



UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS



**SÍNTESIS DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE RESIDUOS
LIGNOCELULÓSICOS AGROINDUSTRIALES DEL ESTADO DE TABASCO,
PARA EL ENRIQUECIMIENTO DE BIOGÁS**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS EN ECOLOGÍA Y MANEJO DE SISTEMAS TROPICALES

PRESENTA:

M.C.A JOSÉ AURELIO SOSA OLIVIER

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

DR. JOSÉ RAMÓN LAINES CANEPA

EN CODIRECCIÓN:

DR. RAFAEL HERNÁNDEZ

VILLAHERMOSA, TABASCO. DICIEMBRE, 2024.

Declaración de Autoría y Originalidad

En la Ciudad de Villahermosa, Tabasco, el día 05 del mes de diciembre del año 2024, el que suscribe José Aurelio Sosa Olivier alumno del Programa de Doctorado en Ciencias en Ecología y Manejo de Sistemas Tropicales con número de matrícula 182G26004, adscrito a la División Académica de Ciencias Biológicas, de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, como autor de la Tesis presentada para la obtención del grado y titulada “Síntesis de carbón activado a partir de residuos lignocelulósicos agroindustriales del estado de Tabasco, para el enriquecimiento de biogás” dirigida por el Dr. José Ramón Laines Canepa.

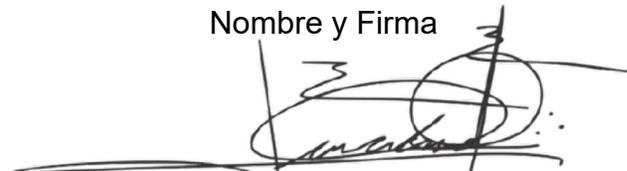
DECLARO QUE:

La Tesis es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, de acuerdo con el ordenamiento jurídico vigente, en particular, la LEY FEDERAL DEL DERECHO DE AUTOR (Decreto por el que se reforman y adicionan diversas disposiciones de la Ley Federal del Derecho de Autor del 01 de Julio de 2020 regularizando y aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), en particular, las disposiciones referidas al derecho de cita.

Del mismo modo, asumo frente a la Universidad cualquier responsabilidad que pudiera derivarse de la autoría o falta de originalidad o contenido de la Tesis presentada de conformidad con el ordenamiento jurídico vigente.

Villahermosa, Tabasco a 05 de diciembre 2024.

Nombre y Firma



José Aurelio Sosa Olivier



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE



**2024
Felipe Carrillo
PUERTO**
MEMORIA DEL ACADÉMICO
UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO
MÉXICO

**DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS
DIRECCIÓN**

Villahermosa, Tab., a 04 de Diciembre de 2024

ASUNTO: Autorización de Modalidad de Titulación

**C. LIC. MARIBEL VALENCIA THOMPSON
JEFE DEL DEPTO. DE CERTIFICACIÓN Y TITULACION
DIRECCIÓN DE SERVICIOS ESCOLARES
PRESENTE**

Por este conducto y de acuerdo a la solicitud correspondiente por parte del interesado, informo a usted, que en base al reglamento de titulación vigente en esta Universidad, ésta Dirección a mi cargo, autoriza al **C. JOSÉ AURELIO SOSA OLIVIER** egresado del Doctorado en **CIENCIAS EN ECOLOGÍA Y MANEJO DE SISTEMAS TROPICALES** de la División Académica de **CIENCIAS BIOLÓGICAS** la opción de titularse bajo la modalidad de Tesis de Doctorado denominado: **“SÍNTESIS DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE RESIDUOS LIGNOCELUTÓSICOS AGROINDUSTRIALES DEL ESTADO DE TABASCO, PARA EL ENRIQUECIMIENTO DE BIOGÁS”**.

Sin otro particular, aprovecho la ocasión para saludarle afectuosamente.

A T E N T A M E N T E

**DR. ARTURO GARRIDO MORA
DIRECTOR DE LA DIVISIÓN ACADÉMICA
DE CIENCIAS BIOLÓGICAS**

**U.J.A.T.
DIVISIÓN ACADÉMICA
DE CIENCIAS BIOLÓGICAS**



DIRECCIÓN

C.c.p.- Expediente Alumno de la División Académica



KM. 0.5 CARR. VILLAHERMOSA-CÁRDENAS ENTRONQUE A BOSQUES DE SALOYA
Tel. (993) 358-1500 Ext. 6400 y 6401, e-mail: direccion.dacbiol@ujat.mx

Usar papel reciclado economiza energía, evita contaminación y despilfarro de agua y ayuda a conservar los bosques

www.ujat.mx



**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



2024
Felipe Carrillo
PUERTO
GOBIERNO DEL ESTADO DE TABASCO
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN
MEXICO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS
DIRECCIÓN

DICIEMBRE 04 DE 2024

**C. JOSÉ AURELIO SOSA OLIVIER
PAS. DEL DOCTORADO EN CIENCIAS EN ECOLOGÍA Y
MANEJO DE SISTEMAS TROPICALES
P R E S E N T E**

En virtud de haber cumplido con lo establecido en los Arts. 80 al 85 del Cap. III del Reglamento de titulación de esta Universidad, tengo a bien comunicarle que se le autoriza la impresión de su Trabajo Recepcional, en la Modalidad de Tesis de Doctorado en Ciencias en Ecología y Manejo de Sistemas Tropicales titulado: **"SÍNTESIS DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE RESIDUOS LIGNOCELUTÓSICOS AGROINDUSTRIALES DEL ESTADO DE TABASCO, PARA EL ENRIQUECIMIENTO DE BIOGÁS"**, asesorado por el Dr. José Ramón Laines Canepa y Dr. Rafael Hernández, sobre el cual sustentará su Examen de Grado, cuyo jurado está integrado por Dr. José Roberto Hernández Barajas, Dr. Rudy Solís Silvan, Dr. José Ramón Laines Canepa, Dr. Gabriel Núñez Nogueira, Dra. Melina del Carmen Uribe López, Dr. Rafael Hernández y Dr. Alejandro Padilla.

Por lo cual puede proceder a concluir con los trámites finales para fijar la fecha de examen.

Sin otro particular, me es grato enviarle un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE

DR. ARTURO GARRIDO MORA
DIRECTOR

U.J.A.T.
DIVISIÓN ACADÉMICA
DE CIENCIAS BIOLÓGICAS



DIRECCIÓN

C.c.p.- Expediente del Alumno.
C.c.p.- Archivo



UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



2024
Felipe Carrillo
PUERTO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS
DIRECCIÓN

Villahermosa, Tabasco a 02 de diciembre de 2024

C. JOSÉ AURELIO SOSA OLIVIER

EGRESADO DEL DOCTORADO EN CIENCIAS EN ECOLOGÍA
Y MANEJO DE SISTEMAS TROPICALES
P R E S E N T E

En cumplimiento de los lineamientos de la Universidad, y por instrucciones de la Dirección de Posgrado, se implementó la revisión de los trabajos recepcionales (tesis), a través de la plataforma Turnitin iThenticate para evitar el plagio e incrementar la calidad en los procesos académicos y de investigación en esta División Académica. Esta revisión se realizó en correspondencia con el Código de Ética de la Universidad, el Reglamento General de Estudios de Posgrado, el Código Institucional de Ética para la Investigación y con los requerimientos para los posgrados en el SNP-CONAHCYT.

Por este conducto, hago de su conocimiento las observaciones y el reporte de originalidad de su documento de tesis. Con el objetivo de fortalecer y enriquecer el programa de posgrado, se realizó la revisión del documento en la plataforma iThenticate, obteniendo el reporte de originalidad, el índice de similitud y se emitieron las siguientes sugerencias y recomendaciones para dar seguimiento en el documento de tesis del proyecto de investigación: **"Síntesis de carbón activado a partir de residuos lignocelulósicos agroindustriales del estado de Tabasco, para el enriquecimiento de biogás"**.

OBSERVACIONES:

1. **El índice de similitud obtenido fue de 03%**, el cual se ubica dentro del estándar de tolerancia de acuerdo a las Políticas y Lineamientos para el uso y manejo del Software Antiplagio de la UJAT. Se demuestra el nivel de originalidad del documento y de la investigación.
2. Se destaca el índice de similitud de 1% por la publicación de tres artículos de su autoría derivados de la investigación doctoral publicados en *Ingeniería e Investigación* (2020), *AIMIS Energy* (2022) y *Environmental Engineering Research* (2023).
3. El resto <1 de similitud se refleja en artículos donde funge como autor por correspondencia *Chemistry and Ecology* (2023) y *AIMIS Energy* (2024).





**UNIVERSIDAD JUÁREZ
AUTÓNOMA DE TABASCO**

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



2024
Felipe Carrillo
PUERTO

DIVISIÓN ACADÉMICA DE CIENCIAS BIOLÓGICAS
DIRECCIÓN

4. **Se adjunta el informe de originalidad de la tesis** obtenido a través de la herramienta Turnitin iThenticate.
5. Finalmente, se le solicita al C. José Aurelio Sosa Olivier, integrar en la versión final del trabajo recepcional, este oficio y el informe de originalidad con el porcentaje de similitud de Turnitin iThenticate.

Sin otro particular al cual referirme, aprovecho la oportunidad para enviarle un cordial saludo.

ATENTAMENTE
"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"


DR. ARTURO GARRIDO MORA
DIRECTOR

U.J.A.T.
DIVISIÓN ACADÉMICA
DE CIENCIAS BIOLÓGICAS



DIRECCIÓN

C.C.P. Dr. José Ramón Laines Canepa. Director de tesis.
Dr. Rafael Hernández. Co-director de tesis.

C.C.P. Archivo



KM. 0.5 CARR. VILLAHERMOSA-CÁRDENAS ENTRONQUE A BOSQUES DE SALOYA
Tel. (993) 358-1500 Ext. 6400 y 6401. e-mail: direccion.dacbiol@ujat.mx

Usar papel reciclado economiza energía, evita contaminación y despilfarro de agua y ayuda a conservar los bosques

Carta de Cesión de Derechos

Villahermosa, Tabasco a 05 de diciembre de 2024.

Por medio de la presente manifestamos haber colaborado como AUTOR en la producción, creación y/o realización de la obra denominada "Síntesis de carbón activado a partir de residuos lignocelulósicos agroindustriales del estado de Tabasco, para el enriquecimiento de biogás".

Con fundamento en el artículo 83 de la Ley Federal del Derecho de Autor y toda vez que, la creación y/o realización de la obra antes mencionada se realizó bajo la comisión de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, entendemos y aceptamos el alcance del artículo en mención, de que tenemos el derecho al reconocimiento como autores de la obra, y la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco mantendrá en un 100% la titularidad de los derechos patrimoniales por un periodo de 20 años sobre la obra en la que colaboramos, por lo anterior, cedemos el derecho patrimonial exclusivo en favor de la Universidad.

COLABORADORES

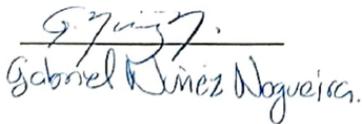


José Aurelio Sosa Olivier
ALUMNO



José Ramón Laines Canepa
DIRECTOR

TESTIGOS



Gabriel Jiménez Nogueira.



Jaci Roberto Hernández Barajas

DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS

El logro de esta etapa fue posible gracias a una serie amplia de personas e instituciones, por lo cual dedico y agradezco el desarrollo de esta investigación:

Evelyn, por tu apoyo incondicional y amor constante, que ha estado conmigo en este largo camino académico y de vida.

César y la recién llegada **Emma**, cuyo entusiasmo por la vida y promesas de futuro renuevan en mí la voluntad de persistir y avanzar, por ustedes.

Mis padres, por inculcarme el valor del esfuerzo, la curiosidad por el conocimiento, por su apoyo incondicional y por ser siempre un refugio.

Mi hermano (primer **Dr. Sosa**), porque siempre he contado con su apoyo, y siempre ha sido una motivación para superarme y de cierta forma ser un buen ejemplo para ti, aunque tú has sido uno para mí.

Dr. Laines, por su guía, amistad y su confianza en mis capacidades, impulsándome a superar cada desafío con determinación, en esta y muchas etapas anteriores y muy seguramente, muchas más “*a posteriori*”.

Dr. Hernández, por su apoyo y colaboración en el desarrollo diversos análisis que fueron clave para concluir esta investigación.

Comité evaluador, por sus valiosas observaciones y dedicación en la revisión de este trabajo, en particular al **Dr. Roberto**.

Los alumnos, veraneantes y tesisistas que contribuyeron de cierta forma en algunas actividades que formaron parte en el desarrollo de esta investigación.

A mi institución, la **DACBioI**, por los espacios y las herramientas necesarias para llevar a cabo esta investigación.

A la **UJAT**, por haber tenido la oportunidad de optar y alcanzar el beneficio del Programa Institucional de Superación Académica.

Al Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables de la **UNICACH**, en especial al **Dr. Vilchis**, por su apoyo en la realización de la estancia de investigación y en el desarrollo de múltiples análisis fundamentales para la conclusión de esta investigación.

Al **CONAHCYT**, ya que mediante la beca otorgada fue esencial para convertir esta meta en una realidad.

A todos ustedes, mi más profundo agradecimiento.

ÍNDICE DE CONTENIDO

I. INTRODUCCIÓN	18
II. JUSTIFICACIÓN	23
III. MARCO TEÓRICO	25
DESCRIPCIÓN DEL CARBONO	25
CARACTERÍSTICAS DEL CARBÓN ACTIVADO (CA)	26
QUÍMICA SUPERFICIAL	28
GRUPO DE SUPERFICIE CARBÓN-OXÍGENO	29
<i>Superficies ácidas</i>	29
<i>Superficies alcalinas</i>	31
<i>Hidrofobicidad</i>	32
<i>Capacidades de adsorción</i>	32
MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS COMO PRECURSORES DE CA	33
<i>Polímeros componentes de la biomasa lignocelulósica</i>	33
<i>Producción agrícola y sus residuos</i>	34
<i>Producción agrícola y biomasa residual en Tabasco</i>	37
COMPOSICIÓN Y ANÁLISIS DE PRECURSORES	39
SÍNTESIS DE CA	43
<i>Carbonización o Pirólisis</i>	43
<i>Modificación de estructuras</i>	45
<i>Activación</i>	46
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CA	53
<i>Microscopia electrónica de barrido (MEB)</i>	53
<i>Microscopia de fuerza atómica (AFM)</i>	53
CAPACIDAD DE ADSORCIÓN	54
<i>Índice de iodo/azul de metileno</i>	54
<i>Isotermas de adsorción</i>	54
<i>Brunauer-Emmet-Teller (BET)</i>	55
<i>Difracción de Rayos-X (DRX)</i>	56
<i>Espectroscopia de Rayos-X (ERX)</i>	57
<i>Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)</i>	57
<i>Titulación Boehm</i>	58
REQUERIMIENTOS DE CALIDAD EN EL BIOGÁS	59
TECNOLOGÍAS PARA EL ENRIQUECIMIENTO DEL BIOGÁS	61
<i>Absorción</i>	61
<i>Absorción con aminas</i>	61
<i>Absorción con soluciones alcalinas</i>	61
<i>Lavado con agua a presión</i>	62
<i>Adsorción</i>	62
<i>Adsorción por oscilación de presión</i>	63
<i>Separación por membranas</i>	63
<i>Proceso criogénico</i>	64
COMPARACIÓN DE TECNOLOGÍAS	64
IV. OBJETIVOS	68
GENERAL	68
PARTICULARES	68
V. HIPÓTESIS	69
VI. MÉTODO	70

SELECCIÓN, OBTENCIÓN Y PREPARACIÓN DE LOS RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS	70
CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES LIGNOCELULÓSICOS.....	71
<i>Análisis gravimétricos (próximales)</i>	71
<i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	71
<i>Análisis elemental (último) y metales pesados</i>	72
<i>Análisis lignocelulósico</i>	73
SÍNTESIS DE PRECURSORES.....	75
1. <i>Pirólisis</i>	75
2. <i>Activación</i>	77
3. <i>Secado al vacío</i>	77
DISEÑO EXPERIMENTAL Y OPTIMIZACIÓN DE PROCESO DE SÍNTESIS	77
CARACTERIZACIÓN DE CA SINTETIZADO	78
<i>Técnicas morfológicas</i>	78
<i>Técnicas fisicoquímicas</i>	80
<i>Determinación del área superficial y capacidad de adsorción</i>	80
EVALUACIÓN DE ADSORCIÓN DE CO ₂	81
<i>Sistema de adsorción</i>	81
<i>Isoterma de adsorción</i>	82
EVALUAR EL ENRIQUECIMIENTO DE BIOGÁS	83
VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	85
CARACTERIZACIÓN DE PRECURSORES.....	85
<i>Características proximales</i>	85
<i>Análisis termogravimétrico (TGA)</i>	85
<i>Análisis último (elemental)</i>	86
MÉTALES PESADOS.....	87
ANÁLISIS LIGNOCELULÓSICO	87
<i>Grupos funcionales en precursores</i>	88
PIRÓLISIS O CARBONIZACIÓN (PRIMERA ETAPA)	90
CARACTERÍSTICAS MORFOLÓGICAS Y CRISTALOGRÁFICAS EN PRECURSORES CARBONIZADOS	90
<i>Microscopia de barrido electrónico</i>	90
<i>Microscopia de fuerza atómica</i>	92
<i>Difracción de Rayos-X</i>	93
<i>Características de superficie (BET) y capacidad de adsorción en precursores carbonizados</i>	94
<i>Isotermas de adsorción</i>	95
ACTIVACIÓN (SEGUNDA ETAPA)	96
<i>Rendimientos en materiales activados</i>	96
<i>Análisis de las características de superficie (BET) en muestras activadas</i>	96
<i>Análisis de las capacidades de adsorción en muestras activadas</i>	102
<i>Materiales bajo condiciones optimizadas</i>	108
<i>Características morfológicas y cristalográficas en materiales optimizados</i>	108
<i>Grupos funcionales en materiales bajo condiciones óptimas</i>	114
<i>Capacidad de adsorción de CO₂ en materiales optimizados</i>	116
<i>Isotermas de adsorción de condiciones óptimas</i>	117
VIII. CONCLUSIÓN	123
IX. REFERENCIAS.....	125
X. PUBLICACIONES.....	144
XI. PREMIOS Y RECONOCIMIENTOS	154

