

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE RESIDUOS OLIVÍCOLAS Y OLEÍCOLAS POR ACTIVACION FÍSICA

OBTAINING AND CHARACTERIZING OF CARBON ACTIVATED FROM OLIVIC AND OLIVE-RESIDUES BY PHYSICAL ACTIVATION

Ana J. Filippin¹, Nadia S. Luna^{1,2}, Maria T. Pozzi¹, Jorge D. Pérez²

(1) Universidad Nacional de Catamarca, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Av. Belgrano 300. CP 4700. San Fernando del Valle de Catamarca, Catamarca - Argentina

(2) UNIDEF (CONICET-MINDEF), Centro de Investigaciones Aplicadas, FAA, Avda. Fuerza Aérea Argentina 6500. CP 5000. Córdoba - Argentina
(e-mail: anafilippin@unca.edu.ar)

Recibido: 17/02/2017 - Evaluado: 06/04/2017 - Aceptado: 02/05/2017

RESUMEN

En este trabajo se evaluó la potencial aplicación de biomasa de olivo en la elaboración de carbón activado. Las materias primas empleadas fueron hueso de aceituna extraído del alperujo y madera de poda del olivar, cuya caracterización se llevó a cabo en base a ensayos preliminares y a su contenido en lignina, celulosa y hemicelulosa. La obtención de los carbones activados (c.a.) se realizó en dos etapas, carbonización y activación. La carbonización se llevó a cabo en atmósfera inerte a 600 °C y el proceso de activación consistió en una pirólisis a diferentes temperaturas (desde 280 °C a 900 °C) con dióxido de carbono o aire como activantes. Se caracterizaron los c.a. mediante determinaciones de rendimiento en base seca (YC), Microscopia de Barrido Electrónico (MEB), Microsonda Electrónica (EDS), Área Superficial Especifica (BET) y determinación de índice de yodo. Los carbones activados de mejor calidad se lograron por activación con dióxido de carbono.

ABSTRACT

In this work the potential application of olive biomass in the elaboration of activated carbon, is evaluated. The raw materials used were olive bone extracted from the alperujo and pruning wood of the olive grove, whose characterization was carried out on the basis of preliminary tests and their content in lignin, cellulose and hemicellulose. The activated carbon (c.a.) was obtained in two stages, carbonization and activation step. The carbonization was carried out in an inert atmosphere at 600 °C and the activation process consisted of a pyrolysis at different temperatures (from 280 °C to 900 °C) with carbon dioxide or air as activators. They were characterized by dry basis carbon yield (YC), Electronic Scanning Microscopy (SEM), Electron Microsound (EDS), Specific Surface Area (BET) and iodine index determination. Better activated carbon was achieved by activation with carbon dioxide.

Palabras clave: carbón activado, residuos del olivícolas, madera de olivo, dióxido de carbono
Keywords: activated carbon, olive mil waste, olive wood, carbon dioxide

INTRODUCCIÓN

Las políticas ambientales de las últimas décadas se orientaron a la reducción de la generación de residuos y a su tratamiento. En la actualidad una de las tácticas empleadas es la valorización de los residuos, alineándose de este modo con los principios de la Química Verde que promueven la utilización de materias primas renovables procedentes de residuos agrícolas o agroindustriales mediante procesos de obtención de productos de valor agregado o su valorización desde el punto de vista energético (Doria Serrano & Miranda Rucalva, 2013). Los biopolímeros de mayor concentración en los vegetales, y por supuesto en sus residuos, son la lignina la celulosa y la hemicelulosa ya que forman parte de sus paredes celulares y de redes de lignina-hidratos de carbono. Generalmente en la madera los valores detectados para estos parámetros se encuentran en los rangos de celulosa: 38-50 %; hemicelulosa: 23-32 % y lignina: 15-25 % (Hubbard *et al.*, 2017).

Los residuos biomásicos provenientes de actividades agrícolas y agroindustriales se emplean como materia prima para la elaboración de carbones activados y dentro de este grupo están incluidos los residuos olivícolas y oleícolas (Plaza Recobert, 2016).

La olivicultura en Argentina experimentó un franco crecimiento a partir de la implementación de la Ley de Diferimiento Impositivo (Ley Nacional de la Republica Argentina Nº 22.021, 4 de Junio 1979) promulgada a fines de la década de los setenta y cuando las producciones olivícolas entraron en régimen productivo, vieron reducidas su estructura de costos incrementando sus ingresos a partir de una tendencia creciente en el precio del producto (Castillo, 2013). En los últimos doce años, la elaboración de aceite de oliva se incrementó un 23,9 % y la producción de aceitunas de mesa un 89,7 %. En la campaña 2011, el sector alcanzó un volumen cercano a las 20.000 toneladas de aceite de oliva y 110.000 toneladas de aceitunas de mesa, según datos de la Dirección de Competitividad e Inclusión de Pequeños Productores del Ministerio de Agricultura de la Nación (Matías *et al.*, 2012).

La situación actual respecto de la producción de aceituna para aceite de oliva y al mantenimiento del campo de olivar implica generación y disponibilidad de un gran volumen de hueso de aceituna y residuos de poda del olivar.

La biomasa residual del olivar y de la industria del aceite de oliva proveen de una materia prima disponible para la obtención de carbón activado. El carbón activado es una forma sólida del carbono que posee una microestructura no gráfica desorganizada que le proporciona una estructura abierta superficial, la cual es responsable de su elevada capacidad de adsorción.

