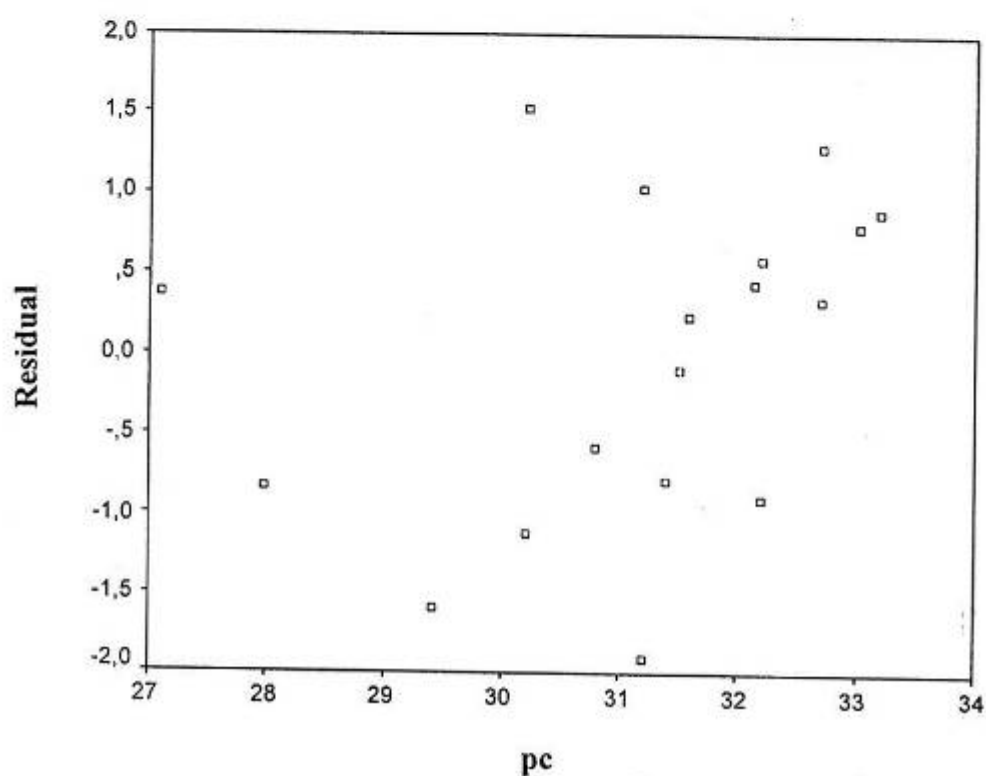
$$R^2 = 0,999$$

PRUEBA ANOVA.

	Regresión
F	10 485,427
Significación	0,000

COEFICIENTES.

	Coefficientes no estandarizados	Error estándar	t (Student)	Significación
C. fijo (%)	0,3563	0,032	6,724	0,000
Volátiles (%)	0,1755	0,006	54,001	0,000



ANEXO 6. Matriz DAFO. Tecnología de producción de carbón activado por vía física.

	DEBILIDADES					T	FORTALEZAS						T
	1	2	3	4	5		1	2	3	4	5	6	
AMENAZAS	0	3	0	1	0	4	-2	-2	-2	0	-1	0	-7
	1	2	0	0	0	3	-1	-2	0	0	0	0	-3
	0	0	0	3	0	3	0	-1	0	0	0	0	-1
	1	2	1	0	1	5	-2	-1	-1	-1	-2	0	-7
T						15							18
OPORT.	1	2	0	0	0	3	3	2	3	0	2	0	10
	2	3	-2	-3	0	0	3	3	3	3	2	0	14
	-3	-3	-1	1	0	-6	0	2	3	1	2	1	9
T						9							33

ANEXO 7. Costos unitarios totales de producción de carbón activado por vía física.

VARIABLES	M. NAC.	DIVISA	TOTAL	%
Materias Primas y Materiales.	867.678	52.225	919.9	62.05
Salario Producción.	173.6		173.6	11.71
Mantenimiento.	76.4		76.4	5.15
Otros Suministros.	17.1	10.00	27.1	1.82
Impuestos.				
Total de Costos Variables.	1134.77	62.225	1197.0	80.74
FIJOS				
Depreciación.	58.82		58.82	3.97
Salario de Administración y Servicio.	46.7		46.7	3.15
Gastos de Administración.	50.40	20.00	70.4	4.75
Gastos de Distribución y Ventas.	37.76	30.00	67.76	4.57
Gastos de Investigación y Desarrollo.	30.00	11.7	41.7	2.81
Total de Costos Fijos.	223.68	61.7	285.38	19.25
COSTOS TOTALES	1358.45	123.9	1482.38	100

ANEXO 8. Cuadro comparativo de los costos unitarios totales de producción de carbón activado.

INDICADORES	VÍA FÍSICA	PLANTA BARACOA
COSTOS UNITARIOS TOTALES	1482.38	1427.92
COSTOS EN MN	1358.45	1059.80
COSTOS EN USD	123.9	65.92
PRECIO PROMEDIO PARA LOS DIFERENTES CARBONES	3800	3800