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Empleabilidad del CA en actividades y procesos específicos	19
Tabla 2.	Principales cultivos agrícolas y sus residuos.....	36
Tabla 3.	Resumen de componentes de diversos residuos de cultivos.....	41
Tabla 4.	Tipos, condiciones y productos de los tipos de pirólisis.....	44
Tabla 5.	Resumen de procesos físicos de síntesis utilizados en la obtención de CA con residuos de cultivos.....	49
Tabla 6.	Resumen de procesos químicos de síntesis utilizados en la obtención de CA con residuos de cultivos.....	51
Tabla 7.	Características de calidad en el uso de biogás.	59
Tabla 8.	Principales problemáticas y orígenes de compuestos en el biogás.....	60
Tabla 9.	Características del biometano.	60
Tabla 10.	Comparación de tecnologías de limpieza y enriquecimiento de biogás.	64
Tabla 11.	Comparación operativa de diferentes técnicas de enriquecimiento de biogás.	65
Tabla 12.	Trabajos relevantes reportados en captura de CO ₂ con CA.	67
Tabla 13.	Selección y fuente de obtención de precursores	70
Tabla 14.	Diseño experimental 2 ² , con replicación del punto central.	77
Tabla 15.	Diseño experimental por el método compuesto central.	78
Tabla 16.	Características de los precursores por análisis proximal.....	85
Tabla 17.	Composición elemental de los precursores y sus relaciones molares.	87
Tabla 18.	Contenido de metales pesados y los límites máximos.....	87
Tabla 19.	Características lignocelulósicas de los precursores.....	88
Tabla 20.	Valores de rendimientos de cada precursor en el proceso de carbonización.....	90
Tabla 21.	Características de superficie y adsorción de materiales carbonizados	95
Tabla 22.	Resultados obtenidos en las isotermas de adsorción (Nasri et al., 2014).	95
Tabla 23.	Valores de rendimientos de cada precursor en el proceso de activación.....	96
Tabla 24.	Valores experimentales y pronosticados de área superficial (m ² g ⁻¹) de CPAC.....	96
Tabla 25.	Análisis de varianza para área superficial de CPAC.....	98
Tabla 26.	Valores experimentales y pronosticados de área superficial (m ² g ⁻¹) de CCa	98
Tabla 27.	Análisis de varianza para área superficial de CCa.....	99
Tabla 28.	Valores experimentales y pronosticados de área superficial (m ² g ⁻¹) de PPla.....	100
Tabla 29.	Análisis de varianza para área superficial de PPla	101
Tabla 30.	Valores experimentales y pronosticados de capacidad de adsorción de CO ₂ (mmol g ⁻¹) por CPAC.....	102
Tabla 31.	Análisis de varianza para área superficial de CPAC.....	103
Tabla 32.	Valores experimentales y pronosticados de capacidad de adsorción de CO ₂ (mmol g ⁻¹) por CCa	

.....	104
Tabla 33. Análisis de varianza para área superficial de CCa.....	105
Tabla 34. Valores experimentales y pronosticados de capacidad de adsorción de CO ₂ (mmol g ⁻¹) por CCa.....	106
Tabla 35. Análisis de varianza para área superficial de PPla.....	107
Tabla 36. Materiales sintetizados bajo condiciones óptimas.....	108
Tabla 37. Capacidades de adsorción en materiales sintetizados bajo condiciones óptimas.....	116
Tabla 38. Resultados obtenidos en las isotermas de adsorción.....	117
Tabla 39. Resumen de capacidades de adsorción de materiales a condiciones óptimas respecto al contacto con biogás.....	119

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

ÍNDICES DE FIGURAS

Figura 1.	Tipos de materiales carbonosos adsorbentes	19
Figura 2.	Estructuras morfológicas híbridadas de carbono: (a) diamante; (b) grafito; (c) carbino (en forma de nanotubos). (Elaboración propia).....	25
Figura 3.	Diagrama de fase ternaria de carbón alotrópicos (redibujado de Heimann et al., 1997)....	26
Figura 4.	Porosidad representativa en CA	27
Figura 5.	Principales grupos oxígenos de carácter ácido (tomado de Figueiredo et al. 1999)	30
Figura 6.	Principales grupos oxígeno de carácter básico (tomado de Bansal & Goyal, 2005).	31
Figura 7.	Cultivos y residuos generados. a) cultivo y cáscara de cacao; b) cultivo y raquis de plátano; c) cultivo y cascarilla de palma de aceite.	39
Figura 8.	Desarrollo de porosidad en esfera de carbón. a) esfera de carbono; b) esfera carbonizada; c) esfera activada (tomado de Inagaki & Tascón, 2006).	43
Figura 9.	Mecanismo de transformación de la celulosa en la etapa de carbonización (tomado de Chen et al., 2020).	45
Figura 10.	Separación de precursores por tamaño de partícula.....	70
Figura 11.	Instrumentos y equipos de ensayos gravimétricos: horno de secado; muflas de calcinación; balanza analítica; desecadores (Planta piloto 3 – tratamiento Atmosférico y residuos Sólidos, DACBIOL – UJAT).	71
Figura 12.	Analizador termogravimétrico (Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco - UJAT)	72
Figura 13.	Pruebas de extracción. a) equipo de extracción soxhlet; b) extracción en agua caliente. .	74
Figura 14.	Determinación de celulosa (equipo de baño maría).....	75
Figura 15.	Sistema acoplado de pirólisis (carbonización) de precursores. (p: medidor de presión; f: medidor de flujo; lx: válvula de paso).	76
Figura 16.	Microscopio de fuerza atómica (Instituto de Investigación E Innovación en Energías Renovables – UNICACH)	79
Figura 17.	Difractómetro de rayos X (Instituto de Investigación E Innovación en Energías Renovables – UNICACH)	79
Figura 18.	Equipo de rayos infrarrojos con transformada de fourier (Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco - UJAT).	80
Figura 19.	Dispositivo empleado y referenciado en la publicación de Bargougui et al. (2018).	81
Figura 20.	Dispositivo empleado en pruebas de adsorción: a) buretas unidas por extremo inferior; b) conexión de salida superior de una bureta, conexión con la cámara de adsorción, mediante sus dos válvulas. c) conexión de la segunda válvula, con el dosificador de gases por inyección.	82
Figura 21.	Sistema de adsorción de biogás. a) dispositivo en etapa de vacío; b) soporte de plástico con recipientes de muestras; c) dispositivo en etapa de adsorción, con conexión con bolsa de biogás.	83
Figura 22.	Equipo analizador de biogás Óptima 7 biogás®.	84
Figura 23.	Curvas de tga de los precursores utilizados	86
Figura 24.	Resumen de espectros ftir con rangos de detección y descripción de grupos funcionales....	

.....	88
Figura 25. Micrográficas comparativas de muestras (cpac, cca, ppla) de precursores y carbonizados, con acercamientos entre x500 y x1500.....	91
Figura 26. Gráficos topográficos tridimensionales comparativos en muestras (CPAc, CCa, PPla) de precursores y carbonizados.	93
Figura 27. Comparación de resultados de difracción de rayos-x, entre precursor y carbonizado. a) CPAc; b) CCa; c) PPla.....	94
Figura 28. Análisis de superficie de respuesta en valores de area superficial de muestras de CPAc. a) gráfico de superficie de respuesta; b) gráfico de pareto.	97
Figura 29. Análisis de superficie de respuesta en valores de area superficial de muestras de CCa. a) gráfico de superficie de respuesta; b) gráfico de pareto.	99
Figura 30. Análisis de superficie de respuesta en valores de area superficial de muestras de PPla. a) gráfico de superficie de respuesta; b) gráfico de pareto.	101
Figura 31. Análisis de superficie de respuesta en valores de capacidad de adsorción de CO ₂ en muestras de cpac. a) gráfico de superficie de respuesta; b) gráfico de pareto.	103
Figura 32. Análisis de superficie de respuesta, de la capacidad de adsorción de CO ₂ (mmol g ⁻¹) de cca, mediante dispositivo de adsorción a condiciones normales. a) gráfico de superficie de respuesta; b) gráfico de pareto.	105
Figura 33. Análisis de superficie de respuesta, de la capacidad de adsorción de CO ₂ (mmol g ⁻¹) de ppla, mediante dispositivo de adsorción a condiciones normales. a) gráfico de superficie de respuesta; b) gráfico de pareto.	107
Figura 34. Micrografías de las condiciones óptimas de cada material.	109
Figura 35. Imágenes topográficas obtenidas mediante microscopia de fuerza atómica.	111
Figura 36. Difractogramas de rayos-X en materiales sintetizados bajo condiciones óptimas. a) CPAc; b) CCa; c) PPla,	112
Figura 37. Comparación de espectros ftir de muestras optimizadas, con rangos de detección y descripción de grupos funcionales. a) CPAc bajo condiciones óptimas; b) CCa bajo condiciones óptimas; c) PPla bajo condiciones óptimas.....	114
Figura 38. Comparativa en las capacidades de adsorción entre los materiales carbonizados versus, los sintetizados bajo las dos condiciones optimizadas y la capacidad optima esperada.	117
Figura 39. Comparación gráfica en pruebas de enriquecimiento de biogás.....	120
Figura 40. Material esparcido en el dispositivo de adsorción.....	121

SÍNTESIS DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE RESIDUOS LIGNOCELULÓSICOS AGROINDUSTRIALES DEL ESTADO DE TABASCO, PARA EL ENRIQUECIMIENTO DE BIOGÁS

Resumen:

El presente estudio se basa en el aprovechamiento de residuos lignocelulósicos agrícolas y agroindustriales, para su uso como precursores en la síntesis de carbón activado, el cual se pretende enriquezca la calidad del biogás generado en biodigestores anaerobios. Se realizaron caracterizaciones fisicoquímicas y morfológicas a los materiales seleccionados como: cascarilla de palma aceitera (CPAc), cáscara de cacao (CCa) y pinzote de plátano (PPIa). Los materiales fueron pretratados y sometidos a un proceso de pirólisis a 300°C y 30 min, bajo una atmósfera inerte de gas nitrógeno a un flujo de 100 – 300 ml min⁻¹. Los materiales carbonizados fueron sometidos a un proceso de activación física, empleando vapor de agua como agente activador, y diversos rangos de temperatura. Se empleó un método central compuesto para identificar las condiciones óptimas con base en el análisis de superficie de respuesta del área superficial y la capacidad de adsorción, como variables de respuesta. Los materiales fueron sometidos a contacto directo con CO₂ puro. Los resultados de 11 combinaciones distintas mostraron diferencias significativas, siendo la temperatura y tiempos intermedios, las condiciones para una mejor capacidad de adsorción, mientras que, a mayores temperaturas y tiempos, se obtienen las condiciones óptimas para mejorar el área superficial. Los resultados finales mostraron una mayor capacidad de adsorción de CO₂ en las condiciones intermedias (460°C / 56 – 66 min) para CPAc y CCa, 0.2216±0.0996 y 0.2632±0.1308 mmol CO₂ g⁻¹ CA, mientras que el PPIa, mostró mayores capacidades (0.3275 ± 0.1382 mmol CO₂ g⁻¹ CA) a mayores temperaturas y tiempos (600 °C / 102.42 min). Tanto los materiales empleados, como los procesos de síntesis y caracterización, fueron funcionales para la obtención de los materiales óptimos.

Palabras Clave: Biocarbón, Digestión anaerobia, Dióxido de carbono, Pirólisis, Residuos.

SYNTHESIS OF ACTIVATED CARBON FROM AGRO-INDUSTRIAL LIGNOCELLULOSIC WASTE IN THE STATE OF TABASCO FOR BIOGAS ENRICHMENT

Abstract:

This study is based on the use of agricultural and agro-industrial lignocellulosic waste, for use as precursors in the synthesis of activated carbon, which is intended to enrich the quality of biogas generated in anaerobic biodigesters. The selected materials, such as oil palm shell (CPAc), cocoa shell (CCa) and banana peel (PPIa), were subjected to physicochemical and morphological characterizations. The materials were pretreated and subjected to a pyrolysis process at 300°C and 30 min, under an inert atmosphere of nitrogen gas at a flow of 100 – 300 ml min⁻¹. The carbonized materials were subjected to a physical activation process, using water vapor as an activating agent, and various temperature ranges. A central composite method was used to identify the optimal conditions based on response surface analysis of surface area and adsorption capacity as response variables. The materials were subjected to direct contact with pure CO₂. The results of 11 different combinations showed significant differences, with intermediate temperatures and times being the conditions for better adsorption capacity, while higher temperatures and times yielded the optimal conditions for improving surface area. The final results showed a higher CO₂ adsorption capacity at intermediate conditions (460 °C / 56 – 66 min) for CPAC and CCa, 0.2216 ± 0.0996 and 0.2632 ± 0.1308 mmol CO₂ g⁻¹ CA, while PPIa showed higher capacities (0.3275 ± 0.1382 mmol CO₂ g⁻¹ CA) at higher temperatures and times (600 °C / 102.42 min). Both the materials used and the synthesis and characterization processes were functional for obtaining the optimal materials.

Keywords: Biochar, Anaerobic digestion, Carbon dioxide, Pyrolysis, Waste.

Síntesis de la sección “Termodinámica” libro “Ecología” Margalef R. (2005)

“Los ecosistemas se han visto como sistemas donde se relacionan e interaccionan los componentes vivos y no vivos. Por lo tanto, es posible aplicar principios termodinámicos, para entender los mecanismos de conservación y aumento de la organización de los seres vivos, ya que están mantenidos por una contracorriente de degradación de energía, es decir, el paso de una energía recuperable a una forma no recuperable, esto se asocia con el aumento del valor de una función denominada entropía. Se ha descrito que los organismos y, por tanto, los ecosistemas se alimentan de entropía negativa (energía concentrada y en configuración) para mantener un equilibrio. En todos los niveles de organización dotados de vida, o compuestos de elementos vivos, se identifican estructuras perdurables en forma de mecanismos bioquímicos, que actúan con rigidez funcional y en todo caso se transfiere energía a distancia. Finalmente, los organismos y ecosistemas son manifestaciones materiales o de rutas energéticas que van desde la captura de fotones, hasta el sumidero final de energía”.

I. INTRODUCCIÓN

La “producción y consumo responsable” es uno de los objetivos de la agenda 2030, y mediante principios y estrategias de valorización y aprovechamiento de los residuos, se podrá coadyuvar a su cumplimiento. Las actuales políticas de desarrollo nacional han centrado su atención en la región sureste de México, zona con gran potencial por su clima, abundancia de agua y ricas tierras, donde existen importantes cadenas de producción agrícola, agroindustrial y agroforestal. Sin embargo, el aumento de la producción y transformación agrícola y forestal es sinónimo de grandes volúmenes de residuos con efectos potencialmente adversos en la salud humana y el medio ambiente. De manera que, se deben emplear procesos de producción y transformación más eficientes, que aumenten el ciclo de vida de los subproductos post cosecha o post maquila, reduciendo de manera significativa estos impactos. Kadirvelu & Namasivayam (2003), Ioannidou & Zabaniotou (2007) y Malik et al. (2007), indican que la abundancia y disponibilidad de los subproductos agrícolas y algunos residuos provenientes de la industria, se convierten en una buena fuente de materia prima en la producción de carbón activado (CA).

El CA puede obtenerse de dos maneras, de forma mineral, y a partir de materiales lignocelulósicos, que pueden ser vírgenes o residuales, por ejemplo, de biomásas como turba, madera, aserrín, bagazo, cáscaras de coco, algodón y otros materiales a base de plantas y animales, a estos se les denominan precursores, y estos, requieren la aplicación de un proceso de síntesis (Tancredi et al., 1997; Khalkhali & Omidvari, 2005; Ioannidou & Zabaniotou, 2007; El Hannafi et al., 2008; Heo & Park, 2015). Martin et al. (2003) señalan que el bajo costo de los subproductos residuales agrícolas y/o agroforestales para la producción de CA, reduce sustancialmente los costos, en comparación con el uso de precursores no renovables, los cuales algunos países importan del extranjero. El mercado mundial de CA en 2018 equivalía a 3,100 millones de dólares, con un crecimiento proyectado del 4.2 % de 2017 a 2022, con una demanda global de 457.60 mil toneladas, de las cuales, el 25 % de esta se emplea en el tratamiento de agua y un 23 % en purificación de aire

(Freedonia, 2018). En México, existe un déficit monetario en el comercio de CA, ya que se exportan 8,687 t, equivalentes a 32.98 millones de dólares y representa el 58 % de las exportaciones de carbón nacional; y se importan 14,374 t con un costo de 79.32 millones de dólares (Secretaría de Economía, 2017). En la Tabla 1, se muestra las aplicaciones más comunes del CA y su ponderación a partir de la revisión de 193,250 publicaciones reportadas desde 1985 a 2016 por González (2018).

Tabla 1. Empleabilidad del CA en actividades y procesos específicos

Empleabilidad	Ponderación (%)	Empleabilidad	Ponderación (%)
Metales	59.95	Dióxido de nitrógeno (NO ₂)	0.61
Colorantes (tintes)	8.47	Catálisis	6.77
Compuestos orgánicos	7.41	Capacitores	1.48
Dióxido de carbono (CO ₂)	5.82	Sensores	0.5
Amoniaco (NH ₃)	4.16	Baterías de litio	0.34
Metano (CH ₄)	3.66	Farmacéuticos	0.30
Ácido sulfhídrico (H ₂ S)	1.27		

(Elaboración propia a partir de González (2018)).

De manera similar, Santoso et al. (2020) catalogan los cinco principales materiales carbonosos empleados como adsorbentes (Figura 1).