Los métodos de obtención de carbón activado son físicos o químicos, en el primer caso es un proceso térmico empleando una corriente gaseosa de dióxido de carbono, aire o vapor de agua como activante y en el segundo caso es también un proceso térmico donde se emplean como activante reactivos químicos como ácido fosfórico, hidróxido de potasio y cloruro de zinc entre otros (Bansal, 2005).

La estructura porosa interna de los carbones activados les confiere aptitud de su empleo en procesos de adsorción por la característica especial de tener una gran capacidad de adsorción (Rodríguez Reinoso, 2007), basada en sus características de superficie específica y de tamaño de poro.

Las propiedades adsorbentes del carbón activado fueron utilizadas por los egipcios desde hace más de 3.500 años, empleaban como adsorbentes los carbones de madera para la purificación del agua y para aplicaciones en el campo de la medicina (Deitz, 1944). A partir de la Segunda Revolución industrial se incrementaron las aplicaciones del carbón activado. Dentro de sus innumerables aplicaciones se destacan la potabilización del agua, su uso como decolorante y desodorante en la industria alimentaria, en la industria química y farmacéutica como catalizador y purificador, por sus propiedades eléctricas en electrodos de baterías, en dispositivos de almacenamiento de energía y en la industria extractiva minera (Radovic *et al.*, 1997; Raymundo-Piñero *et al.*, 2013; Plaza Recobert, 2016).

En Argentina el mercado del carbón activado está poco desarrollado, dado los niveles de importaciones del alrededor del 88 %, a lo que se agrega el limitado conocimiento acerca de los usos y beneficios de este producto y de su aplicación en procesos. Por lo tanto la difusión de las potenciales aplicaciones de este producto y la búsqueda de mercados dentro de Latinoamérica resultan relevantes, especialmente en países donde la minería representa una actividad importante. El bajo costo de la materia prima permitiría comercializar este producto a precios competitivos, lo que representaría una oportunidad para entrar a diversos mercados (Sevillano & Torres, 2013).

Por lo anteriormente mencionado y por la situación de la cadena productiva del olivo actual, se pretende con el presente trabajo evaluar el comportamiento de los precursores biomásicos del olivo elegidos frente a tratamientos de carbonización y activación con variaciones de tiempo, temperatura y agente activante y a su vez también caracterizar los carbones activados obtenidos a través de estos procesos. Es decir elaborar un producto con valor agregado a partir de sus residuos.

MATERIALES Y MÉTODOS

La materia prima empleada en la pirólisis y posterior gasificación para obtener finalmente carbón activado fueron el hueso de aceituna extraído del alperujo y la madera de poda del olivar (sin hojas). El hueso de aceituna fue extraído de la Planta Piloto de Demostración y Capacitación para Mejorar la Calidad del Aceite de Oliva en América Latina perteneciente a la Universidad Nacional de Catamarca y la Cooperativa los Doce Olivos ubicada en el paraje El Pantanillo, Catamarca, Capital. La madera de olivo fue proporcionada por los integrantes de la mencionada cooperativa de sus propios campos olivareros.

Para obtener una muestra representativa de los huesos de aceituna se recogieron durante toda la campaña del año 2006 cada día de procesamiento de aceituna para la extracción del aceite aproximadamente 5 bolsas de 1 kg cada una (Marzo a Mayo), es decir en alrededor de 90 días se logró el total de la muestra. El contenido de dichas bolsas, se vació formando una pila sobre un área plana horizontal de 4 m x 4 m de cemento pulido y bajo techo. La pila de residuos sólidos se mezcló con palas hasta homogeneizarla, a continuación, se dividió en cuatro partes aproximadamente iguales y luego se tomaron de las partes opuestas 2 kg para realizar los ensayos y análisis de laboratorio (DGNM, 1992).

En el caso de la madera, se recogieron al azar fragmentos en los diferentes olivares, luego se procesó en un aserradero y la toma de muestras de virutas de madera de olivo se procedió de modo similar a lo referido al hueso de aceituna pero considerando las diferencias de densidades entre los dos materiales para su manejo.

La metodología experimental aplicada en el desarrollo de la investigación se basó en tres etapas: caracterización de la materia prima, obtención de carbones activados y caracterización química y textural de los carbones activados. Las determinaciones de los parámetros para caracterizar las materias primas y los carbones activados, y la obtención de los carbones activados se realizaron por triplicado.

El diseño experimental en el trabajo se ha definido en base a variables y a niveles de estudios (Tabla 1).

Los valores explicitados para el tiempo y temperatura no son iguales para las diferentes materias primas, esto se fundamenta en datos logrados en procesos similares de investigaciones tomadas como referencia (Roman Suero, 2009; Ahmedou, 2012; Carvalho, 2016).

Metodología para caracterizar los precursores del carbón activado

Las virutas de madera de olivo y el hueso de aceituna fueron reducidas de tamaño y secadas al aire a temperatura ambiente y después sucesivamente trituradas y tamizadas. Tras estas operaciones previas, se

seleccionó el tamaño de partícula comprendido entre 1 y 2 mm para la posterior utilización de los materiales en la realización de análisis para la caracterización de las diferentes materias primas.

Tabla 1: Niveles y variables de estudio en el trabajo experimental

Factores	Niveles
Materia prima	Hueso de aceituna Madera de olivo
Tiempo	30 minutos 60 minutos 120 minutos
Temperatura	280 °C, 400 °C, 700 °C; 750 °C; 900 °C
Activante	Dióxido de carbono Vapor de agua Aire

En las determinaciones de análisis inmediato se empleó el método de determinación de humedad (H) especificado en Norma DIN 51718 (GIS, 2002), obteniéndose el porcentaje de pérdida de peso al calentar una muestra en estufa a 106 °C hasta constancia de peso. Las determinaciones de cenizas (CEN) y materias volátiles (MV) se realizaron mediante métodos gravimétricos ajustados a la Norma DIN 51719 (GIS, 2006a) y Norma DIN 51720 (GIS, 2006b). El carbono fijo (CF) es la parte de la muestra que no es volátil y se quema en estado sólido. Se encuentra en el residuo que queda en el crisol luego de determinar las materias volátiles. Si a este residuo se le restan las cenizas se obtiene el carbono fijo, por lo que el porcentaje de carbono fijo no se obtiene pesando el residuo, sino por diferencia una vez conocidas la humedad, las cenizas y las materias volátiles.

Las determinaciones de lignina y celulosa se efectuaron de acuerdo a la Norma ANSI/ASTM (1997a) y la Norma ANSI/ASTM (1997b) respectivamente y la holocelulosa por el método de Browing (1967). En lo referido a hemicelulosa se calculó por diferencia entre los valores obtenidos para holocelulosa y celulosa.

Métodos de obtención del carbón activado

Se trabajó con un reactor de acero inoxidable horizontal cilíndrico diseñado para lograr temperaturas superiores a los 1000 °C (55 cm de largo y 4 cm de diámetro) y un horno tipo libro marca ORL tanto para la realización de la carbonización en una primera etapa y correspondiente activación en la segunda etapa. La muestra se colocó en una navicilla de acero inoxidable que se introduce en la zona de calentamiento una vez alcanzadas las condiciones de reacción. En todos los ensayos se realizó la carbonización a 600 °C en atmósfera inerte (corriente de gas nitrógeno).

Las reacciones de activación por gasificación (métodos físicos) que se llevaron a cabo fueron las siguientes: Para hueso de aceituna se realizaron los ensayos empleando una masa de 50 g y 25 g, para la madera de olivo debido a la diferencia de densidades de ambos materiales.

Se realizó la selección de las temperaturas de los ensayos en la etapa de activación en base a la literatura consultada y las mejores condiciones encontradas, las cuales se detallan a continuación:

Para hueso de aceituna

- Activación con dióxido de carbono (10 mg/l) a 900 °C durante 60 minutos (H-D-900-1)
- Activación con dióxido de carbono a 700 °C durante 120 minutos (H-D-700-2)
- Activación con flujo de aire a 280 °C durante 30 minutos (H-A-280-1/2)

Para madera de olivo

- Activación con dióxido de carbono a 750 °C durante 30 minutos (M-D-750-1/2)
- Activación con dióxido de carbono a 750 °C durante 60 minutos (M-D-750-1)
- Activación con flujo de aire a 400 °C durante 30 minutos (M-A-400-1/2)

Métodos de caracterización de los carbones activados obtenidos

Primeramente se determinó la humedad (H) y luego el rendimiento en base seca en cada muestra de carbón activado para ello se empleó la Norma NTC4467 (ICONTEC, 1998).

El rendimiento de carbón activado en base seca (Yc) se calcula mediante la ecuación 1:

$$Yc = Mc/Mw.(100 - H) \quad (1)$$

Mc: masa de carbón activado

Mw: masa de materia prima

H: valor de la humedad

Las cenizas se determinaron empleando la NTC 4467 (ICONTEC, 1998). El índice de yodo se determinó mediante la norma ASTM D4607 (2006).

Se sometieron a las muestras de carbón activado al análisis por Microscopia de Barrido Electrónico (MEB) y Microsonda electrónica (EDS), registrándose para cada muestra una fotografía SEM y el espectro correspondiente. Estos se realizaron con el microscopio FE-SEM Sigma de Centro LAMARX, FAMAFA; Universidad Nacional de Córdoba (Argentina), es un microscopio electrónico de Barrido de alta resolución, posee un cañón de electrones de emisión de campo tipo Schottky optimizado para trabajar en altas y bajas corrientes. Cuenta con detectores de electrones secundarios y retrodifundidos in lens (además de un detector de secundarios convencional), que permiten relevar simultáneamente información topográfica y de contraste químico.

Las determinaciones de superficie específica y distribución de poros fueron realizadas en los Laboratorios del Departamento Físicoquímica y Control de Calidad de la Comisión Nacional de Energía Atómica, Bariloche (Argentina). Se trabajó con el método de Brunauer, Emmet & Teller (BET) que constituye un tratamiento generalizado de la isoterma de adsorción física de Langmuir donde el nitrógeno gaseoso se adsorbe sobre superficies sólidas limpias y llenando toda la superficie disponible formando capas múltiples. La ecuación BET permite el cálculo de la mono capa sobre la superficie.

Los datos obtenidos tanto para las caracterizaciones de materia prima y como para carbón activado se analizaron por el método estadístico de análisis Anova y comparación de media por método de Tukey para establecer las diferencias significativas.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de los precursores de los carbones activados

Los resultados obtenidos para los diferentes parámetros referidos al análisis preliminar (valores promedios) de los precursores de los carbones activados se consignan en la Tabla 2.

La humedad es un factor importante debido a que las tecnologías de conversión térmica requieren materia prima con un contenido de humedad menor al 50 %, las dos materias primas cumplimentan con este requerimiento. En cuanto a los valores de cenizas son relativamente bajos en las dos materias primas analizadas.

El carbono fijo es más elevado en el hueso de aceituna relacionado con el mayor contenido de lignina de la muestra. El contenido de carbono fijo es menor en la madera de olivo respecto del hueso de aceituna.