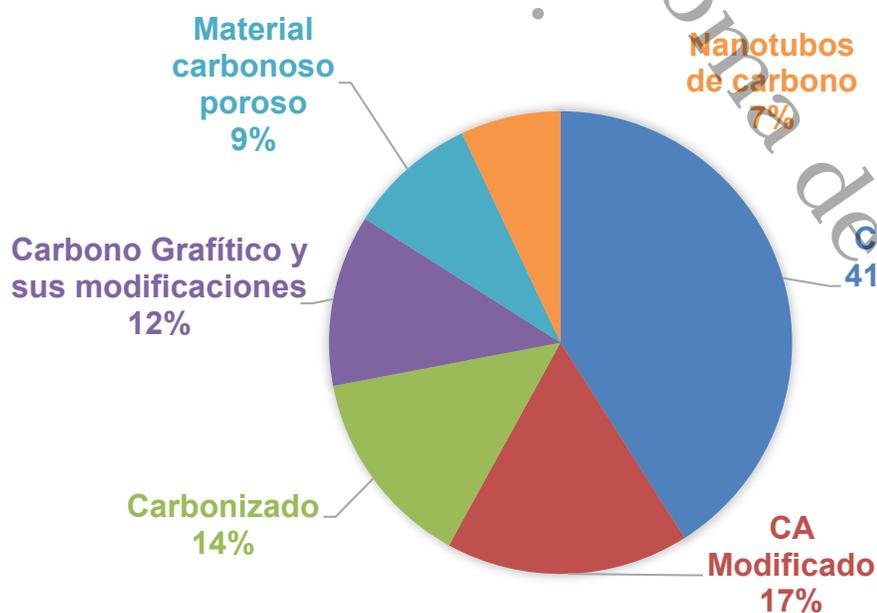


Figura 1. Tipos de materiales carbonosos adsorbentes

La amplia versatilidad y, por ende, empleabilidad del CA y sus variantes, coadyuva al desarrollo de importantes líneas de investigación sobre los procesos de síntesis para su obtención. La síntesis del CA se puede clasificar de dos formas respecto al proceso de activación, siendo la activación química y la física (también llamada térmica). La activación química se caracteriza por la impregnación del precursor con diferentes agentes químicos como ácido fosfórico (H_3PO_4), cloruro de zinc ($ZnCl_2$), hidróxido de potasio (KOH) y carbonato de potasio (K_2CO_3), los cuales son sometidos a temperaturas alrededor de los $500^\circ C$ (Prías Barragán et al., 2011). La activación física se lleva a cabo en dos etapas: la pirólisis del precursor y la gasificación del carbón. La carbonización es la transformación de la materia prima a carbón mediante un proceso de pirólisis, gasificando la materia volátil mediante una atmósfera inerte de N_2 , CO_2 , vapor de agua o una mezcla de éstos, a temperaturas entre $600 - 1100^\circ C$ con la finalidad de promover una estructura porosa (Gómez et al., 2010; Ospina-Guarín et al., 2014). Además, la síntesis del CA promueve la presencia de complejos de oxígeno y demás estructuras moleculares de superficie, que favorecen su aplicación como adsorbentes, por ejemplo, en la captura de CO_2 (Bai et al., 2015). Kudin et al. (2008) mencionan que los complejos de oxígeno superficial proporcionan propiedades electrostáticas que pueden mejorar la interacción entre la superficie de los adsorbentes de carbono y el CO_2 , debido a la introducción de varios grupos polares, como los grupos hidroxilo (-OH) y carboxilo (-COOH). Existen diversos estudios sobre técnicas de síntesis y aplicaciones de CA, sin embargo, existen precursores particulares, según la región, con capacidades potenciales de ser exploradas y explotadas, y que no han sido estudiados.

El desarrollar energía asequible y no contaminante, es otro importante objetivo de la agenda 2030. La fuente energética primaria de mayor crecimiento y menos índices de contaminación es el gas natural (GN). El GN durante el 2018 tuvo un crecimiento en su demanda del 5 %, en su consumo de 5.3 % y en su producción de 5.2 %, posicionándose como la fuente de energía convencional de mayor crecimiento (British Petroleum, 2019). Por otra parte, la demanda de energía

primaria es del 5 %, el GN tiene un aumento cercano al 20 %, aunque esta depende de la necesidad por la sustitución de combustibles convencionales, por menos contaminantes (British Petroleum, 2024).

Países como Dinamarca han optado por el uso de GN como principal fuente de energía, al ser menos contaminante, pero sin dejar de ser una fuente de energía fósil. Una opción a mediano plazo (2050) es el biogás, el cual es un combustible utilizado principalmente para cocinar, en vehículos de transporte, en la generación de electricidad, y en plantas combinadas de calor y generación de energía, logrando ser un sustituto del GN cuando es mejorado y presenta valores superiores a 85 % en volumen de CH₄ (Kadam & Panwar, 2017). Kacem et al. (2015) señalan que el biogás producido por procesos de digestión anaerobia de estiércol, residuos agrícolas, aguas residuales y rellenos sanitarios, cuentan con el potencial de reemplazar hasta el 50 % la necesidad del GN en el Reino Unido. Jury et al. (2010) y Qian et al. (2017) puntualizan que, con base en el análisis de ciclo de vida (ACV), el biogás es difícilmente competitivo con el GN en costos, pero es competitivo con respecto al cambio climático y sus efectos, los daños a los recursos y las demandas de energía fósil. Países como Alemania y Dinamarca, han alcanzado emisiones negativas de dióxido de carbono (CO₂) por el uso de bioenergéticos como el biogás y biometano (Kadam & Panwar, 2017). Puesto que el CH₄, es el componente más valioso del biogás, por su uso potencial como combustible, es necesaria la remoción o disminución de compuestos como el H₂S, NH₃, CO₂ y H₂O (vapor de agua), que causan problemas de corrosión, toxicidad y reducción del poder calorífico (Porpatham et al., 2008; Surata et al., 2014; Yang et al., 2014). Al ser el CO₂ el segundo compuesto de mayor volumen en el biogás y no tener propiedades combustibles provoca una reducción en el poder calorífico, pero, al reducirlo podría aumentar el volumen del CH₄ hasta valores por encima del 80 % v/v (Rongwong et al., 2012). Yousef et al. (2016) mencionan que, la limpieza del biogás consiste en la eliminación de gases y de impurezas ácidas, mientras que el proceso de enriquecimiento se basa en la separación de CO₂. Diversos autores plantean diferentes técnicas de limpieza y enriquecimiento de biogás, de manera general se

tienen definidas y probadas cinco técnicas, la adsorción-absorción, lavado químico, membranas, criogenia y lavado con agua a alta presión (Shafeeyan et al., 2010, Patterson et al., 2011; Yu et al., 2012; Castellani et al., 2014; Sarperi et al., 2014; Bai et al., 2015; Yousef et al., 2016).

Aunque los procesos de absorción tienen altas capacidades de separación, presentan costos elevados por requerimientos energéticos en los procesos de regeneración de solventes y el alto consumo de agua (Yu et al., 2012). Por lo tanto, los métodos de adsorción son los más comunes en sistemas rurales, por su bajo nivel de complejidad en su operación, bajo requerimiento energético y mantenimiento. La fisisorción en CA se considera una excelente alternativa, debido a la baja energía requerida, alta capacidad de adsorción, alta superficie específica, hidrofobicidad, gran volumen de poros y peso ligero, el cual es prometedor en la remoción del CO₂ en corrientes gaseosas a presión y temperatura ambiental (Tenney & Lastoskie, 2006; Hu & Ruckenstein, 2006; Plaza et al., 2009; Lee & Park, 2013; Bai et al., 2015; Sreedhar et al., 2017; Bamdad et al., 2018). Bai et al. (2015) mencionan que los adsorbentes sólidos deben poseer una alta capacidad de selectividad por el CO₂. La selectividad comúnmente está relacionada a las características del precursor inicial del CA y al proceso de carbonización/activación.

Por lo antes mencionado, la finalidad de la presente investigación se basa en el desarrollo de un proceso de síntesis para la obtención de carbón activado, como una opción de valorización de residuos agroindustriales característicos de la región sureste de México, como las cáscaras de cacao, de palma de aceite y el pinzote de plátano. Para ser empleado en el enriquecimiento de biogás, buscando una disminución porcentual del contenido en volumen de CO₂ y aumentando la capacidad calorífica del combustible.

II. JUSTIFICACIÓN

El potencial productivo de las regiones tropicales ha sido subdesarrollado, considerando la gran capacidad de producción de cultivos y derivados, pero arrastrando grandes problemas por el manejo inadecuado de los residuos. Las actuales tendencias energéticas, económicas y avances en las tecnologías, promueven la recuperación de materiales de desperdicio, para convertirse en materias primas o insumos en otros procesos productivos, coadyuvando en el desarrollo integral de dichas regiones.

La región sureste de México, considerada de las más ricas por la acumulación de riquezas en recursos naturales como agua, tierras fértiles, condiciones climáticas para gran diversidad de cultivos y aún más por la concentración de fuentes de hidrocarburos como petróleo crudo y gas natural, han provocado la devastación de ecosistemas, reconvirtiendo ecosistemas selváticos en praderas o sabanas, reduciendo las selvas entre un 10 a 15 % en el estado de Tabasco.

Tomando en cuenta el objetivo de la agenda 2030, “promover el uso sostenible de los ecosistemas terrestres, luchar contra la desertificación, detener e invertir la degradación de las tierras y frenar la pérdida de la diversidad biológica”, permite que, regiones como el sureste mexicano se desarrolle de manera sostenible, esto cambiaría la concepción netamente extractiva, a una visión más equilibrada, equitativa y sostenible.

Por ende, la presente investigación se justifica bajo las siguiente directrices:

Económica. Dar valor agregado a los materiales lignocelulósicos postcosecha o post-extracción, con la síntesis de CA. Reducir costos por la sustitución de combustibles, por el uso de biogás enriquecido. Competir por el déficit comercial de CA importado al país.

Técnica. Determinar las variables óptimas en el proceso de síntesis del CA, para materiales lignocelulósicos, considerando la capacidad de adsorción de CO₂ y el enriquecimiento de biogás. Incrementar el aprovechamiento del biogás como combustible renovable en sistemas de producción de energía calorífica y eléctrica.

Social. Brindar a usuarios de sistemas de digestión anaerobia con aprovechamiento de biogás, una opción de limpieza y enriquecimiento del biogás eficiente. Con ello, detonar la diversificación de sistemas de digestión anaerobia con producción de combustibles eficientes.

Ambiental. Coadyuvar en el manejo sustentable de los residuos agroindustriales en el estado, dando una opción de aprovechamiento de los residuos de baja biodegradabilidad. Producir energía limpia y asequible que pueda ser empleada y replicada en la región sureste de México. Reducir gases y sustancias con efectos invernaderos como el metano.

Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
México.

III. MARCO TEÓRICO

Descripción del Carbono

El átomo de carbono (C_6) presenta una configuración electrónica $2s^2 2p^2$ que le brinda la posibilidad de enlazarse consigo mismo, facilitando formas alotrópicas y con muchos otros elementos. El C presenta tres tipos de hibridación orbital, sp^3 , sp^2 y sp , lo que representa tres estructuras básicas: diamante, grafito y carbinos, respectivamente (Figura 2).

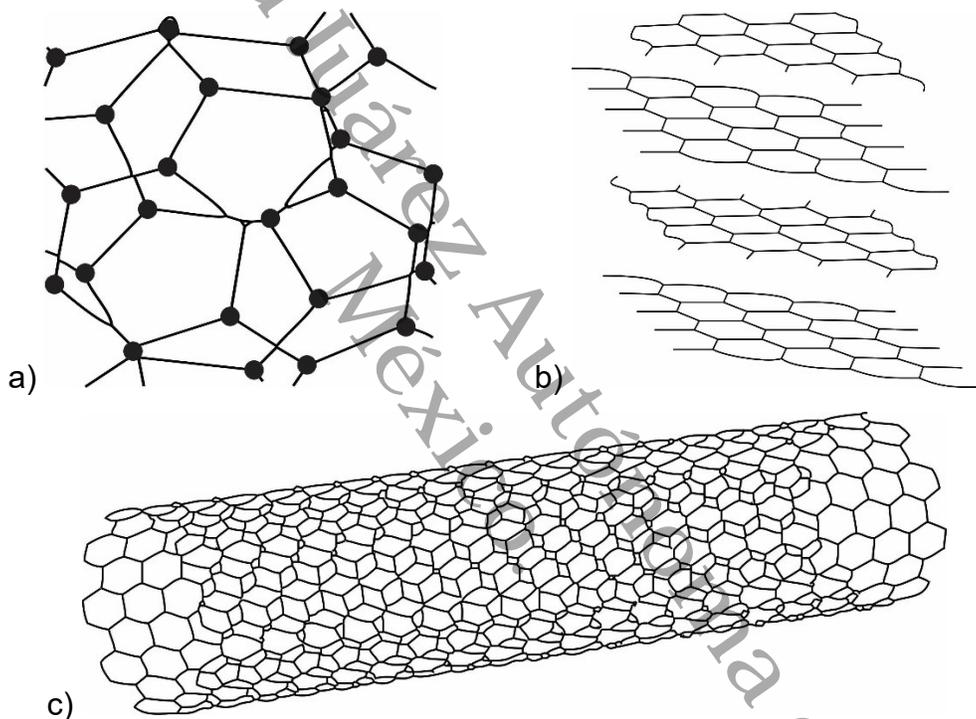


Figura 2. Estructuras morfológicas híbridadas de carbono: (a) diamante; (b) Grafito; (c) carbino (en forma de nanotubos). (Elaboración propia).

El grafito en particular tiene una estructura laminada de carbonos, en forma de anillos condensados planos, los cuales se unen mediante enlaces tipo metálico de baja energía, a diferencia del CA que presenta una estructura tridimensional de átomos de carbono en láminas planas, pero sin ningún orden cristalográfico en la tercera dimensión, al haber entrecruzamiento de las láminas, provocando una mayor área superficial (Álvarez & Carasco, 2014). Finalmente, el CA respecto al

diagrama ternario de las formas alotrópicas del carbono, se considera un descenso continuo en el grado de ordenamiento de los planos del grafito, como se muestra en la Figura 3.

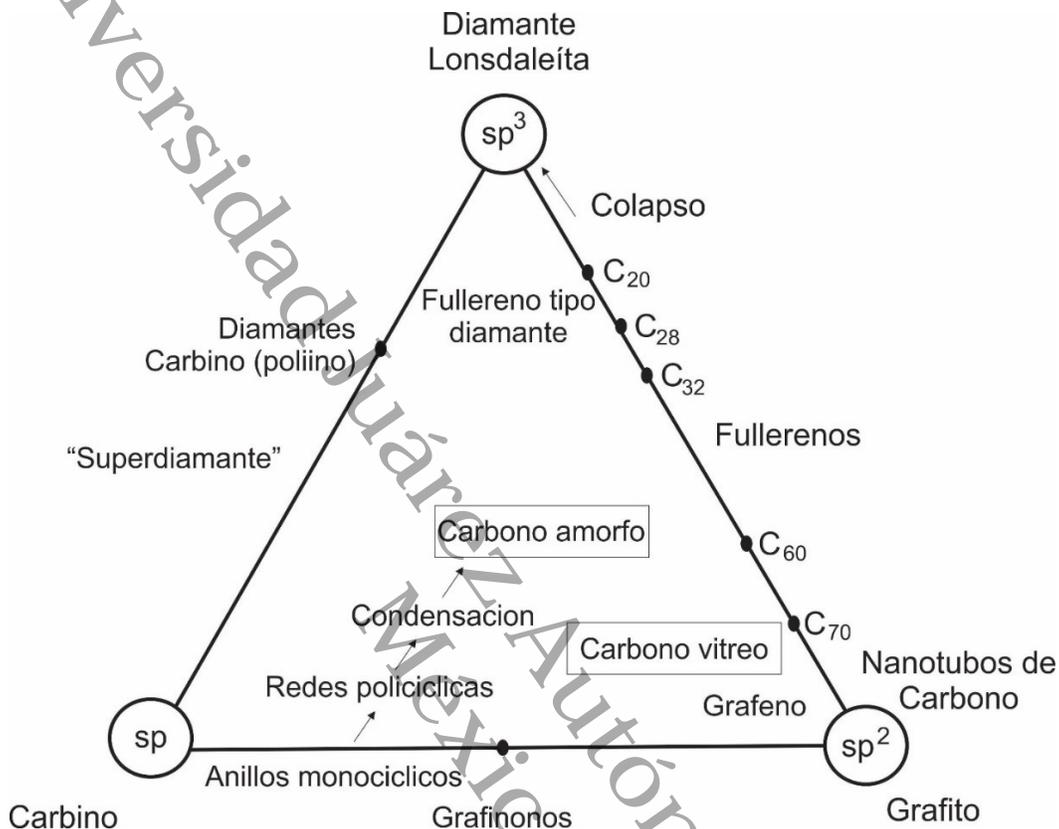


Figura 3. Diagrama de fase ternario de carbón alotrópicos (Redibujado de Heimann et al., 1997)

Características del carbón activado (CA)

El CA es un adsorbente versátil empleado en la eliminación de olores, colores, sabores y otras impurezas orgánicas e inorgánicas indeseables de las aguas residuales, en la recuperación de solventes, en la purificación de gases incluido el aire, en el procesamiento de alimentos (Bansal & Goyal, 2005). Las principales características del CA es su estructura porosa y la presencia de heteroátomos, ambas características están relacionadas, ya que las paredes de los poros se componen de átomos de C unidos de forma hexagonal, permitiendo que los heteroátomos presentes en los bordes de las capas de grafeno puedan reordenarse entre ellos a intervalos variables, creando y estabilizando la porosidad (Álvarez &

Carrasco, 2014). La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés), clasifica la porosidad en tres categorías (Figura 4), respecto a sus diámetros de abertura, microporos para diámetros ≤ 2 nm, mesoporos de 2 – 50 nm, y macroporos, ≥ 50 nm (Market et al., 2008). Regularmente la capacidad de adsorción de los CA está influenciada por la porosidad, siendo los micro y mesoporos, los más comunes.

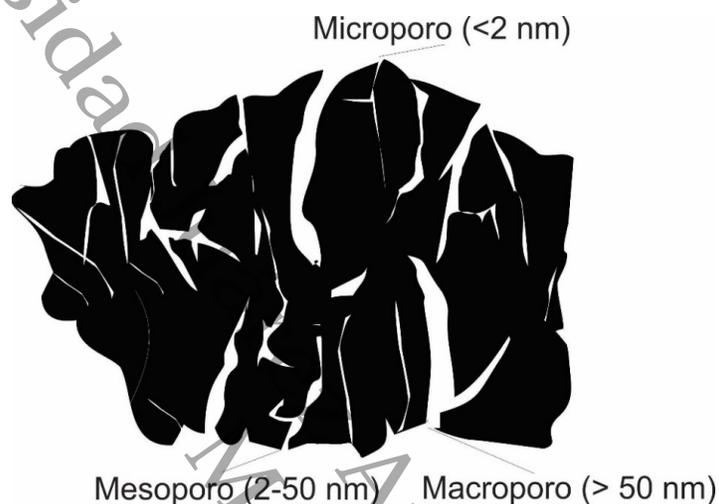


Figura 4. Porosidad representativa en CA

Respecto a su forma o presentación, los CA pueden clasificarse en polvo y granular. El CA en polvo posee un tamaño de partícula < 0.02 mm, este tipo presenta valores elevados de superficie y volumen de poros, su aplicación en fase líquida es más habitual, que en fase gaseosa, cuando es dosificado dentro de la corriente de procesos, después de su reacción o actividad, debe ser recuperado, regularmente por filtración; y el CA granular, este presenta tamaños de partícula mayores de 0.177 mm, este tipo presenta menor superficie externa y problemas difusionales, típicamente su aplicación es en fase gaseosa y líquida, principalmente en lechos fijos o rotatorios, su capacidad de regeneración es importante (Álvarez & Carrasco, 2014). Existen otras formas destinadas a aplicaciones específicas, como pellets o a nivel nanométrico como los nanotubos o nanopartículas, los cuales son diseñados para una empleabilidad específica, con características muy particulares.