Tabla 2: Análisis inmediato de los precursores de biomasa olivícola

Muestra	H (%)	CEN (%)	CF	MV
Hueso de aceituna	7,24	2,77	12,3	78,7
Madera de olivo	9,78	2,09	10,74	74,36

La relación entre los porcentajes de material volátil y carbono fijo de la biomasa residual indica la facilidad con la cual se produce la ignición, es decir cuando mayores son los valores registrados en estos parámetros menor es tiempo de residencia hasta combustión completa (Nogués, 2010). En el presente estudio la materia prima que presenta valores mas elevados es el hueso de aceituna respecto de la madera de olivo (Tabla 2).

Respecto de los valores logrados en los parámetros relacionados con la composición química de la biomasa se encuentran representados en la Figura 1.

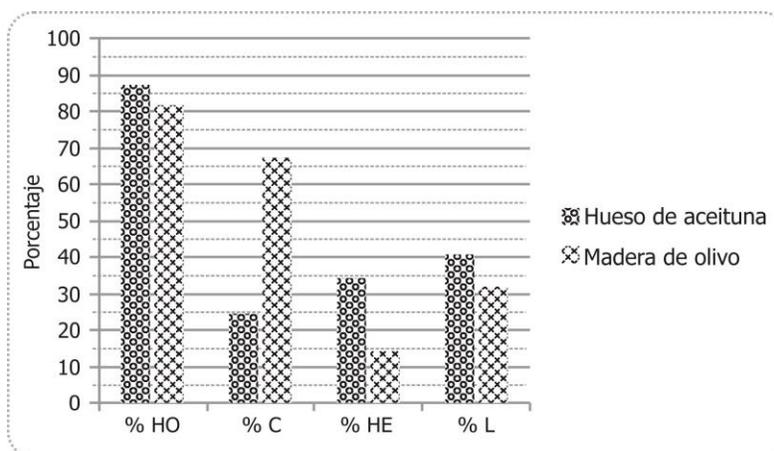


Fig. 1: Gráfico comparativo de los valores en porcentajes de los parámetros químicos en los precursores de carbón activado

Se detectaron valores en el contenido de holocelulosa (HO) entre 87,4 % y 80,2 %, resultando el valor mayor para el hueso de aceituna. Respecto de la celulosa (C) las determinaciones evidenciaron valores mayores para la madera de olivo con un 67,4 % con respecto al hueso de aceituna (24,8 %). La hemicelulosa (HE) presentó valores entre 34,2 % y 14 %, que se pueden observar en la Figura 1, donde el hueso de aceituna presenta el mayor valor. La lignina (L) en las determinaciones realizadas al hueso de aceituna y madera de olivo dió como resultados valores de 41 % y 32 % respectivamente.

Caracterización de los carbones activados obtenidos

Los valores de contenido de ceniza y rendimiento en base seca de los carbones activados se encuentran detallados en la Tabla 3.

Las diferencias no fueron significativas entre los tratamientos demadera de olivo y hueso de aceituna respecto de las variables rendimiento y contenido de cdenizas (nivel de confianza del 95%)

Tabla 3: Valores de contenido de cenizas y rendimiento en base seca de los carbones activados (promedio sobre tres determinaciones)

Ensayos sobre c.a.	Masa del precursor (Mw), g	Masa de carbón (Mc), g	Rendimiento de carbón en base seca (Yc), %	Contenido de cenizas, %
1(H-D-900-1)	50	11,00 ± 0,15	20,85 ± 0,09	2,57 ± 0,18
2(H-D-700-2)	50	35,00 ± 0,76	26,34 ± 0,13	2,02 ± 0,11
3(H-A-280-1/2)	25,0	4,80 ± 0,12	17,32 ± 0,12	3,84 ± 0,22
4(M-D-750-1/2)	24,9	7,67 ± 0,16	27,76 ± 0,21	3,51 ± 0,13
5(M-D-750-1)	25,0	6,17 ± 0,15	22,28 ± 0,17	3,22 ± 0,12
6(M-A-400-1/2)	25,1	5,26±0,20	18,87±0,15	2,59±0,11

El mejor valor de rendimiento para el hueso de aceituna se logró en la activación con dióxido de carbono durante 120 minutos a 700 °C (2), mientras que para la madera de olivo el mejor rendimiento se obtuvo con dióxido de carbono como activante durante media hora a 750 °C (4) comparando con el rendimiento del mismo ensayo durante 60 minutos.

La mayor pérdida de masa para la madera de olivo como precursor de los carbones activados se produce en la primera etapa (carbonización) entre las temperaturas de 175 °C y 400 °C (ensayos del 4 al 6). Los tres biopolímeros celulosa, hemicelulosa y lignina, componentes mayoritarios de las maderas tienen un efecto marcado de pérdida de masa cuando es calentada en el intervalo consignado anteriormente (Bah, 2012). La mayor pérdida de masa en las muestras de hueso de aceituna comienza a apreciarse a una temperatura cercana a los 150 °C continuando con una disminución progresiva con el aumento de temperatura (Román Suero, 2009). Otros autores consideran la descomposición térmica en dos etapas una primera entre 200 a 500 °C en la que se elimina la mayor parte de los gases y alquitranes formados de la estructura básica procedente de la carbonización y luego una segunda que consolida la estructura verificándose una pérdida de masa mínima (García Ibañez *et al.*, 2006; Molina Sabio *et al.*, 1996; Rodríguez Reinoso *et al.*, 1995). Los rendimientos de los c.a. en base seca tanto para el hueso de aceituna como para la madera de olivo presentaron valores entre 17,32 % y 27,76 % similares a los encontrados para cascara de nuez y hueso de aceitunas activados con hidróxido de potasio a diferentes concentraciones (Martínez *et al.*, 2006).