Comúnmente la capacidad de adsorción en CA poroso se da por un mecanismo de

fisisorción, el cual involucra fuerzas físicas intermoleculares débiles como interacciones p - p, interacciones dipolo-dipolo, fuerzas de Van Der Waals y enlaces de hidrógeno (Gusain et al., 2020). Otra cualidad del CA es su química superficial, debido a la presencia de heteroátomos. Los heteroátomos están presentes en los bordes de las capas del grafeno, y debido a sus uniones de C de forma hexagonal, estos pueden reordenarse entre ellos a intervalos variables, creando y estabilizando la porosidad (Álvarez & Carrasco, 2014), formando compuestos superficiales, o incorporarse dentro de las capas de carbono formando sistemas de anillos "heterocíclicos" (Boehm, 1966). Durante la síntesis de CA o al ser modificada la superficie del CA con el establecimiento de sitios y grupos funcionales, éstos promueven una interacción más fuerte y aumenta su capacidad de quimisorción y selectividad (Abdulrasheed et al., 2018).

Química superficial

La capacidad de adsorción en el CA no solo está determinada por su morfología porosa, sino está fuertemente influenciada por la estructura y las especies químicas, presentes en la superficie, que aumentan su selectividad y capacidad de adsorción. Las características químicas de los CA están determinadas en gran medida por un cierto grado de heterogeneidad química superficial, que está relacionada con la presencia de átomos en la estructura del carbono que no son carbono (heteroátomos), como oxígeno (O), nitrógeno (N), hidrógeno (H), azufre (S) y fósforo (P) (Shafeeyan et al., 2010b). Sin embargo, al buscar aumentar la selectividad por ciertos compuestos, así como el aumento de su eficiencia, el CA puede modificarse en su superficie, añadiendo grupos funcionales que permitan inmovilizar fuertemente algunos compuestos, y tener una afinidad selectiva. Estos grupos funcionales se desarrollan como resultado de la interacción química entre la red del CA y los radicales suministrados por el agente químico utilizado para la modificación (Abdulrasheed et al., 2018). Mediante estudios por difracción de rayos-X (DRX) se ha demostrado la formación de complejos de superficie como carbono-oxígeno, carbono-hidrógeno, carbono-nitrógeno, carbono-azufre y carbono-halógeno (Bansal & Goyal, 2005); el complejo carbono-oxígeno presenta una clasificación de ácidos,

bases o neutros (László & Szűcs, 2001).

Grupo de superficie carbón-oxígeno

Estos grupos influyen en las características de la superficie, como la humectabilidad, la polaridad y la acidez, y las propiedades fisicoquímicas, como la reactividad catalítica, eléctrica y química de estos materiales. La presencia o ausencia de estos grupos tiene implicaciones muy amplias como en la adsorción con agua, gases y vapores polares, en la adsorción de electrolitos, en las propiedades de los negros de humo empleados como cargas en caucho y plásticos, en las propiedades lubricantes del grafito o como moderador en reactores nucleares, en las fibras de carbono, mejorando su adherencia a las matrices plásticas (Bansal & Goyal, 2005). La quimisorción por complejos de oxígeno, logra la descomposición de gases oxidantes (O_3 , NO_2 , CO_2) y diversas soluciones acuosas ($FeCl_3$, $K_2S_2O_8$, $(NH_4)_2S_2O_8$, $NaClO$, $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $Na_2S_2O_3$, H_2O_2 , HNO_3), principalmente por la quimisorción del O_2 (Bansal & Goyal, 2005). Bai et al. (2015) señalan que los complejos de oxígeno, como los grupos hidroxilo (OH) y carboxilo (COOH), mejoran la interacción entre la superficie de los absorbentes de carbono y el CO_2 , debido al aumento de grupos polares. Los complejos carbono-oxígeno, se clasifican por las características de sus superficies, por ejemplo:

Superficies ácidas

Estas características surgen por la presencia de grupos oxígeno (Otake & Jenkins, 1993; Menéndez et al., 1996; Zhang et al., 2010). Shafeeyan et al. (2010) y Abdulrasheed et al. (2018) señalan que los grupos carboxílico, hidroxilo, carbonilo, lactona, fenol, carbonilo, pirona, cromeno, quinona y éter, son algunos ejemplos de grupos oxígeno (Figura 5).

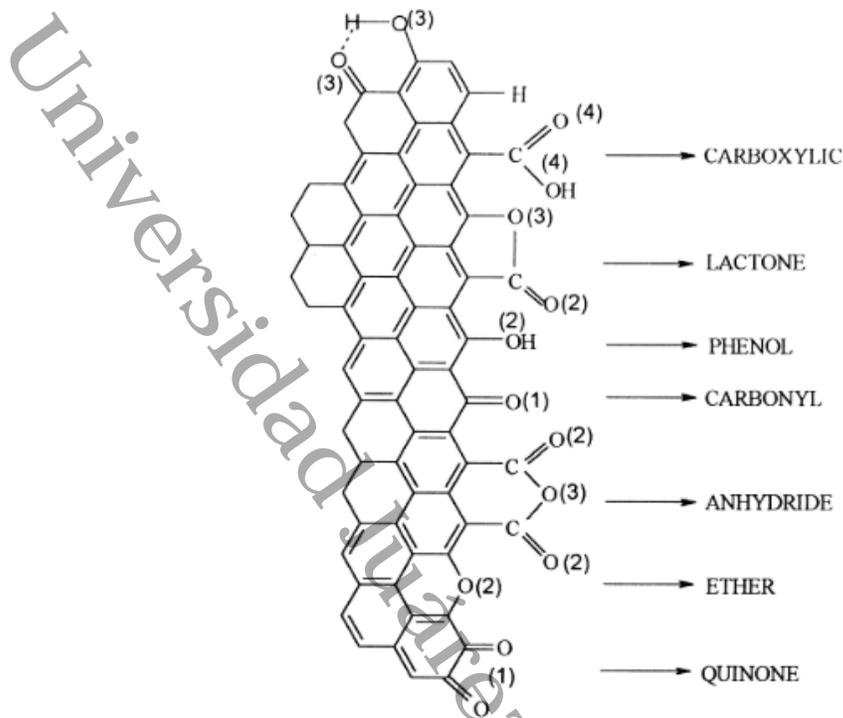


Figura 5. Principales grupos oxígenos de carácter ácido (Tomado de Figueiredo et al. 1999)

Los grupos oxígeno se forman cuando la superficie de carbono se oxida en fase gaseosa, utilizando aire, O_2 , CO_2 o vapor de agua, en el tratamiento de fase gaseosa durante su activación (Shafeeyan et al., 2010a). La temperatura de síntesis y de activación, suelen promover o reducir la presencia de estos grupos. Los grupos carboxílicos son considerados ácidos fuertes a temperaturas bajas, mientras que grupos fenólicos son considerados grupos ácidos débiles a temperaturas altas.

Además, la oxidación en fase líquida, durante la síntesis, puede introducir mayor cantidad de grupos oxígeno, respecto a la fase gaseosa (Mangun et al., 1999). Por ello, el uso de ácidos (nitríco y sulfúrico), son responsables en la formación de grupos carboxílico, lactona e hidróxido fenólico (Otake & Jenkins, 1993; Zhang et al., 2010). Finalmente, los grupos funcionales que contienen oxígeno mejoran su afinidad por la adsorción de gases alcalinos (Shafeeyan et al., 2010b).

Zhou et al. (2007) reportan la detección de complejos de oxígeno, mediante FTIR, atribuibles a la vibración de estiramiento de $C=O$ en bandas cerca de 1710 cm^{-1} .

típicas del grupo carbonilo; en bandas de 1730 cm^{-1} indica la presencia de enlaces $\text{C}=\text{O}$ atribuibles a grupos anhídrido, lactona y/o carboxílicos. Los mismos autores emplean la XPS para conocer la química de superficie, mediante la deconvolución de alta resolución de $\text{C}1\text{s}$ y $\text{O}1\text{s}$, obteniendo en la primera cinco picos, pico 1 (284.6 eV) carbono grafitizado, pico 2 ($286.0\text{--}286.3\text{ eV}$) carbono en grupos fenólicos, alcohol, éter o $\text{C}=\text{N}$, pico 3 ($287.3\text{--}287.6\text{ eV}$) carbono en grupos carbonilo o quinina, pico 4 ($288.8\text{--}289.1\text{ eV}$) carbono en grupos carboxilo o éster, y pico 5 ($290.5\text{--}291.2\text{ eV}$) carbono en grupos carbonato, adsorción de CO y CO_2 .

Superficies alcalinas

El carácter básico de los CA surge principalmente de los electrones beta deslocalizados en las capas de grafeno (Montes-Morán et al., 2004; Treviño-Cordero et al., 2013), actuando como bases de Lewis (Pérez et al., 2003). Regularmente se tienen identificados algunos grupos oxígeno con funcionalidades básicas (Figura 6), como el cromeno, quinona y pirona (Montes et al., 2004). Esta funcionalidad se presenta cuando la superficie del carbono se libera de sus grupos oxígenos por tratamiento térmico en vacío o en atmósferas inertes a temperaturas elevadas (1000°C) y enfriadas a temperatura ambiente, con contacto de oxígeno gaseoso (Bansal & Goyal, 2005).

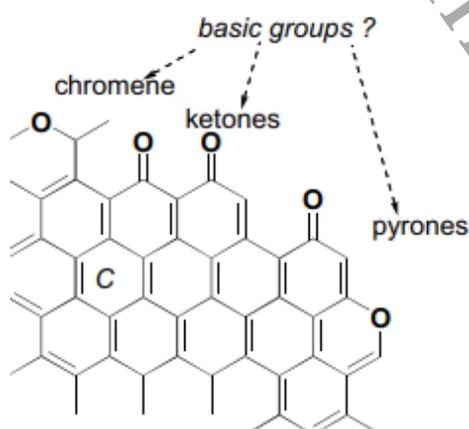


Figura 6. Principales grupos oxígeno de carácter básico (Tomado de Bansal & Goyal, 2005).

La incorporación de grupos que contienen nitrógeno es asociada a las funcionalidades básicas de la superficie del CA y este puede aumentar su capacidad de adsorción de CO₂ (Gray et al., 2004; Arenillas et al., 2005; Plaza et al., 2007; Mercedes Maroto-Valer et al., 2008; Plaza et al., 2009). Las funcionalidades de nitrógeno puede incorporarse durante la síntesis con NH₃, ácido nítrico y aminos o, por la presencia de grupos nitrogenados en los precursores (Tan et al., 2017; Abdulrasheed et al., 2018).

Hidrofobicidad

Los carbonos son materiales con una alta hidrofobicidad, la cual puede disminuir, volviéndose más hidrófilos, cuando aumenta la cantidad de oxígeno asociado a la superficie del carbono (Bansal & Goyal, 2005). Aunque la hidrofobicidad o hidrofiliidad no son factores limitantes para la remoción de alguna sustancia, factores como tiempo, la temperatura, el pH y la dosis de adsorbato/adsorbente influyen en las capacidades de adsorción (Gusain et al., 2020). Bansal & Goyal (2005) mencionan que las fibras de carbono (hidrófobas) reciben tratamientos de oxidación para incrementar la funcionalidad (carbono-oxígeno) y mejorar sus características de humectación para la adhesión con materiales de alta resistencia; en el caso del CA, la presencia de complejos carbono-oxígeno (ácidos) determina un carácter hidrófilo y polar, que mejora sus propiedades de adsorción en gases y vapores polares.

Capacidades de adsorción

Un adsorbente debe tener una gran área superficial, muchos sitios de superficie activa y excelente estabilidad mecánica (Cecen & Özgür, 2012). El mecanismo de adsorción acumula o concentra una sustancia en una superficie, denominada “adsorbato” y “adsorbente” al material que adsorbe. Las fases de adsorción en CA pueden ser en líquido-sólido y gas-sólido. Durante la adsorción se forman capas interfaciales entre la fase sólida y el fluido, la capa superficial del CA con sus reacciones superficiales derivadas de fuerzas activas dentro de los límites de su

superficie y la parte del fluido que reside dentro del campo de fuerza de la superficie sólida (Cecen & Özgür, 2012). Cada mecanismo de adsorción posee particularidades como la quimisorción, cuyo proceso se da por fuertes interacciones químicas a través del intercambio de electrones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente; y la fisorción, mediante mecanismos que involucran fuerzas físicas intermoleculares débiles.

La porosidad de los CA ha sido la principal especulación sobre su capacidad de adsorción, lo cual, no necesariamente indica una buena tasa de remoción (o selectividad) con un contaminante. La capacidad de adsorción de cada clase de poros es distinta. Los macroporos no adsorben moléculas pequeñas por volumen sino por superficie, los mesoporos promueven la adsorción mono y multicapa, dependiente de su mecanismo de capilaridad, y la adsorción en microporos es esencialmente un proceso de acumulación o llenado de poros (Cecen & Özgür, 2012). La eficiencia de adsorción y características de los adsorbentes se examinan en relación con diferentes isothermas de adsorción, modelos cinéticos y parámetros termodinámicos. Las isothermas de adsorción ayudan a predecir el mecanismo de adsorción y las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente (Gusain et al., 2020). Las isothermas de adsorción se describen en muchas formas matemáticas, algunas de las cuales se basan en una imagen física simplificada de la adsorción, mientras que otras son puramente empíricas y pretenden correlacionar los datos experimentales en ecuaciones simples, las expresiones matemáticas de equilibrio de adsorción más utilizadas son las isothermas de Freundlich, Langmuir y BET (Brunauer, Emmett y Teller) (Cecen & Özgür, 2012).

Materiales lignocelulósicos como precursores de CA

Polímeros componentes de la biomasa lignocelulósica

La biomasa vegetal se compone en general por celulosa, hemicelulosa y lignina, habitualmente la celulosa, es el material de más alto valor en el mercado, debido a sus múltiples aplicaciones. Mahmood et al. (2016) definen a estos componentes de la siguiente forma: celulosa, polímero lineal formado por moléculas de glucosa;

hemicelulosa, heteropolímeros compuestos de monómeros de xilosa y manosa; lignina, estructura compleja tridimensional formada por la polimerización heterogénea de monómeros de fenilpropano, con sustituyentes alcohol p-cumarílico (p-hidroxifenilo), coniferílico (guayacilo) y sinapílico (siringilo) (Maceda et al., 2021). El uso de la celulosa y la hemicelulosa se generaliza en la producción de papel, azúcares y biocombustibles (Younas et al., 2016; Antonyraj & Haridas, 2018; Chen et al., 2018). La celulosa y muchos de sus productos, se consideran inocuos, puesto que tienen la capacidad de reincorporarse al ambiente por acción de microorganismos descomponedores, sin embargo, en la actualidad grandes volúmenes de materiales celulósicos son generados en actividades agrícolas o industriales, y son desechados por considerarlos sin valor (Suhas et al., 2016). En cambio, la lignina es un recurso abundante de bajo precio en el mercado, utilizada como precursor renovable de productos de valor agregado, aunque la tasa de valorización de la lignina producida anualmente es inferior al 2 %, es necesario un avance tecnológico para capitalizar la lignina como una materia prima versátil (Cao et al., 2018). Como uno de los componentes principales en las plantas, la lignina representa del 15 al 40 % del peso seco de la biomasa lignocelulósica (Shu et al., 2015; Cao et al., 2018). Sin embargo, la aplicación más común en los procesos agroindustriales es la combustión, como una forma general de tratamiento o eliminación, sin brindarles algún valor agregado. Se han realizado investigaciones de conversión de la lignina en resinas sintéticas y surfactantes, no así en la producción de productos químicos finos como sustituto de productos químicos obtenidos del materias primas no renovables, por ejemplo, el petróleo (Cao et al., 2018). Es importante estudiar la química fundamental de la lignina y su transformación fisicoquímica durante diferentes procesos (Shu et al., 2015), ya que se ha identificado que la lignina es responsable de procesos de adsorción simple, como en la remoción de NO₂ (Mohamad Nor et al., 2013).

Producción agrícola y sus residuos

La planeación Agrícola Nacional se basa en la proyección de consumo, las tendencias en la demanda de productos, las regiones óptimas para su producción

conforme a las condiciones agroclimáticas y las estrategias nacionales y regionales que se requieren para hacer competitiva y rentable la producción, industrialización, comercialización y distribución de los cultivos, por lo tanto, se determinaron 38 cultivos estratégicos, de los cuales 11 son básicos y 27 con potencial de mercado (Secretaría de Agricultura Ganadería Desarrollo Rural Pesca y Alimentación (SAGARPA), 2017). La caña de azúcar se ubica dentro de los 10 cultivos de mayor consumo en el país, se cuenta con el 100 % de cobertura de la demanda nacional, pero se estima un crecimiento potencial de hasta 46.81 %. El cultivo de palma de aceite solo cubre el 61.56 % de la demanda nacional, se espera un aumento de producción del 50.61 %. El cacao suple el 41.23 % de la demanda nacional, esperando un incremento acumulado del 76.96 %. El coco (principalmente para producción de aceite) cuenta con una cobertura del 96.02 % de la demanda nacional, se espera un crecimiento acumulado del 23.68 %. El plátano es de los pocos productos agrícolas cuya producción satisface al 100 % la demanda nacional y tiene un importante aporte en términos de exportación.