Los valores de contenido de ceniza en los carbones activados están en el intervalo de porcentajes 2,02 a 3,84 %, es decir que se encuentran dentro de los valores exigidos para los carbones activados comerciales (< 12 %). (AEN, 2009). Respecto del tamaño de partícula, el índice de yodo, la superficie específica y volumen de poro de los carbones activados producidos se encuentran consignados en la Tabla 4.

Respecto de la clasificación en base a la granulometría, los carbones activados del hueso de aceituna tienen un valor promedio de partícula de 2 a 3 mm (muestras poco homogéneas) y en las muestras de carbones activados de virutas de madera de olivo se registraron valores menores a 1,41 mm.

Considerando el tamaño de partículas, las muestras exhiben valores cercanos o inferiores a 2 mm excepto la muestra 1 con un valor levemente superior, lo cual limitaría su aplicación comercial o su uso como carbón activado granular o polvo.

El índice de yodo aplicado a los carbones activados determinó que 5 de los 6 carbones activados tienen valores adecuados para ser comercializados es decir se adecuan a las Normas Técnicas Peruanas y Norma Oficial Mexicana

que considera valores adecuados a los que superen los 500 mg de yodo por gramos de c.a. (INCP, 1982; DGE, 1977). Es decir el c.a. referenciado con el número 6 se encuentra fuera de los valores contemplados por la norma.

Tabla 4: Valores de Índice de yodo, superficie específica y volumen de poro para los c.a.

Ensayos sobre c.a.	Rango de tamaño de partículas de c.a.	Índice de Yodo (mg de yodo por g, de c.a.)	Superficie específica (m ² /g)	Tamaño promedio de poro (nm)
1(H-D-900-1)	(3,1-3,6)mm	707	750,0	15,4112
2(H-D-700-2)	(2,2-2,38)mm	540	360,0	16,9324
3(H-A-280-1/2)	(1,41-2,38)mm	502	358,1	16,7297
4(M-D-750-1/2)	<1,41 nm	994	384,0	15,6229
5(M-D-750-1)	(841- 595) u	850	609,5	9,8438
6(M-A-400-1/2)	(841- 595) u	394	203,8	90,99335

Analizando los valores de superficie específica se destacan dos valores uno del hueso de aceituna tratado con dióxido de carbono a 900 °C durante 60 minutos (2) y el otro referido a madera de olivo activado con dióxido de carbono a 750 °C durante 60 minutos (5). Los demás tratamientos estarían fuera de los valores que contempla la norma para este parámetro (> 500 m²/g) (AEN-,2009).