Es importante conocer los rendimientos o índices de generación de residuos por unidad de producción con la finalidad de cuantificar o estimar adecuadamente los potenciales de aprovechamiento de la biomasa residual. Ajewole et al. (2021) reportan que, de una tonelada métrica de mazorcas de cacao de reciente cosecha se obtienen 240 kg de granos secos y 506 kg de cáscaras o mazorcas secas, lo que representaría un rendimiento del 24 % de producto por tonelada y alrededor de 50 % de biomasa residual por unidad. White et al. (2020) especifican una tasa de generación de biomasa residual de 496.9 kg ha⁻¹ en cultivos de caña de azúcar; extrapolando a 395 millones de t de residuos, respecto a la superficie de cultivo mundial. Otros autores reportan que la cantidad de biomasa residual en el cultivo de caña de azúcar representa del 15 al 25 % de la producción (Krishnan et al., 2010; Renó et al., 2011). En el caso del cultivo de plátano, se estima la generación de 220 t ha⁻¹ (Ahmad & Danish, 2018). En la industria de la palma de aceite se estima una generación de 13.55 t ha⁻¹ a⁻¹ de biomasa residual (Subramaniam et al., 2021).

Es común que los residuos agrícolas o agroindustriales se utilicen para generar productos energéticos como calor y vapor, combustibles sintéticos, aceites, metano, etanol, biodiesel, metanol y carbón vegetal, la conversión de algunos de estos desechos en otros materiales apoya el enfoque sostenible de algunos procesos productivos (Elshaarani et al., 2013; Mohammad et al., 2013; Asim et al., 2015). En la Tabla 2, se muestran algunos productos agrícolas y las principales formas de sus residuos (Asim et al., 2015).

Tabla 2. Principales cultivos agrícolas y sus residuos.

Cultivo	Residuos
Algodón	Tallos
Arroz	Cáscara, paja y tallos
Avena	Paja
Bambú	Tallos y hojas
Café	Cáscara
Caña de azúcar	Bagazo, cachaza
Cebada	Paja, cáscara, salvado
Ciruela	Semillas
Coco	Cáscara y fibras
Jatropha	Cáscara
Maíz	Mazorca, rastrojo y tallos
Maní	Conchas
Manzana	Pulpa
Naranja	Cáscara
Nueces	Cáscara
Palma de Aceite	Racimos de fruta vacíos, fibra, cáscaras y bagazos
Papa	Cáscara
Piña	Cáscara y corona
Plátano	Cáscara y pseudo tallos (raquis)
Soya	Cascarás, Torta
Tabaco	Hojasasca
Tomate	Hojas y tallos
Trigo	Paja, cáscara, salvado
Uva (viñedo)	Semilla y tallos

Fuente: Elshaarani et al. (2012); Elshaarani et al. (2013); Ishak et al. (2013); Llorach-Massana et al. (2017).

Los factores que permiten el aprovechamiento de los residuos de cultivos post cosecha son la cantidad y constante generación, el contenido de humedad y la tasa

de degradación. Sin embargo, cuando estos factores son desfavorables (poca cantidad, alto contenido de humedad y fácil degradación), comúnmente son empleados en tres formas, su uso como alimento directo para animales, quema con y sin aprovechamiento de energía, y la disposición en el campo de cultivo. En el caso de los residuos en procesos agroindustriales, es común su aprovechamiento en productos de menor calidad o su uso como combustible en calderas. La Secretaría de energía de México (2018) reportaron al cierre del 2017, 79 plantas de bioenergía a partir de residuos agroindustriales y residuos sólidos urbanos, una capacidad instalada de 996 MW de generación de electricidad con bioenergía, 83 % a partir de bagazo de caña y 17 % con biogás; una producción de energía eléctrica de 1,884 GWh, produciendo el 81 % con bagazo de caña y un 13 % con biogás.

Producción agrícola y biomasa residual en Tabasco

En el estado de Tabasco, la producción agrícola es la principal actividad económica del sector primario (Instituto Nacional de Estadística y Geografía, 2016). Los datos reportados por el Servicio de Información Agroalimentaria y pesquera (2020) indican que al cierre del 2020 la producción agrícola en Tabasco fue de 3.46 millones t, con un valor de \$6,884 millones de pesos. El cultivo de plátano produjo más de 600 mil t, que equivale al 31 % del valor de la producción estatal de ese año, seguido por el cultivo de caña de azúcar con el 30 %. El Cacao representa el 12 % del valor total de la producción estatal, con una producción de 18.8 mil t. La palma de aceite representa solo el 4.4 %, con una producción de 254 mil t (Federación Mexicana de Palma de Aceite, 2020). Con base en la importancia económica que representa el sector agrícola y agroindustrial en el estado, cada uno de los cultivos acarrea ciertas problemáticas en cuestión de manejo de sus residuos postcosecha, lo que debe ser un punto de inflexión, sobre todo por la perspectiva de crecimiento de algunos de estos cultivos.

En las plantaciones de cacao, el residuo de mayor volumen son las cáscaras (Figura 7A), las cuales son una estructura que rodea a los granos del fruto, comúnmente

llamada mazorca, y se obtiene a partir del quiebre y extracción de las semillas de cacao. En los sembradíos de plátano, se generan hojas, tallos y vástagos, estos últimos denominados, raquis o pinzote, esta es una estructura muy fibrosa, con alto contenido de humedad y de lenta degradación, en comparación a las hojas y tallos (Figura 7B). En las plantaciones de palmas de coco, para la producción de copra, se generan grandes volúmenes de cáscaras y fibras, las cuales se compone en tres estructuras diferenciadas, epicarpio, mesocarpio y endocarpio (Figura 7C). En el procesamiento de la caña de azúcar, en el proceso de extracción del jugo de caña a nivel industrial, se genera un material fibroso y fino, denominado bagazo. En las plantas de extracción de aceite de palma se generan dos tipos de residuos, el bagazo de racimos y la cascarilla de los pequeños cocos, este último se obtiene de la parte externa de la nuez, la almendra se extrae mediante un proceso mecánico de rompedores usando un sistema de impacto o fricción, con ello se hace la separación de la almendra y la cascarilla.





Figura 7. Cultivos y residuos generados. A) Cultivo y cáscara de cacao; B) Cultivo y raquis de plátano; C) Cultivo y cascarilla de palma de aceite.

Composición y análisis de precursores

Conocer la composición de los materiales biomásicos permite valorar la calidad y la posibilidad de su aprovechamiento o síntesis en la obtención de CA (Tabla 3). Existen dos tipos de caracterizaciones, los análisis próximos (analíticos/proximal), los cuales se basan en la determinación gravimétrica como el contenido de humedad, materia seca, materia orgánica, carbono orgánico, cenizas (American Society of Testing Methods, 2002) y carbono fijo (100 % menos la suma de los anteriores); y los análisis últimos (elementales), que determinan el contenido elemental de carbono (C), hidrógeno (H), oxígeno (O), nitrógeno (N) y azufre (S), al igual que algunos minerales y metales.

Los resultados de los análisis proximales permiten estimar porcentajes de rendimiento másico en los procesos de síntesis o la necesidad de pretratamientos. Por ejemplo, un alto contenido de humedad, indica la necesidad de aplicar un proceso de secado, y bajas proporciones de materia seca utilizable; un alto contenido de materia volátil se atribuye a pérdidas de masa durante la etapa de carbonización; un alto contenido de carbono fijo, indica un rendimiento significativo; y un alto contenido de cenizas es indicativo de bajas pérdidas de masa en las etapas de carbonización y activación. Los equipos de análisis termogravimétricos (TGA) contribuyen a una mayor precisión en la caracterización de precursores de CA. La técnica consiste en la pérdida de masa por la descomposición térmica

(desvolatilización) de un precursor sólido, de forma controlada en función al tiempo, temperatura y condiciones de atmósferas inertes, además de la visualización en tiempo real de las pérdidas y generación de energía (Yahya et al., 2015). Miranda et al. (2009) reportan el uso del TGA en cáscaras de naranja, utilizando rampas de calentamiento de 1, 5, 10, 20, y 40 °C min⁻¹, con temperaturas de 25 a 1000 °C, y flujos de nitrógeno de 60 ml min⁻¹. La importancia de la determinación del contenido elemental está en función de las características del propio material carbonizado. La alta cantidad de carbono fijo promueve una baja relación de O/C, así como H/C. La baja presencia de O en el carbonizado, indica la reducción de grupos funcionales oxigenados, lo que repercute en materiales más alcalinos y de mayor hidrofobicidad (Chen et al., 2008; Masebinu et al., 2019).

El contenido de lignina suele atribuirse a una mayor resistencia de la biomasa lignocelulósica a los procesos de síntesis, siendo el componente de mayor interés. La lignina está estrechamente unida a la celulosa y hemicelulosa, su función es proporcionar rigidez y cohesión a la pared celular del material, conferir impermeabilidad al agua y formar una barrera física y química contra el ataque microbiano (Dietrich Fengel, 1989). La lignina se compone principalmente de tres elementos: C, H y O (Cao et al., 2018), aunque su complejidad radica en las unidades de fenilpropano, principalmente siringilo, guaiacilo y p-hidroxi fenol (Tahezadeh & Karimi, 2008), siendo polímeros amorfos complejos con estructura espacial tridimensional (Zhu et al., 2016; Watanabe et al., 2018), lo que promueve una mayor resistencia a las conversiones químicas y biológicas (De Bhowmick et al., 2019). Uno de los métodos estandarizados para la determinación de lignina (International, n.d.) es la hidrolización y solubilización de los carbohidratos con ácido sulfúrico al 72 %, durante 2 h y al 3 %, durante 4 h.

Tabla 3. Resumen de componentes de diversos residuos de cultivos.

Residuos de cultivos	Análisis próximo (%)				Análisis último (%)					Composición lignocelulósica (%)			Autor
	*Hum.	*Cen.	*MV	*CF	C	H	O	N	S	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	
Cáscara de arroz	10.57	22.93	61.68	15.4	29.98	4.46	42.31	0.42	0.005	34.4	29.3	19.2	Taner et al. (2004); Olupot et al. (2016)
Bagazo de Caña de azúcar	8.8	5.6	82.5	11.9	45.8	5.1	45	1	-	45	20	30	Carrier et al. (2012)
Cáscara de café	11.3	8	72.9	7.76	39.7	5.41	51.6	3.0	0.32	-	-	-	Zinla et al. (2021)
Cáscara de almendra	10	0.6	80.3	9.1	50.5	6.6	42.69	0.2	0.01	32.50	25.50	24.80	González et al (2009)
Cáscara de cacao	6.66	9.0	-	-	50.30	5.70	40.60	3.50	-	13.24	10.81	16.43	Grillo et al. (2019b)
Cáscara de cebada	9.0	5.0	77.20	17.30	45.40	6.10	41.92	0.70	0.07	36	24	6.3	Pallarés et al. (2018) De Bhowmick et al. (2019)
Cáscara de coco	8.21	0.1	73.09	-	48.63	6.51	44.64	0.14	0.08	19.8	68.7	30.1	Daud (2004)
Cáscara de naranja	9.2	3.09	76.52	20.39	46.63	6.04	47.05	0.23	0.05	-	-	-	Köseoğlu & Akmil-Başa (2015)
Cáscara de nuez	11	1.3	71.8	15.90	45.1	6.00	48.60	0.3	0.00	40.1	20.7	18.2	González et al. (2009)
Semilla de olivo	10.4	1.4	74.4	13.8	44.8	6.00	49.09	0.1	0.01	30.8	17.1	32.6	González et al. (2009)
Cáscara de palma de aceite	7.96	1.1	72.47	18.7	50.01	6.90	41	1.9	0	29	47.7	53.4	Daud (2004)
Cáscara de plátano	9.49	13.36	62.62	14.53	39.95	7.06	52.28	0.71	-	40.15	10.50	24.28	Ozbay et al. (2019)
Cáscara de Yaca	10	4	50	36	-	-	-	-	-	-	-	-	Prahas et al. (2008)
Cáscara de pistache	6.99	0.09	80.01	12.08	42.41	5.64	51.87	0.07	0.01	53.98	20.10	25.25	Okutucu et al. (2011)
Mazorca de maíz	4.3	0.9	78.7	-	46.8	6	46.3	0.9	-	33.6	37.2	19.3	Tsai et al. (2001)
Paja de trigo	6.30	5.97	66.96	20.77	46.5	6.3	46.3	0.9	-	30	50	15	Yang et al. (2017) Zanzi et al. (2001) De Bhowmick et al. (2019)

Paja de cebada	9.0	5	77.2	17.2	45.4	6.1	41.92	0.7	0.07	-	-	-	Pallarés et al. (2018)
Paja de avena	4.38	3.21	74.04	18.37	43.6	6.12	45.39	0.88	1.14	37.6	23.7	12.9	Aqsha et al. (2017)
Pulpa de Manzana	5.7	2.63	79.03	3.28	49.56	8.43	38.22	0.97	0.05	43.99	-	17.32	Suárez et al. (2002)
Residuos Tabaco	8.13	11.73	67.55	12.59	40.95	5.21	47.85	5.99	-	42.3	-	8.75	Kilic et al. (2011)
Raquis de plátano	-	28.50	-	-	63.80	7.3	-	2.5	-	35.30	17.90	76.5	Florian et al. (2019)
Semilla de ciruela	2.3	0.8	-	-	45.6	6.7	46.5	0.3	-	22.9	9	25.4	Pap et al. (2017)
Semilla de durazno	9.3	1.1	71.7	17.9	45.92	6.09	47.38	0.58	0.03	46	14	33	González-García (2018)
Semillas de guayaba	6.5	0.3	28	65.2	88.3	1.6	8.4	1.3	0.09	28	15.5	41.7	González-García (2018)
Semillas de tamarindo	10	4.5	36.5	48.9	-	-	-	-	-	-	-	-	Shahul et al. (2017)
Semillas de uvas	8.5	4.7	72.8	14	48.7	6.5	43.7	1.1	-	-	-	-	Okman et al. (2014)
Tallo de uvas	7	8.7	63.13	21.17	41.58	4.92	52.16	1.18	0.16	-	-	-	Ozdemir et al. (2014)
Tallos de Tomate	3.58	10.6	-	-	-	-	-	-	-	27.03	21.1	16.01	Tiryaki et al. (2014)
Torta de Jatropha curcas	7.3	2.6	50.9	39.2	47.8	6.7	41.2	4.3	-	-	-	-	Kurniawan & Ismadji (2011)

***Hum.:** Humedad

***Cen.:** Cenizas

***MV:** Materia volátil

***CF:** Carbono Fijo

Síntesis de CA

El CA está formado por la disposición aleatoria de láminas de grafito, con una fuerte reticulación entre estas, formando una estructura porosa bien desarrollada. Dicha estructura porosa es formada durante el proceso de carbonización, pero es más apreciada en la etapa de activación, cuando los espacios entre las láminas se limpian del alquitrán y otros materiales carbonosos que persisten después de la etapa de carbonización. En el proceso de síntesis se incrementa el diámetro de poros y por consecuencia aumenta el área superficial y el volumen de poro (Figura 8).

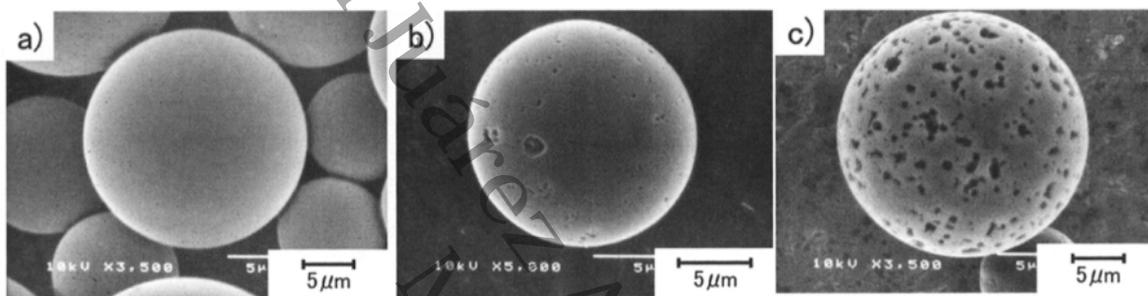


Figura 8. Desarrollo de porosidad en esfera de carbón. a) esfera de carbono; b) esfera carbonizada; c) esfera activada (Tomado de Inagaki & Tascón, 2006).

Existen dos métodos generalizados de síntesis de CA, los procesos físicos y químicos. En los tratamientos físicos, los precursores son carbonizados como primera etapa, seguida de una etapa de activación por un gas inerte como puede ser vapor de agua, CO_2 o compuestos nitrogenados (N_2 o NH_3); en cambio, en los tratamientos químicos los precursores son impregnados por un agente reactivo, seguido de un proceso de calentamiento en una atmósfera inerte (Yahya et al., 2015). Los agentes reactivos promueven la formación y ampliación de cavidades y estructuras reticuladas (Danish & Ahmad, 2018). Los agentes químicos generalmente empleados son el H_3PO_4 , ZnCl_2 , KOH , NaOH , H_2SO_4 , CaO y HF .

Carbonización o Pirólisis

Es un método de conversión termoquímica con poca presencia o ausencia de oxígeno, en el que los hidrocarburos complejos se reducen a productos de valor agregado. Pallarés et al. (2018) señalan que la carbonización de un precursor ($300 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$) provoca la ruptura de los enlaces menos estables, liberando la fracción volátil del precursor (gases y alquitranes), obteniendo un residuo carbonoso enriquecido en anillos aromáticos de carbono

(carbón vegetal) con baja capacidad de adsorción, debido a la repolimerización de los alquitranes y su deposición en la superficie del material, llenando los poros formados. De este proceso se obtienen tres productos, un sólido carbonizado (biochar), una fase líquida y una fase gaseosa no condensable como CO, CO₂, CH₄ y H₂ (Alonso et al., 2012; Papari et al., 2015). Sin embargo, el proceso pirolítico se clasifica en cuatro tipos (Tabla 4), considerando la temperatura, tiempo de residencia y velocidad de calentamiento.

Tabla 4. Tipos, condiciones y productos de los tipos de pirólisis.

Tipos de pirólisis	Temperatura (°C)	Tiempo de residencia (s)	Carbonizado (% peso)	Líquido (% peso)	Gas (% peso)
Lenta	300 – 700	Horas o días	35	30	35
Intermedia	~ 500	10 - 20	20	50	30
Rápida	850 – 1250	0.5 – 10	12	75	13
Instantánea	1050 – 1300	< 0.5	20	50	30

Nota: elaborado con base en Jahirul et al. (2012) y Qambrani et al. (2017).