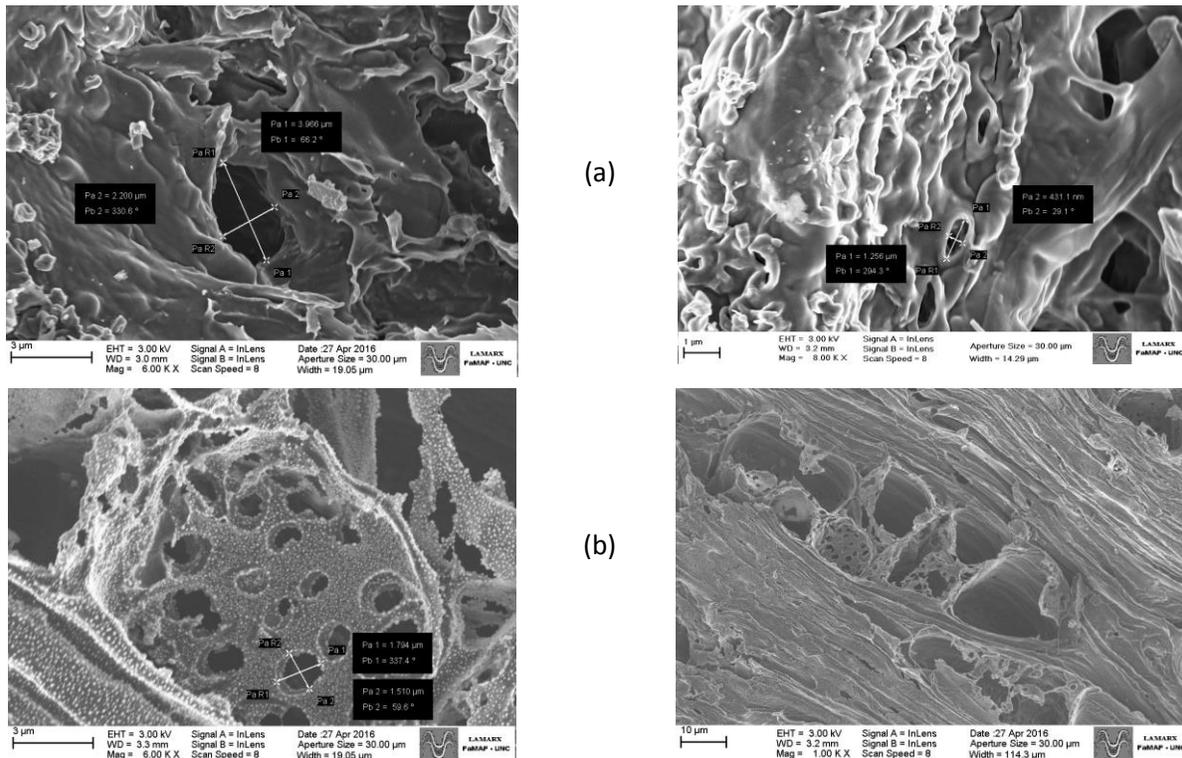
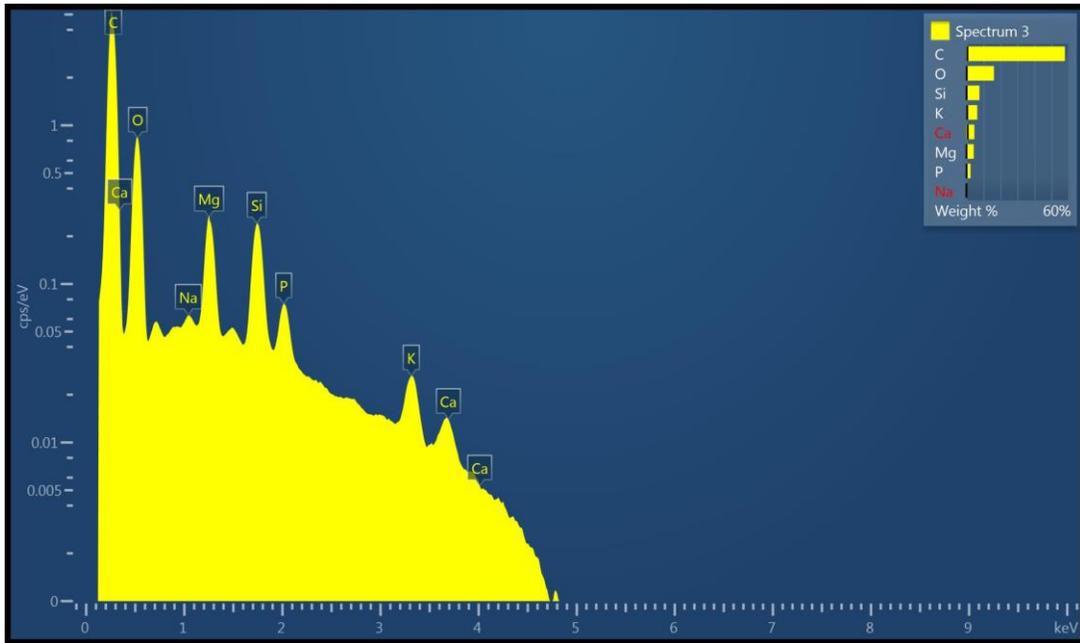
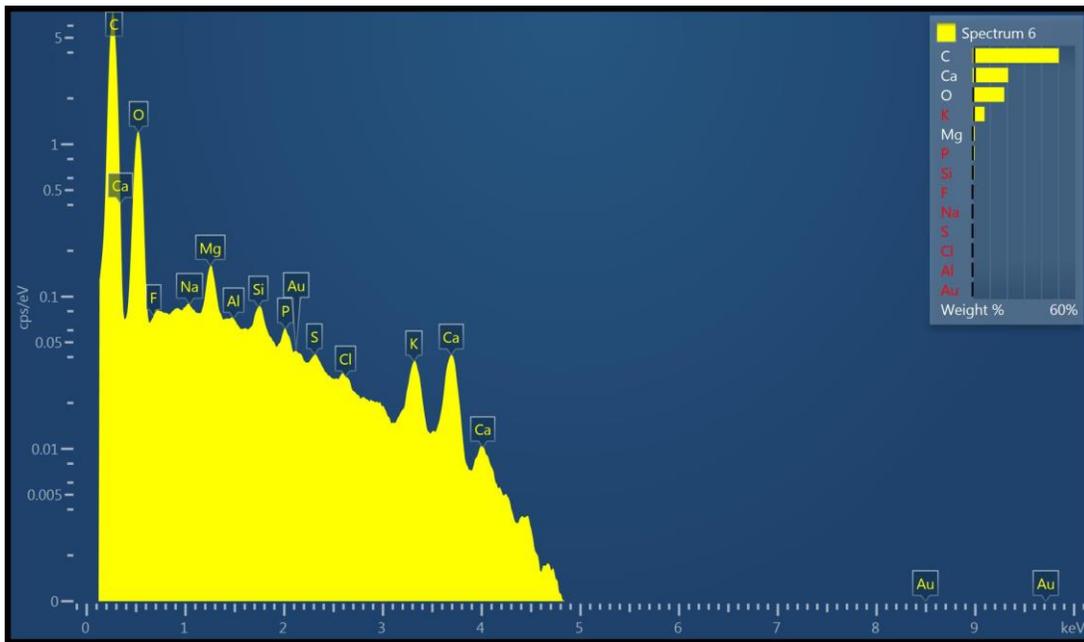


Fig. 2: Micrografía SEM a través de la cual se observan los poros de los carbones activados de las muestras 1(H-D-900-1) y 4 (M-D-750-1/2) con diferentes aumentos.

Respecto de los valores obtenidos en referencia al tamaño de poro en las muestras marcan una tendencia al orden de mesoporos y solo una de ellas está categorizada en el orden de macroporos (6). Resultan interesantes las variadas aplicaciones de los carbones activados que contienen mayor proporción mesoporos específicamente como catalizadores (Carvalho, 2016).



a)



b)

Fig. 3: EDS (composición elemental) de los carbones activados de las muestras a) (H-D-900-1), (1) y b) (M-D-750-1), (5).

En el caso de la figura 2a) referida al c.a. de hueso de aceituna donde ambas imágenes están registradas con el mismo aumento pero focalizando diferentes partes de la muestra con tamaño de poros diferentes se observa la presencia de macroporos y mesoporos. La Figura 2 b) ilustra el carbón activado obtenido a partir de madera de olivo con diferentes aumentos, en el imagen de la izquierda se observa en forma puntual una zona en donde se ve claramente la presencia de microporos y macroporos, manteniendo la estructura lignocelulósica original de la madera del olivo, además en algunas areas las formas de los poros son irregulares y como consecuencia de la activación se verifican algunas erosiones en las paredes de estos.

La literatura existente relaciona el elevado contenido de lignina en los precursores de los carbones activados con la distribución en los mismos de meso y macroporosidad (Heschel & Klose, 1995).

En ambas muestras las micrografías muestran una estructura porosa que presenta un gran número de formaciones tipos cráteres y estos son característicos de los carbonizados de biomasa (Marcilla *et al.*, 2000).

Analizando los carbones activados obtenidos por EDS se registran algunos de sus resultados en la Figura 3. En ambos casos se destacan los componentes elementales mayoritarios de los c.a. tales como carbono, oxígeno, potasio, magnesio y calcio.

CONCLUSIONES

Las dos materias primas caracterizadas, como precursores de los carbones activados, presentaron valores aceptables especialmente en lo referido a parámetros carbono fijo y materia volátil, resultando el hueso de aceituna el más adecuado por presentar los mas elevados.

En el presente estudio se realizaron diferentes ensayos experimentales para la obtención de carbón activado empleando métodos físicos de activación, buscando eliminar el empleo de reactivos químicos. Es decir evitar la generación de efluentes con altas cargas de contaminantes y difíciles de tratar, y promover al menos parcialmente la compatibilidad con el ambiente en los procesos. Además resulta importante acotar que en este estudio no se efectuó un balance de energía empleada ni un análisis de volúmenes de gases utilizados.

Los carbones activados obtenidos presentaron en todos los casos rendimientos en base seca con valores cercanos similares a los logrados empleando activantes químicos. Además uno de los parámetros a destacar son los bajos contenidos de cenizas (2-4 %) en relación a la norma que exige valores menores a 12 %, debido a que un elevado contenido de cenizas pueden afectar principalmente la adsorción de moléculas orgánicas y la quimisorción de oxígeno.

Los carbones activados que presentan mejores valores en los parámetros analizados para su categorización de calidad (Índice de yodo, Superficie específica, tamaño de poro entre otros) fueron los resultantes de los procesos donde se utilizó como agente activante el dióxido de carbono. En el caso del hueso de aceituna las mejores condiciones experimentales de activación fueron 900 °C de temperatura durante un tiempo de 60 minutos. En lo referido a los ensayos con madera de olivo, la temperatura más adecuada resultó 750 °C y con dos tiempos de activación 30 y 60 minutos.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece a los Ministerios de Agroindustria y de Educación y Deportes de la Nación Argentina por el subsidio otorgados a la UNCa, correspondientes a Agrovalor I y Capacidades Universitarias Amilcar Oscar Herrera para realizar el presente trabajo.

REFERENCIAS

1. AEN-Asociación Española de Normalización y Certificación (2009). *Productos químicos utilizados en el tratamiento de agua para consumo humano*. Carbón activo en polvo. UNE-EN 12903. Comité Técnico AEN/CTN77. Medio Ambiente. P. 15.
2. Ahmedou, A.B. (2012). *Preparación y caracterización de carbón activado a partir de residuos de biomasa y su utilización en tratamientos de descontaminación de agua*. Tesis Doctoral Universidad de Extremadura. Badajoz. España. http://dehesa.unex.es/bitstream/handle/10662/175/TDUEX_2012_Idriss_Bah.pdf?sequence=1. Consultado en Mayo de 2015.
3. ASTM-American Society for the Testing and Material. Standard Test (2006). Method for Determination of Iodine Number of Activated, International ASTM D4607-94. Segunda edición Pensilvania, USA: Editorial: (C) ASTM International.
4. American National Standart Institute (1977a). *Method of Determination of Klason Lignin*. Norma ANSI/ASTM.
5. American National Standart Institute (1977b). *Method of Determination of a Cellulose*. Norma ANSI/ASTM.
6. Bah, A.I. (2012). *Preparación y caracterización de carbón activado a partir de residuos de biomasa y su utilización en tratamientos de descontaminación del agua*. Universidad de Extremadura.
7. Bansal, R.C. (2005). *Activated Carbón Adsoption*. Taylor Francis, Boca Raton, Florida United States.
8. Browning, B.L. (1967). *Methods of Wood Chemistry*. Intersci, Public. N. Y., London, II: 800.
9. Carvalho, R. (2016). *Modificación Química Superficial de carbones mesoporosos activados. Aplicaciones en catálisis de adsorción*. Departamento Química Orgánica e inorgánica. Universidad de Extremadura, España. http://dehesa.unex.es/bitstream/handle/10662/3965/TDUEX_2016_Carvalho_RC.pdf?sequence=1. Consultao en Diciembre 2016.
10. Castillo, P. (2013). *El complejo olivícola argentino: principales tendencias para el aceite de oliva y aceitunas de mesa*. Buenos Aires: Jornadas Interdisciplinarias de Estudios Agrarios y Agroindustriales. Anales. UBA. [bibliotecadigital.econ.uba.ar/download/docuciea/docuciea_n09_07 .pdf](http://bibliotecadigital.econ.uba.ar/download/docuciea/docuciea_n09_07.pdf). Consultado Diciembre 2016.
11. Deitz, V.R. (1944). *Bibliografy of Solids Adsorbents*. National Bureau of Standards, Washington DC, United States.
12. DGE-Dirección General de Normas (1977). *Determinación de yodo en muestras de carbones para refinición de azúcar*. Norma Oficial Mexicana NMX F-296-1977.
13. Doria Serrano, M.C. & Miranda Rucalva, R. (2013). *Química verde: Un tema de presente y futuro para la educación de la química*. *Educación Química*, 24, 94-95.
14. GIS-German Institute for Standardization (2002). *Testing of solid fuels -Determination of the water content and the moisture of analysis sample* Designation: DIN 51718.
15. GIS-German Institute for Standardization (2006a). *Testing of solid fuels -Testing of solid fuels. Determination of ash content and the moisture of analysis sample* Designation: DIN 51719.