La pirólisis lenta es característica de tiempos más largos de residencia, velocidades lentas de calentamiento, lo que produce composiciones similares de productos, además que se realiza a condiciones de presión atmosférica (Qambrani et al., 2017). Generalmente la pirólisis lenta es la más recurrida en la síntesis de CA por generar una mayor cantidad de material carbonizado. Durante la descomposición térmica, los componentes de la biomasa sufren reacciones como deshidratación, reticulación, repolimerización y despolimerización, fragmentación, reorganización, condensación y carbonización (Lua et al., 2004; Quan et al., 2016; Qambrani et al., 2017). El producto carbonizado (biochar) obtenido de la conversión térmica de la biomasa, a condiciones pobres o nulas de oxígeno, posee un área superficial menos eficiente, en comparación con el CA, aunque en costos de producción, el biochar es más económico que el CA (Masebinu et al., 2019).

Chen et al. (2020) describen y clasifican el proceso de carbonización de la celulosa (Figura 8), respecto a cuatro rangos de temperaturas. La primer etapa (25 – 150°C), se presenta la desorción física de aproximadamente un 12 % de agua absorbida con un cambio de orden de menor grado; segunda etapa (150 – 240 °C), existe una deshidratación de los fragmentos =H y -OH a una escala intramolecular; tercera etapa (240 – 400°C), rompimiento térmico del enlace glicosídico en otros enlaces C-O y algunos C=C, mediante una reacción de radicales

libres, formándose grandes cantidades de alquitrán, H₂O, CO y CO₂; cuarta etapa (>700°C), se obtiene una estructura similar al grafito, con capas desordenadas que tienden a alinearse con el aumento de temperatura.

Modificación de estructuras

El tratamiento térmico tiende a eliminar átomos presentes en la celulosa que no son de carbono y los átomos de carbono presentes, se enriquecen para formar nuevos materiales de carbono. Chen et al. (2020) detallan los mecanismos de transformación en la Figura 9.

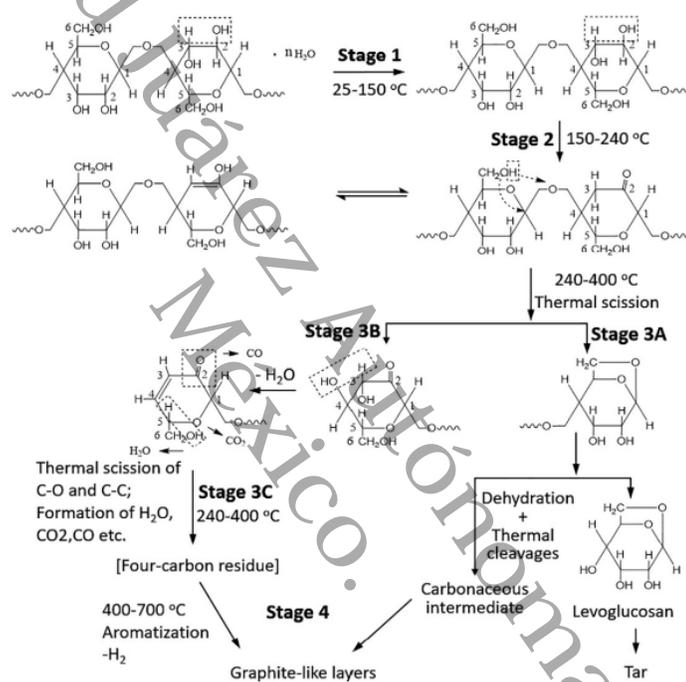


Figura 9. Mecanismo de transformación de la celulosa en la etapa de carbonización (Tomado de Chen et al., 2020).

Chen et al. (2020) describen que, en las primeras dos etapas, se presenta la pérdida de moléculas de agua por el aumento de la temperatura, así como la ruptura de ciertos enlaces hidroxilos, hidrógenos y oxígeno. En la tercer etapa se realiza la formación de levoglucosano (1,6-anhidro-β-D-glucopiranososa) (etapa 3A) y una unidad que contiene cuatro grupos -OH (etapa 3B), ambas reacciones consideradas competitivas. Por lo tanto, la clave para aumentar el rendimiento de carbono de la celulosa es inhibir la formación de levoglucosano (etapa 3A), esto se puede lograr manteniendo temperaturas por debajo de 250°C en las etapas iniciales, porque la extracción de los grupos -CH₂OH comienza a 120°C . Cuando la

temperatura sube hasta aproximadamente 300 °C, la eliminación temprana de los grupos -CH₂OH evita su reacción posterior para formar levoglucosano mediante una reacción de deshidratación.

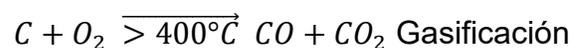
Activación

Las características propias que hacen de gran interés el uso de CA como su porosidad y selectividad dependen del nivel de desorganización de la estructura monocristalina, y ésta depende tanto del precursor como del proceso de síntesis (Cagnon et al., 2003). Por ello, la temperatura, el tiempo y los agentes utilizados en la activación, son primordiales para el desarrollo y ampliación de la microporosidad del CA (Chang et al., 2000). Durante la activación se emplean temperaturas elevadas (600 – 1000 °C) en presencia de un agente activador, en esta etapa se promueven reacciones heterogéneas, la eliminación de depósitos de alquitrán, apertura y formación de nuevos poros (Pallarés et al., 2018). Existe un fuerte debate entre múltiples autores quienes mencionan que a temperaturas más altas aumenta la capacidad de adsorción del CA, debido al aumento de la porosidad (Chang et al., 2000). Otros autores indican que el volumen de poros se logra a combustión baja y el ensanchamiento de poros a mayor tiempo de combustión (Ahmad et al., 2013). Pallarés et al. (2018) señalan que los periodos de activación son más relevantes, puesto que, después de un largo periodo de activación, el ensanchamiento de los poros es mayor, reduciendo severamente la formación de nuevos poros y la profundidad de los existentes. Como consecuencia se desarrollan más meso y macroporos, mientras que el área superficial (BET) y el volumen disminuye con el aumento de tiempo de activación (Zhang et al., 2014). Existen métodos novedosos como los de microondas, con ello se puede generar puntos calientes dentro de las partículas de carbono y dentro de los sólidos a granel, lo cual es prometedor para la obtención de CA a condiciones de 0.91 – 2.45 GHz (Ao et al., 2018).

La activación física (Tabla 5) se realiza principalmente con vapor y con gas inerte, con ello se producen cambios físicos significativos en el área de la superficie, el volumen y las estructuras de los poros, además, afectan sus propiedades químicas superficiales como grupos funcionales de superficie, hidrofobicidad y polaridad (Tan et al., 2017). Ahmad et al. (2013) y Pallarés et al. (2018) coinciden en el empleo de dióxido de carbono para favorecer la formación de microporosidad, incluso desde las primeras etapas de la activación, mientras

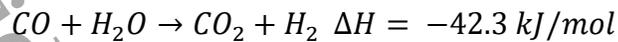
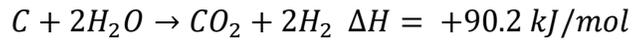
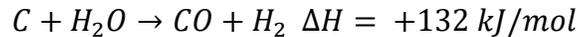
que el vapor de agua favorece el ensanchamiento de la microporosidad, promoviendo la formación de volúmenes de meso y macroporos. El uso del CO₂ y vapor de agua es por su naturaleza endotérmica, facilitando el control del proceso, e inclusive se prefiere el uso del CO₂ por su menor reactividad a alta temperatura (Pallarés et al., 2018). Tanto la temperatura y los tiempos son vitales a la hora de optimizar las funcionalidades del CA, lo cual se debe tener en cuenta, según las necesidades o posibles aplicaciones del CA. Pallarés et al. (2018) concluyeron que el uso de CO₂ incrementó un 43 % la microporosidad, la aplicación de vapor de agua a 800 °C redujo el área superficial BET (-3 %), volumen de microporos (-5.4 %) y un aumento en el volumen total de poros (9.6 %), debido al ensanchamiento de mesoporos, además, el aumento del tiempo de activación de 1 a 2 h condujo a la destrucción de la mayor parte de la microporosidad por agrandamiento y colapso.

Los agentes empleados en los procesos de activación química (Tabla 6) juegan un papel importante, ya que estos son los responsables de erosionar la superficie del material precursor (carbón), promoviendo la formación de la porosidad, además de que algunos agentes logran generar ciertas reacciones que favorece la funcionalidad superficial. Bansal & Goyal (2005) mencionan que la reacción de los CA con oxígeno gaseoso a temperaturas por debajo de 400°C promueve sustancialmente la absorción química de oxígeno y la formación de compuestos de superficie de carbono-oxígeno, mientras que, a temperaturas superiores de 400°C, la descomposición de los compuestos de superficie y la gasificación del carbono son las reacciones predominantes.



El empleo de CO₂ como agente activador tiene la particularidad de promover la formación de microporos estrechos que coinciden con las moléculas de CO₂, por consiguiente, una mayor área superficial (Mohamed et al., 2010; Abd et al., 2020). La formación de microporosidad (0.55 nm) puede favorecer la adsorción de gases a bajas presiones, como el CO₂, sin embargo, los requerimientos energéticos por las rutas de enfriamiento térmico y largo tiempo de tratamiento con altas temperaturas (1273 K), reduce su rendimiento y

regularmente no se ajusta a los requerimientos industriales (20 – 40 % en peso) (Abd et al., 2020).



El H₂ resultante de la división de los enlaces C-H se desorbe en el rango de temperatura de 500 a 1000 °C, sin embargo, del 25 al 30 % de este, permanece unido al interior de los átomos de carbono incluso después de la desgasificación a 1000°C (Bansal & Goyal, 2005). Pallarés et al. (2018) reportan la activación de fibras de celulosa con CO₂ a 700°C y con vapor de agua a 800°C. Sus resultados mostraron que ambos tratamientos maximizaron la porosidad a nivel de química superficial, determinada por FTIR. La activación con CO₂, mostró bandas en la región de 2324-1982 cm⁻¹ atribuidas a C=O estiramiento en aldehídos, cetonas y ésteres; la banda a 1744 cm⁻¹ atribuible a grupos carboxílicos y lactonas; bandas a 1456 y 1377 cm⁻¹ indicativo de grupos fenólicos; una banda a 995 cm⁻¹ correspondiente a C-O estirando vibraciones y bandas en la región de 700-900 cm⁻¹ que representan grupos C-H aromáticos. En la activación con vapor de agua se reportaron bandas similares, pero con mayor intensidad en la región 1500-1300 cm⁻¹ asignada a los grupos fenólicos y en la región 2400-1900 cm⁻¹ atribuida al estiramiento C=O. En ambos tratamientos la ausencia de bandas en el rango 3500-3000 cm⁻¹ correspondientes al estiramiento del grupo hidroxilo (OH) y en las bandas a 2920 y 2850 cm⁻¹ indicativas de los grupos CH alifáticos, se debe a la eliminación de los grupos OH y un aumento en la aromaticidad del CA durante el proceso de activación.

Tabla 5. Resumen de procesos físicos de síntesis utilizados en la obtención de CA con residuos de cultivos.

Residuos de cultivos	Tamaño de partícula (Ø mm)	Carbonización / pirólisis	Activación	Rendimiento (%)	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)	Capacidad de absorción (mg g ⁻¹)	Autor
Activación Física									
Bagazo de Caña de azúcar	-	460 °C / 60 min (vacío 8 kpa)	800°C / 60 min (H ₂ O)	61.7	570 (BET)	0.356	25 – 26.1 (BET)	5.22 g g ⁻¹ (azul de metileno)	Carrier et al. (2012)
Cáscara de arroz	-	Fuego directo (leña)	NaCl (4:1)	34.1	281.7	0.14	-	72.4 (azul de metileno)	Ratan et al. (2018)
Cáscara de Café	-	500 °C / 60 min (N ₂)	800 °C / 30 min (H ₂ O)	-	383	0.176	0.84 (N ₂) 0.47 (CO ₂)	57.14	Hernández et al. (2018)
Cáscara de almendra	1 – 2	600 °C /60 min (N ₂)	850 °C /30 min (H ₂ O)	-	601 (BET)	0.341 (BET)	-	0.399 (CO ₂)	González et al. (2009)
Cáscara de cacao	-	500 °C / 40 min (N ₂)	800 °C / 30 min (H ₂ O)	-	642	-	-	-	Pereira et al. (2014)
Cáscara de cacao	Pellets (10 x 1 mm Ø)	800 °C / 60 min (N ₂)	850 °C / 5 – 80 min (CO ₂)	73.5	558.3 (BET)	0.166	2.3	-	Ahmad et al. (2013)
Cáscara de coco	-	400 – 800 °C / 60 min (N ₂)	700 °C / 60 min (H ₂ O)	18.90	21.40	0.36	0.65	-	Cagnon et al. (2003)
Cascará de coco	1 – 2	850 °C / 60 min (N ₂)	850 °C / 5 – 80 min (CO ₂)	-	183	-	-	120	Daud (2004)
Cáscara de naranja	0.4	400 – 600 °C (H ₃ PO ₄ – HCl) / 60 – 180 min (N ₂)	-	29.62 – 49.09	0.103 – 62.919	-	-	2 342.91	Tovar et al. (2019)
Cáscara de nuez	1 – 2	600 °C /60 min (N ₂)	850 °C /30 min (H ₂ O)	-	42 (BET)	0.071 (BET)	-	0.458 (CO ₂)	González et al. (2009)
Cáscara Bagazo Racimos	3 - 5	700 °C / (Ar)	700 °C / 60 min (N ₂)	-	700	0.862	3.28	-	Tobi et al. (2019)

de palma de aceite				-	592	0.657	2.99	-	
				-	823	0.985	4.20	-	
Cáscara de palma de aceite	0.5 – 1.18	700 °C / 120 min (N ₂)	800 °C (N ₂ - CO ₂)	-	167.08 (BET)	0.089	21.47	0.60 – 6.30 (mmol g ⁻¹ CO ₂)	Nasri et al. (2014)
Cáscara de pistache	-	500 °C / 60 min (N ₂)	900 °C / 300 min (CO ₂)	57.5	708.6	0.359	2.02	-	Okutucu et al. (2011)
Concha de maní	0.833 – 1.65	-	650 °C / 120 min	37.2	965.67 (BET)	0.204	-	-	Garg et al. (2019)
Mazorca de maíz	-	450 °C / (KOH)	800 °C / 180 min (Ar)	-	1618	0.8117	0.9404	164.5 (H ₂ S); 190.68 (NH ₃); 323.56 (TMA)	Berhe et al. (2019)
Paja de cebada	0.045 – 0.5	500 – 600 °C / 60 – 120 min (N ₂)	600 – 900 °C / 60 – 120 min (N ₂ y CO ₂)	2.21 – 36.56	160 – 788 (BET)	0.0849 – 0.3495	1.773 – 2.235	-	Pallarés et al. (2018)
Raquis de plátano	-	-	761 °C / 87 min	27.9	-	-	-	1101 (número de iodo)	Ghani et al. (2017a)
Semilla de olivo	1 - 2	600 °C / 60 min (N ₂)	850 °C / 30 min (H ₂ O)	-	53 (BET)	0.028 (BET)	-	0.399 (CO ₂)	González et al. (2009)
Tallos de yuca	1 -2 cm	300 °C / 30 min	900 °C / 150 min	4.7	674.40	0.2966	1.879	-	Sulaiman et al. (2018)
Tallo de loto	-	450 °C / 120 min (N ₂)	800 °C / 60 min (N ₂ 80 ml min ⁻¹)	45	2893	1.59	2 - 5	385 – 6.17 mmol g ⁻¹ (25 – 0 °C)	Wu et al. (2018)

Tabla 6. Resumen de procesos químicos de síntesis utilizados en la obtención de CA con residuos de cultivos.

Residuos de cultivos	Tamaño de partícula (Ø mm)	Carbonización / pirólisis	Activación	Rendimiento (%)	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)	Capacidad de absorción (mg g ⁻¹)	Autor
Activación Química									
Bambú	1 – 2	700 °C / 60 min (N ₂)	850 °C / 120 min (CO ₂ /KOH)	-	1896 (BET)	1.109 (BET)	2.34 (BET)	454.20 (azul de metileno)	Hameed et al., 2007)
Cáscaras de manzana	-	-	619 °C / 56 min (H ₃ PO ₄)	-	-	-	-	36.01	Enniya et al. (2018)
Cáscara de arroz	-	900 °C / 60 min (N ₂)	K ₂ CO ₃	-	1097	0.34 – 0.49	-	3.1 – 7.6 (CO ₂)	Li & Xiao (2019)
Cáscara de cebada	0.6 - 1	300 – 700 °C / 20 – 180 min (ZnCl ₂)	436 °C / 20 min	48.48	811.44 (BET)	-	-	901.86 (número de iodo)	Loredo et al. (2013)
Cáscara de Plátano	1	500 °C / 60 min (N ₂)	500 °C / 30 min (KOH - N ₂)	-	63.5 (BET)	0.014	11.1	-	Van Thuan et al. (2017)
Cáscara de Yaca	-	400 °C / 60 min	700 °C / 60 min (KOH-N ₂)	-	1955	1.35	3.05	-	Elisadiki et al. (2019)
<i>Jatropha curcas</i>	500 µm	400 °C / 60 min (N ₂)	800 °C / 120 min (NaOH - N ₂)	-	1758 (BET)	0.9238	23.39	-	Hsu et al. (2014)
Paja de trigo	0.18 – 0.3	140 °C / 60 min (H ₃ PO ₄)	450 – 550 °C / 60 min (N ₂)	47.51	522.89	0.3849	3.48	-	Jiang et al. (2019)
Paja de sorgo	0.18 – 0.3	140 °C / 60 min (H ₃ PO ₄)	450 – 550 °C / 60 min (N ₂)	39.88	487.58	0.3315	2.88	-	Jiang et al. (2019)
Residuos Tabaco	20 – 60 (malla)	70 °C / 420 h (ZnCl ₂)	621 °C / 60 – 73 min (N ₂)	-	1736.90	-	-	576.7 (H ₂ O)	Yu et al. (2019)
Residuos de tomate	Malla 100	Temp. Ambiente / 24 h (NaOH)	-	-	11.13	0.0081	1.49	152 (Pb II)	Heraldly et al. (2018)

Residuos de jugo de manzana	Malla 100	Temp. Ambiente / 24 h (NaOH)	-	-	45	0.0044	1.98	108 (Pb II)	Heraldry et al. (2018)
Semilla de durazno	2	80 °C / 120 min (ZnCl ₂ /FeCl ₃)	550 °C / 180 min (N ₂)	-	760 – 1020 (BET)	0.35 – 0.45	-	-	Arroyo et al. (2018)
Semillas de guayaba	425 – 590 μm	500 °C / 120 min (N ₂) 130 °C / 240 min (NaOH)	750 °C / 90 min (N ₂)	-	2573.6 (BET)	1.260	1.96	570.4	Pezoti et al. (2016)
Semilla de ciruela	-	180 °C / 45 min (H ₃ PO ₄)	500 °C / 120 min	76.5	829 (BET)	0.418	1.008	172.43	Pap et al. (2017)
Semilla de ciruela	1	70 °C / 60 min (H ₃ PO ₄ / CaCO ₃ huevo)	800 °C 240 min	-	329	0.155	-	0.01 – 0.25	Treviño et al. (2013)
Semillas de uva	-	800 °C / 60 min (K ₂ CO ₃ – KOH) (N ₂)	-	-	1222 – 1238 (BET)	0.47	-	-	Okman et al. (2014)
Tallos y hojas de yuca	2	600 °C / 180 min (N ₂)	120 – 180 min (H ₃ PO ₄)	-	812 (BET)	0.498	-	1.568	Pongener et al. (2018)

Técnicas de caracterización de CA

Es importante caracterizar los cambios superficiales: orográficos/topográficos, morfológicos y en la formación de compuestos nuevos que modifiquen las capacidades de adsorción y selectividad del CA. Las técnicas generalmente empleadas se pueden clasificar con base en las características físicas y químicas que puedan analizar. Las características físicas, consideran la estructura y morfología, así como el área superficial, tamaño y volumen de los poros. A continuación, se describen las principales técnicas empleadas en la caracterización de CA.