16. GIS-German Institute for Standardization (2006b). *Testing of solid fuels -Testing of solid fuels. Determination of Test for volatile matter*. Designation: DIN 51720.
17. Heschel, W. & Klose, E. (1995). On the suitability of agricultural by -productos for the manufacture of granular activated carbon. *Fuel*, *74*, 1786-1792.
18. Hubbard, W., Biles, L., Mayfield, C. & Ashton, S. (2007). *Sustainable Forestry for Bioenergy and Bio-based Products: Trainers Curriculum Notebook*. Eds. Athens, GA: Southern Forest Research Partnership, Inc.
19. INCP-nstituto Nacional de Calidad Peruana (1998). Carbón Activado para tratamiento de agua para consumo humano. Nto 311.331.
20. ICONTEC-Instituto Colombiano de Normas técnicas y Certificación (1998). Productos Industriales. Carbón Activado. Metodos de Ensayo. NTC4467-1998-08-26, 10-11.
21. García Ibañez, P., Sanchez, M. & Cabanillas, A. (2006). Thermogravimetric analysis of olive-oil residuos in air atmosphere. *Fuel Processing Technology*, *87*, 103-107.
22. Martinez, M.L., Torres, M.M., Guzmán, C.A. & Maestri, D.M. (2006). Preparation and characteristics of activated carbon from olive stones and walnut shells. *Industrial Crops and Products*, *23*, 23-28.
23. Marcilla, A., Garcia García, S., Asensio, M. & Conesa. A. (2000). Influence of termal treatment regime onthe density and reactivity of activated carbons from almond shells. *Carbon*, *38*, 429-440.
24. Matías, A., Molina, S., Aybar, V., Ladux, J. & Ortiz, J. (2012). *Olivicultura Argentina y Regional*. INTA Catamarca. [inta.gob.ar/sites/default/files/script-tmp-olivicultura_argentina_y_regional .pdf](http://inta.gob.ar/sites/default/files/script-tmp-olivicultura_argentina_y_regional.pdf). Consulta Noviembre 2016
23. Molina Sabio, M., Gonzalez, M.T., Rodriguez Reinoso, F. & Sepúlveda Escribano, A. (1996). Effect of steam and dióxido de carbono activation in the micropore sizedistribution of activated carbons. *Carbón*, *34*, 505-509.
24. Nogués, F.S., García Galindo, D. & Rezeau, A. (2010). *Energía de la Biomasa*. Editorial Universidad de Zaragoza. I, 134-136.
25. Plaza Recobert, M. (2016). *Carbón Activado: evaluación de nuevos precursores y del proceso de activación con dióxido de carbono*. Tesis Doctoral Universidad de Alicante. https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/47053/1/tesis_minerva_plaza_recobertL.pdf. Consulta, Enero 2017.
26. Radovic, L. R. & F. Rodríguez-Reinoso. (1997). *Carbon Materials in Catalysis. Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 25, P. A. Thrower, Ed., New York, Marcel Dekker: 243-358.
27. Raymundo-Piñero, E., Gao, Q. & Beguin, F. (2013). Carbons for supercapacitors obtained by one-step pressure induced oxidation at low temperatura. *Carbon*, *61*, 278-28.
28. Rodriguez Reynoso, F., Molina Sabio, M. & Gonzalez, M.T. (1995). The use of steam and dióxido de carbono as activating agents in the preparación of activated carbons. *Carbon*, *33*, 15-23.
29. Rodríguez-Reinoso, F. (2007). *El carbón activado como adsorbente universal*. En: Sólidos porosos: preparación, caracterización y aplicaciones. Bogotá. Ediciones Uniandes. 1-42.

30. Román Suero, S. (2009). *Preparación y caracterización de carbones activados para la retención de efluentes de Centrales Nucleares*. Tesis Doctoral Universidad de Extremadura. Badajoz. España. 57-157. http://www.unex.es/organizacion/servicios-universitarios/servicios/servicio_publicaciones/publicacion?id=1381. Consultado Abril de 2015.
31. DGNM-Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, Dirección General de Normas Mexicanas. (1992). Protección al ambiente. Contaminación del suelo. Residuos sólidos municipales Muestreo. Método de cuarteo. Norma Mexicana NMX-AA-15-1985, 1-8.
32. Sevillano, A.S. & Torres, P. (2013). *Obtención de Carbon activado a partir de madera*. Tesis. Facultad de Ciencias Aplicadas a la Industria. Universidad Nacional de Cuyo. San Rafael, Mendoza. http://bdigital.uncu.edu.ar/objetos_digitales/7742/obtencion-de-carbon-activado-a-partir-de-madera.pdf. Consultado en Enero 2017.