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La MEB permite caracterizar las superficies de diversos materiales, conociendo la morfología y estructura de los poros (Figura 4). Esta técnica obtiene imágenes escaneando con un haz de electrones muy estrecho, a través de una muestra, midiendo los electrones dispersos y con ellos mapear en el espacio logrando aumentos de 10 – 50 kX, y con resoluciones de 50 – 100 nm (Baldelli et al., 2020). Según su fuente de electrones la MEB se puede clasificar en emisión térmica y de campo, y según las condiciones de la cámara, a un alto vacío o presiones ambientales. Cuando se tienen materiales con alta capacidad de absorción de electrones, es necesario recubrir las muestras con películas delgadas de metales como el platino u oro, logrando resoluciones de hasta 5 nm (Mopoung & Nogklai, 2008).

Microscopia de fuerza atómica (AFM)

La técnica se basa en la interpretación gráfica de las fuerzas interatómicas (magnéticas y electroestáticas), en un plano o superficie. Las imágenes de fase AFM en modo tapping representan mapas de la energía disipada por la interacción de la punta con la superficie de la muestra [28,41]. En el modo de tapping, son regímenes de interacción punta-muestra: contacto intermitente y sin contacto. Aquellas regiones de la muestra que disipan más energía muestran valores de fase más bajos en contacto intermitente y valores de fase más altos en ausencia de contacto que las áreas menos disipativas (Paredes et al., 2005).

Hansm (1990) señalan que es un método que permite obtener imágenes topográficas de objetos a mayor escala, además de lograr mediciones cuantitativas tridimensionales con

mayor resolución, mediante el uso de software o aplicaciones particulares. La amplitud lateral puede llegar al orden de las 100 micras, mientras que los espesores pueden llegar a 1 micra. Dicha geometría proporciona constantes de 0.1 – 1 N/m y frecuencias de resonancia de 10 a 100 kHz. Los esquemas de detección óptica se dividen en dos tipos básicos: interferometría y deflexión del haz. Ambos métodos son capaces de medir deflexiones en voladizo del orden de 0.1 A con un ancho de banda de detección de 10 kHz.

Capacidad de adsorción

Índice de iodo/azul de metileno

La capacidad de adsorción de CA puede determinarse por técnicas como el método del número de iodo y/o el método de azul de metileno, ambas técnicas determinan el nivel de activación relativo de los carbonos, con base en la cantidad de solución absorbida en miligramos por gramo de CA, medido por titulación (ASTM, 2006; Ratan et al., 2018). En algunos casos, el uso complementario de técnicas como rayos UV en la determinación de absorbancia, permite lecturas más precisas de absorción respecto a la diferencia de concentraciones en las soluciones. Ambas técnicas sirven para evaluar o determinar la capacidad de adsorción de compuestos o sustancias objetivo en CA, mediante el uso de gráficas de isothermas de adsorción como la Freundlich. Cabe señalar que estas técnicas se consideran funcionales cuando el empleo del CA es en medios acuosos como agua o aguas residuales. Las ecuaciones 1 y 2 son las generalmente empleadas para condiciones acuosas.

$$X = C_0V - CV \quad (\text{Ec. 1})$$

$$\frac{X}{M}(q_e) = \frac{(C_0V - CV)}{M} \quad (\text{Ec. 2})$$

C₀: Concentración de los constituyentes antes del tratamiento (mg L⁻¹)

C: Concentración de constituyentes después del tratamiento con CA

V: Volumen de la muestra (L)

X: Cantidad del constituyente adsorbido (mg)

M: Masa de CA (g)

Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción son técnicas empleadas para representar la interacción entre el adsorbato y el adsorbente, la distribución del adsorbato entre la fase líquida y la fase sólida en equilibrio. Las isotermas más comúnmente empleadas son Langmuir y Freundlich. La

isoterma de Langmuir (Ec. 3) se basa en la afinidad de los sitios de unión, relacionando el límite de saturación con el momento en que los centros activos están ocupados (monocapa); mientras que Freundlich (Ec. 4) presenta un modelo empírico que describe una adsorción no ideal y multicapa en la superficie heterogénea del adsorbente (Kumar et al., 2018).

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (\text{Ec. 3})$$

K_f : Constante de máxima adsorción ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$)

C_e : Concentración de equilibrio (mg L^{-1})

n : Intensidad de adsorción (factor de heterogeneidad)

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b} C_e + \frac{1}{kb} \quad (\text{Ec. 4})$$

b : Capacidad de adsorción máxima (mg g^{-1})

K_b : Fuerza de adsorción (L mg^{-1})

Brunauer-Emmet-Teller (BET)

La técnica que se considera indispensable para la caracterización superficial y de capacidad de adsorción en CA y otros adsorbentes, es el BET. El acrónimo describe a los autores Brunauer-Emmet-Teller (BET), este método considera la adsorción en forma multicapa, bajo dos principios, el primero en que las superficies son homogéneas energéticamente, por lo que no existe variación de energía en la adsorción de una misma capa, y el segundo, en que las velocidades de adsorción/desorción son similares, siendo un modelo de equilibrio cinético (García, 2014). La teoría BET parte de inferir que solo la primer capa adsorbida es fuertemente atraída por la superficie, la segunda capa, es adsorbida esencialmente por la primer capa, y finalmente, la adsorción se propaga para dar como resultado una adsorción multicapa, aunque no es necesario que una capa esté completamente formada antes del inicio de las capas posteriores y las fuerzas de Van Der Waals serían las responsables de la adsorción (Cecen & Özgür, 2012). La técnica empleada en los analizadores generalmente inicia con una desgasificación a 25°C, durante tiempos de 12 a 24 h, posteriormente, se realiza una saturación del material con gas nitrógeno (N_2), como sorbente a temperaturas de 77 K y presiones desaturación de <660 mm Hg (Campbell et al., 2012). Invariablemente la técnica de BET ha sido la mayormente empleada, en la caracterización de las capacidades de adsorción.

El BET aplica la isoterma de Langmuir de manera uniforme en cada una de las etapas de

adsorción (Cecen & Özgür, 2012), por lo tanto, su ecuación describe el curso completo de la isoterma, incluidas las áreas de adsorción monomolecular, adsorción polimolecular y condensación capilar (Ec. 5).

$$q = \frac{BS_e q_{max}}{(S_s - S_e)[1 + (B-1)(S_e/S_s)]} \quad (\text{Ec. 5})$$

q: Capacidad de adsorción (mg/g)

B: Constante expresando la interacción de energía con la superficie.

q_{max}: Solute adsorbido por unidad de masa de adsorbente formando una monocapa completa en la superficie (Ms/Mc)

S_s: Coeficiente de saturación del soluto (Ms/L3)

S_e: concentración de adsorbato en equilibrio (Ms/L3)

Difracción de Rayos-X (DRX)

El método DRX se basan en la capacidad de los materiales (cristalográficos) para difractar los rayos-X, generando patrones de difracción (picos) atribuibles a varias características micro y macroestructurales de una muestra, permitiendo un estudio preciso de la estructura de las fases cristalinas (Epp, 2016). La técnica se basa en la difracción de ondas electromagnéticas de alta energía (10⁻³ a 10¹ nm longitud de onda) e intensidades de alta energía (≥500 keV), por planos atómicos periódicos y la detección angular o resulta en energía de la señal difractada, respecto a la simetría del cristal o muestra, se producirán diferentes extinciones de interferencias, lo que dará lugar a diferentes patrones de difracción. La posición y amplitud de los picos puede ayudar a identificar características como, el parámetro de red, grupo espacial, composición química, la estructura cristalina, entre otras. La capacidad de la técnica para determinar las características micro y macroestructurales, así como de análisis de fase cualitativos y cuantitativos, depende del nivel de cristalinidad que se presente en el material de estudio o muestra.

Tongpoothorn et al. (2011) realizaron análisis de DRX en CA obtenido de cáscaras de *Jatrofa curcas*. Exhiben picos anchos y ausencia de un pico agudo, revelando una estructura predominantemente amorfa. Además, mencionan que, la ocurrencia de picos anchos alrededor de 26° y 43° muestra signos de formación de una estructura carbonosa cristalina, equivalente a una alineación de las capas del grafeno. Keiluweit et al. (2010) clasificó los cambios estructurales en celulosa (césped) y lignina (madera), en la síntesis de CA a diferentes temperaturas. Mediante análisis de DRX se comprobó que de 100 – 300°C se

presenta una pérdida progresiva de intensidades, debido a una disminución gradual de la cristalinidad de la celulosa; finalmente, la dispersión de rayos X a temperaturas de 410- 450 °C, indica una fase carbonosa amorfa.

Espectroscopía de Rayos-X (ERX)

Técnica empleada en la cuantificación y caracterización de la composición elemental, estado químico y de oxidación de los elementos, y radicales presentes en la superficie o estructura materiales (Figura 4), también llamada espectroscopia electrónica para análisis químico (Shafeeyan et al., 2010; Starr et al., 2013; Fadley, 2005; Susi et al., 2015). El principio de la técnica es someter el material de estudio a la radiación de rayos-X, y medir los electrones liberados del material, analizando desde la parte superior (0 nm) hasta la inferior (10 nm) y sus energías cinéticas (Abdulrasheed et al., 2018). Susi et al. (2015) describen el fenómeno en tres etapas: (1) la absorción de fotones de rayos X con sus energías transferidas a un electrón de núcleo, (2) las especies atómicas seleccionadas se excitan y emiten fotoelectrones que crean un núcleo vacío como un resultado, y (3) los fotoelectrones emitidos se transportan a la superficie del material antes de escapar a un vacío donde el contenido de energía se mide con la ayuda de un analizador de electrones. Existen algunas variantes como la espectroscopia de fotoelectrones de rayos-X (EFRX) y análisis de estructuras cercanas al borde de absorción de rayos-X (ECBARX), que han contribuido a mejorar la calidad de los análisis.

Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica consiste en pasar un haz de luz en muchas frecuencias a una muestra, registrando la capacidad de absorber o transmitir la luz infrarroja, por lo cual los espectros obtenidos son gráficamente representados por la densidad infrarroja, sea por transmitancia o absorbancia (cm^{-1}), contra el número de onda (Boehm, 2002; Kim et al., 2005). Esta técnica se caracteriza por una alta sensibilidad, buena relación señal-ruido, producción del espectro con alta calidad, enfoque no destructivo, detección de especies en bajas concentraciones y análisis de múltiples especies gaseosas de forma simultánea, pero solo adecuada para compuestos con un momento dipolar, los compuestos que no son dipolos no absorben los rayos infrarrojos y no se pueden caracterizar por FTIR (Smith, 2011; Baker et al., 2014). El espectro de rayos infrarrojos (IR) se ubican en la región media de 2.5 – 15 μm , y con una

longitud de onda de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$; por lo tanto, la aparición de bandas en esta región es atribuible a ciertos compuestos o grupos funcionales, como por ejemplo, los enlaces simples (O-H, C-H y N-H), los cuales son detectables en longitudes de onda alta ($4000 - 2500 \text{ cm}^{-1}$), mientras que estructuras dobles y triples, son detectados en regiones medias de longitud de onda, $2500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ y $2000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente. En la evaluación cuantitativa y la interpretación de los espectros infrarrojos producidos pueden llegar a presentarse errores, debido a que las bandas de absorción no siempre representan un grupo funcional específico, sino que se forman como resultado de la superposición entre varias bandas que representan otros grupos diferentes, sin embargo, la obtención de espectros infrarrojos a partir de CA a menudo es un desafío debido a la dispersión de luz irregular causada por el gran tamaño de partículas de los adsorbentes, la transmisión deficiente y los problemas asociados con la preparación de la muestra (Fuente et al., 2003; Abdulrasheed et al., 2018).

Titulación Boehm

La titulación Boehm es una técnica de caracterización húmeda que involucra un método de titulación ácido-base desarrollado originalmente para identificar y cuantificar los grupos funcionales de oxígeno (ácidos) de la superficie de CA, modificado y carbonizado, en función de sus diferencias en la fuerza ácida conocida como la constante de acidez K_a (Barkauskas & Dervinyte, 2004; Dąbrowski et al., 2005). El principio básico de su aplicación es que los ácidos fuertes potencialmente reaccionan con todas las formas de bases, mientras que los ácidos débiles donarán protones solo a las bases conjugadas de ácidos que tienen valores más altos de pK_a , por lo tanto, los grupos funcionales con diferente fuerza de acidez se pueden valorar contra las bases adecuadas de diferente fuerza (Abdulrasheed et al., 2018). La técnica clasifica grupos ácidos según tres rangos de fuerza pK_a de 5.0–6.4, 6.4–10.3 y 10.3–13.0, siendo los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos, respectivamente, los grupos que pertenecen a estos rangos, por lo que en la titulación de CA con tres bases diferentes (NaOH, Na_2CO_3 y NaHCO_3), cada grupo funcional reaccionará con la base que tiene un ácido conjugado con pK_a mayor (Fidel et al., 2013; Singh et al., 2017). Se asumió así que, durante la titulación, el NaOH reacciona fácilmente con los grupos funcionales carboxílico, fenólico y lactónico; El Na_2CO_3 reacciona con grupos carboxílicos y lactónicos y el NaHCO_3 reacciona solo con grupos carboxílicos (Salame & Bandosz, 2001; Figueiredo & Pereira, 2010; Goertzen et al., 2010; Fidel et al., 2013; Tsechansky & Graber, 2014; Abdulrasheed et al., 2018). Los

grupos funcionales básicos se identifican y cuantifican por reacción con ácido clorhídrico, que se evalúa por la cantidad de HCl consumido en la valoración frente a la muestra de carbón activado (Zhang et al., 2010; Figueiredo & Pereira, 2010; Kalijadis et al., 2011).

Requerimientos de calidad en el biogás

El biogás es la mezcla de gases producto de la descomposición bioquímica de la materia orgánica degradable, bajo condiciones anaerobias. El biogás como producto combustible, tiene un potencial importante para su uso directo o en sustitución de otros combustibles convencionales, pero con la capacidad de considerarse una fuente renovable de energía, por el aprovechamiento de materiales orgánicos, preferentemente residuales. Dinamarca, por ejemplo, tenía el objetivo de producir 11 PJ de energía para el 2020, aprovechando el 50 % del estiércol generado en el país, con ello contribuirían con el 10 % del consumo de energía nacional (Jensen & Skovsgaard, 2017). Sin embargo, el aprovechamiento del biogás debe hacerse posterior a un proceso de limpieza, con la eliminación de gases e impurezas ácidas, como el H₂S que provoca corrosión química, el contenido de agua que provoca pérdida calorífica y daña los sistemas de compresión de gas, y finalmente se debe dar un proceso de enriquecimiento basándose en la separación de CO₂, incrementando la cantidad de metano (Sørensen et al., 1999; Yousef et al., 2016a). En la Tabla 7, se muestran las características que debe tener el biogás, para diferentes aplicaciones.

Tabla 7. Características de calidad en el uso de biogás.

Usos	H ₂ S	CO ₂	H ₂ O
Calderas	< 1000 ppm	No	No
Estufas	Sí	No	No
Motores estacionarios	< 250 ppm	No	No
Combustible vehicular	Sí	Recomendado	Sí
Red de gas natural	Sí	Sí	Sí

Nota: elaborado con base en Kadam & Panwar (2017).

Es por ello, la necesidad de emplear métodos de limpieza y enriquecimiento para convertir el biogás, en biometano. Además, existen diversos problemas que acarrea la presencia de ciertos compuestos en el biogás (Tabla 8).

Tabla 8. Principales problemáticas y orígenes de compuestos en el biogás.

Gases contaminantes	Posibles Impactos	Origen
CO ₂	Poder calorífico bajo	Carbohidratos
O ₂	Explosivo con alta concentración de O ₂ en biogás.	Aire
H ₂ S	Corrosivo para reactores e instrumentos de acero; tóxico a 450 ppm; Formación de SO ₂ y H ₂ SO ₄ .	Proteínas y otros compuestos que contienen azufre, como el estiércol NH ₃
NH ₃	Tóxico para las bacterias anaeróbicas; corrosivo en el agua; Formación de óxido nítrico al quemarse.	Proteínas, como los desechos de alimentos.
Siloxanos	Formación de SiO ₂ y cuarzo microcristalino; deposición en las superficies del motor	Productos de higiene personal, cosméticos, detergentes, productos farmacéuticos y lubricantes.
Halógenos	Tóxico y forma dioxinas y furanos polihalogenados; corrosivo para motores de combustión	Hidrocarburos halogenados, como refrigerantes desechados, espumas plásticas, aerosoles y pinturas
Agua	Corrosión; taponamiento en tuberías; Absorción / acumulación de otros contaminantes. Obstrucción.	Hidrocarburos y proteínas.

Nota: elaborado con base en Yang et al. (2014)

Kadam & Panwar (2017) mencionan que el biogás contiene de 40 a 75 % de CH₄ y de 25 – 55 % de CO₂ mientras que el gas natural posee de 87 a 97 % de CH₄ y de 0.1 a 1 % de CO₂. Cuando el biogás alcanza valores >90 % de CH₄ se puede equiparar con el gas natural, con la gran ventaja de obtenerse de fuentes renovables y contribuir a la reducción de GEI, por considerar al biometano como un factor de emisión negativo. En la Tabla 9, se muestra los requerimientos que el biogás debe tener para ser considerado como biometano.

Tabla 9. Características del biometano.

Características	Requerimiento	Unidad
CH ₄	90	%
Humedad	16	mg m ⁻³
H ₂ S	30.3	mg m ⁻³
CO ₂ +N ₂ +O ₂	10	%
CO ₂	4	%
O ₂	0.5	%

Nota: elaborado con base en Kadam & Panwar (2017).

Tecnologías para el enriquecimiento del biogás

Existe una amplia gama de procesos específicos y muy utilizados en el enriquecimiento de biogás. A continuación, se muestran los más relevantes, a escala industrial.

Absorción

La absorción es un fenómeno químico o físico en el que los componentes de la fase gaseosa se difunden en un líquido, la capacidad de solubilización de los gases contenidos en el biogás es diversa, así como la capacidad de algunas sustancias o variables de proceso.

Absorción con aminas

Las aminas son compuestos nitrogenados, principalmente derivados del amoníaco, que en su estructura molecular posee uno o más grupos alquilo ($-\text{CH}_3$), con base en esto, se clasifican en primarias (un alquilo), secundarias (dos alquilos) o terciarias. El proceso utiliza soluciones acuosas de diversas alquilaminas, como la dietanolamina (DEA), la monoetanolamina (MEA), la metildietanolamina (MDEA), la diisopropanolamina (DIPA) y el aminoetoxietanol (DGA), siendo las más utilizadas DEA, MEA y MDEA, en la remoción de H_2S y CO_2 en corrientes gaseosas. Las alquilaminas, las más usadas en la captura de CO_2 , regularmente en procesos petroquímicos y de procesamiento de gas natural, mediante columnas de absorción, donde ingresa el biogás crudo, en donde se eliminan las impurezas ácidas; posteriormente se manda a un lavador con agua, donde se eliminan las trazas de amina y finalmente; la columna de desorción, donde las aminas son regeneradas (Kadam & Panwar, 2017). Yu et al. (2012) mencionan que el rendimiento de aminas terciarias es superior a las demás, con capacidades de carga de $0.5 - 1.0 \text{ mol de CO}_2 \text{ mol}^{-1}$ de amina. Sin embargo, esta técnica requiere un alto consumo de energía para la regeneración y el bombeo, además, presenta serios inconvenientes debido a la corrosión (Díez et al., 2015). Sin embargo, existe la desventajas de generación de residuos, por los insumos químicos agostados, los cuales requieren de un tratamiento y disposición final.

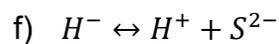
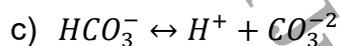
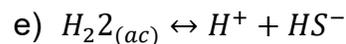
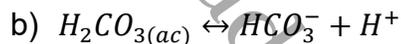
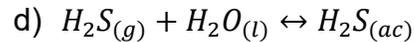
Absorción con soluciones alcalinas

Este proceso es de los más comunes, ya que permite la remoción de gases como el CO_2 y H_2S . Las sustancias alcalinas más utilizadas son KOH , NaOH y CaO , por su bajo costo de adquisición. Sin embargo, debido a que se generan enlaces muy fuertes entre el absorbato y absorbente, los procesos de regeneración del absorbente suelen requerir altas cantidades de energía, como en la desorción de CO_2 , la cual debe hacerse al vacío y con temperaturas

por debajo de 80 °C (Budzianowski, 2016). Mamun et al. (2016) reportan la reducción de 34 a 8 % de CO₂ en corrientes de biogás, utilizando 5 g CaO L⁻¹ durante 16 h de operación y con ello un aumento de 62 a 88 % de CH₄, en flujos de 0.0025 m³ h⁻¹.

Lavado con agua a presión

Esta tecnología se basa en la capacidad de difusión tanto del CO₂ como del H₂S, como se muestra en las siguientes ecuaciones:



Esta propiedad de los gases, basada en las leyes de Henry permite una remoción simultánea de estos gases. El biogás crudo ingresa por la parte inferior de una torre empacada a una presión de entre 9 y 12 bares, disolviéndose el CO₂ y el H₂S en la solución, saliendo por la parte posterior el biogás enriquecido y por la parte inferior los gases absorbidos (Kadam & Panwar, 2017). Läntelä et al. (2012) diseñaron un sistema a escala piloto considerando variables operativas como presiones entre 20 - 25 bares, temperaturas de 10 - 25 °C, velocidades de flujo de agua de entre 5.5 - 11 L min⁻¹ y valores de pH de la solución de 4.4 - 4.9, haciendo la reducción de 99.10 % de siloxanos y 99.90 % de compuestos halogenados, en biogás proveniente de un relleno sanitario.

Adsorción

Estos procesos se basan en la capacidad de adhesión o selectividad de algún compuesto sobre la superficie de un material sólido poroso (micro, meso, macro) de gran área superficial. Existen dos mecanismos de adsorción, la fisisorción y quimisorción. Sahota et al. (2018) mencionan que, en la fisisorción, existen fuerzas débiles de Van Der Waals entre el adsorbato y el adsorbente, dependiendo de la presión, ya que al disminuir o aumentar la presión, el proceso puede revertirse fácilmente; en la quimisorción, existen fuertes enlaces químicos conocidos como adsorción de Langmuir, entre el adsorbato y el adsorbente y, no se pueden revertir fácilmente. La quimisorción se limita a una monocapa, mientras que la fisisorción puede ser multicapa (Singh et al., 2017). Sahota et al. (2018) mencionan que los materiales adsorbentes más utilizados en el enriquecimiento de biogás son zeolita (13, 5A), carbón

activado, tamices moleculares de carbono, silicatos y silicoaluminofosfatos. Yang et al. (2014) mencionan que los materiales adsorbentes deben tener un tamaño de poro específico, lo que permite la adsorción selectiva de moléculas pequeñas, considerando que el tamaño molecular de CH₄, CO₂, O₂ y N₂ es 0.4, 0.28, 0.28 y 0.3 nm, respectivamente, en condiciones estándar, un adsorbente con un tamaño de poro de 0.37 nm puede capturar CO₂, O₂ y N₂, pero no CH₄, limpiando así el biogás.

Adsorción por oscilación de presión

Este proceso utiliza las diferencias del adsorbente en las tasas de adsorción para capturar los gases preferidos (p. ej., CO₂, O₂ y N₂) a una presión alta, y luego libera los adsorbatos a una presión baja para regenerar el adsorbente para un posterior ciclo de adsorción (Siriwardane et al., 2003). Los adsorbentes de uso común son zeolita, tamiz molecular de carbono, gel de sílice y carbón activado, debido a su bajo costo, gran área específica y volumen de poros, y excelente estabilidad térmica (Kadam & Panwar, 2017). El proceso de adsorción y desorción se ingresa en columnas de adsorción presurizado entre 700 y 800 kPa, se adsorben CO₂ y otros gases de tamaño pequeño, posteriormente la presión se reduce cerca de 100 kPa, en este paso quedan impurezas con metano que puede ser reciclado en la desorción; posteriormente las presiones se reducen cerca del vacío 0 kPa, donde se reducen las impurezas, y se regeneran los adsorbentes (Yang et al., 2014). Alonso-Vicario et al. (2010) reportan una alta capacidad de adsorción de 173.9 mg de CO₂ g⁻¹ de clinoptilolita (zeolita) en el mejoramiento de la relación CH₄/CO₂ en el biogás. Yang et al. (2014) mencionan que el principal problema del proceso es la toxicidad y sobrecarga de los adsorbentes, puesto que los gases pegajosos como el H₂S y el NH₃, pueden adherirse irreversiblemente al adsorbente y reducir su área de superficie disponible para la adsorción, mientras que el agua compite con otros adsorbatos por los puntos de adsorción.

Separación por membranas

Esta tecnología se basa en la permeabilidad de un flujo, a través de un material sólido de diversos materiales poliméricos. El método funciona según el principio de la diferencia de presión entre los gases, el tipo de material de la membrana, el gradiente de concentración, permeabilidad intrínseca y difusividad de la masa (Kadam & Panwar, 2017). Basu et al. (2010) reportan el uso de materiales poliméricos orgánicos y sintéticos, en el enriquecimiento de biogás, siendo las membranas basadas en poliimida y acetato de celulosa las más

comerciales y adecuadas para la mejora y limpieza del biogás. Kadam & Panwar (2017) mencionan que en la separación de CO₂ de CH₄, se debe manejar un diámetro de poro de 0.2 μm.

Los procesos de separación de membrana se dividen en alta y baja presión, de hasta 20 bares y presión cercana a la atmosférica, respectivamente. De la presión de uso, depende la cantidad de módulos necesarios, que van desde etapas únicas, por capilaridad, hasta 4 y 6 etapas. La principal ventaja de esta tecnología es el uso de equipos de procesamiento compactos, requiere poco mantenimiento y energía, sin embargo, la saturación de membranas requiere de la sustitución por una nueva, lo que representa un alto costo en la adquisición (Kadam & Panwar, 2017).

Proceso criogénico

Esta tecnología se basa en el aprovechamiento de los diferentes puntos de ebullición de los gases contenidos en el biogás, ya que, al enfriarse progresivamente bajo presión (40 bares), se logran separar de manera específica, para el caso del CO₂ a -78.5 °C y para el CH₄ a -161 °C, al alcanzar los -100 °C el CO₂ se condensa y se puede separar en fracción líquida y sólida, mientras que el metano se acumula en fase gaseosa (Biernat & Samson-bręk, 2011; Yang et al., 2014). Esta técnica se utiliza para la producción de biogás o biometano licuado, obteniendo como un subproducto valioso es CO₂ líquido (Patterson et al., 2011). Tuinier & van Sint Annaland (2012) mencionan que el proceso criogénico requiere un aporte energético de 2.9 MJ kg⁻¹ CH₄, 22 % menos que el proceso de absorción por oscilación de presión, el cual requiere 3.7 MJ kg⁻¹ CH₄.

Comparación de tecnologías

En la Tabla 10 se muestran una comparación de ventajas y desventajas de las principales tecnologías mayormente empleadas en la limpieza y enriquecimiento de biogás.

Tabla 10. Comparación de tecnologías de limpieza y enriquecimiento de biogás.

Métodos	Ventajas	Desventajas
Lavado de agua a presión	Elimina CO ₂ , NH ₃ y polvo; alta pureza de CH ₄ ; baja pérdida de CH ₄ ; no necesita ningún equipo químico especial	Alta demanda de agua, la eficiencia de remoción de H ₂ S puede ser inferior

Adsorción por oscilación de presión	Elimina CO ₂ , N ₂ y O ₂ ; baja demanda de potencia; bajo nivel de emisiones	El H ₂ S y la eliminación de agua son necesarios antes de la adsorción; necesita regenerar periódicamente adsorbente
Absorción de aminas	Muy baja pérdida de metano; Produce CO ₂ de alta calidad, y casi eliminación completa de H ₂ S	Altas demandas energéticas; las aminas son caras; corrosión en alto temperaturas produce desechos químicos
Separación por membranas	Peso compacto y liviano; fácil operación y mantenimiento; bajo requerimientos energéticos	Relativamente baja pureza de CH ₄ y alta tasa de pérdida; la membrana puede ser costosa
Proceso criogénico	Produce CO ₂ como subproducto	Altas demandas energéticas; alto costo de capital
Biofiltración	Elimina NH ₃ , H ₂ S, y partículas; bajo costo	No elimina el CO ₂ , puede generar N ₂ O.

Nota: elaborado con base en Yang et al. (2014).

Existe una amplia gama de procesos de enriquecimiento de biogás, como se muestra en la Tabla 11.

Tabla 11. Comparación operativa de diferentes técnicas de enriquecimiento de biogás.

Variables	Separación por membrana	Lavado físico (solventes orgánicos)	Absorción química	Criogenia	Lavado con agua (scrubbing)	Adsorción por oscilación de presión	Adsorción física (CA)
Consumo de energía (kWh m ⁻³)	0.18 – 0.20	0.20 – 0.30	0.05 – 0.15	0.76	0.25 – 0.30	0.23 – 0.30	0.11
Demanda de calor (°C)	-	55 – 80	100 – 180	-196	-	-	20
Perdida de CH ₄ (%)	< 0.6	2 - 4	< 0.1	2	< 2	< 4	-
Pre-purificación	Sugerido	Sugerido	Sí	Sí	Sugerido	Sí	No
Presión de operación	5 – 8	4 - 8	Atmosférico	80	4 – 10	3 – 10	1 – 7
Costo	Alto	Medio	Alto	Alto	Medio	Medio	Bajo

Nota: elaborado con base en Farooq et al. (2017) y Angelidaki et al. (2018).

Históricamente la aplicación de procesos de adsorción con diferentes medios se ha desarrollado bajo dos esquemas operativos, contacto líquido – gas y sólido – gas, a escala industrial o comercial. La combinación de estas interfases es muy común, y existen múltiples

ejemplos como, columnas de adsorción de lecho empacado, columnas de rocío, de burbujeo, de lecho rotativo, mini canales y membranas de contacto, por mencionar algunos. Una de las grandes ventajas que hace atractivo el empleo de CA en la captura de CO₂ frente a otras tecnologías es su bajo costo. Farooq et al. (2017) reportan que el uso de CA tiene un menor costo de capital y operación, en comparación al lavado con agua, con costos de 0.9 y 1.5 p/kWh, respectivamente, además de reducir los grandes volúmenes de aguas residuales promoviendo una producción de biometano más sostenible. Sin embargo, las variables más importantes en el uso de columnas de adsorción en la captura de CO₂ son diámetro y altura de columna, así como del material de empaquetamiento, elevada área superficial del material de empaquetamiento, resistencia al desgaste bajo condiciones operativas, bajo consumo de energía y fácil regeneración. En la Tabla 13 se muestra un resumen de diversas aplicaciones de CA en la captura de CO₂, y las variables consideradas.

Tabla 12. Trabajos relevantes reportados en captura de CO₂ con CA.

Características	Autores												
	Sarkar & Bose (1997)	Lee & Park (2013)	Gu et al. (2015)	Pino et al. (2016)	Farooq et al. (2017)	Álvarez et al. (2017)			Álvarez et al. (2018)		Wu et al. (2018)		
Tipo de CA	Pellets	-	Granular	Granular	-	-	Comercial			Granular			
Origen	Cáscaras de Coco	-	Antracita	Comercial	Comercial	Tallos de cereza	Carbón bituminoso comercial	Cáscara de coco	Carbón bituminoso	Resina fenólica	Tallos de loto		
Activación	Carbonizado	Microondas	Física con vapor	Impregnando con tetraetilenpentamina	-	Vapor	CO ₂	vapor	Física con vapor		H ₂ SO ₄ / N ₂		
Presión (Bar)	1.5	100 (kPa)	0.90 (MPa)	-	-	-	1	500 (kPa)			1		
Temperatura (°C)	12 (Δt exotérmico)	23	25	70	25	-	30	30			25		
Ciclos	1	-	-	20	3	2	6	6			-		
Gases	CO ₂ /Aire	CO ₂ /CH ₄ /N ₂	CH ₄ /N ₂ (30:70)	CO ₂ (80 %)	CH ₄ /CO ₂ (1.5 relac. molar)	CO ₂ /H ₂ S/N ₂ (43:1:56 %)	CO ₂ :CH ₄ (65:35)		CO ₂ /CH ₄ (50:50 %v/v)		CO ₂		
Capacidad de sorción (mmol g ⁻¹)	-	2.13 (CO ₂)	-	5.74	-	-	2.12 (mol kg ⁻¹)	1.98 (mol kg ⁻¹)	1.73 (mol kg ⁻¹)	13.484	10.219	13.268	3.85
Capacidad de saturación (mmol g ⁻¹)	-	-	-	6.90	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tiempo de operación (min)	2	-	30 (s)	34	-	-	196 (min)	60	26.85	16.87	29.05	-	
Eficiencia	-	-	0.21	0.37	-	0.067	0.34	-	-	-	-	-	
Selectividad	-	-	-	24	-	-	-	-	-	-	-	-	
Tiempo de saturación	-	-	-	162	320	-	7 – 9 min	8 - 16	-	-	-	-	
Condiciones de desorción	-	-	-	-	100 min / 120°C	-	40 ml min ⁻¹ (N ₂) / 4 min	180°C / 60 min / He 50 ml min ⁻¹ / 1	100 (kPa)		200°C / 6h		

IV. OBJETIVOS

General

Evaluar la selectividad de carbones activados sintetizados a partir de precursores lignocelulósicos agroindustriales, en el enriquecimiento de corrientes de biogás.

Particulares

- Seleccionar y caracterizar los precursores lignocelulósicos de actividades agrícolas y agroindustriales, mediante el análisis proximal, último y lignocelulósico.
- Sintetizar los precursores para obtener carbón activado, a través de procesos físicos y determinar sus características morfológicas, elementales y química superficial.
- Caracterizar y evaluar la porosidad, volumen de poro, área superficial y capacidad de adsorción de los carbones activados sintetizados.
- Evaluar el rendimiento de los carbones activados sintetizados en el enriquecimiento de biogás, con base en la selectividad de CO₂, rendimiento, costo de producción.

V. HIPÓTESIS

Para el desarrollo de esta investigación se plantearon las siguientes hipótesis:

- A. Existen diferencias significativas en las características morfológicas, composición elemental y propiedades de la química superficial en la síntesis de carbón activado derivado de distintos precursores, considerando parámetros específicos como el tamaño de poro, el área superficial y la distribución de elementos químicos clave.
- B. La síntesis de carbón activado afecta la selectividad del CO_2 en condiciones controladas, optimizando su capacidad de adsorción y eficiencia de remoción en función de la estructura porosa y las propiedades químicas superficiales del material en comparación con otros gases presentes.

VI. MÉTODO

Selección, obtención y preparación de los residuos lignocelulósicos

Se seleccionaron tres residuos lignocelulósicos (Tabla 14) como precursores en la elaboración de CA, con base en los antecedentes y su disponibilidad en el estado de Tabasco.

Tabla 13. Selección y fuente de obtención de precursores

Residuo	Actividad	Procedencia
Cáscarass de Cacao (CCa)	Producción de Cacao	Finca cacaotera la "Esperanza", Comalcalco, Tabasco
Raquiz de Plátano (PPIa)	Producción de Plátano Macho	Unión de Plataneros de Cucuyulapa, Cunduacán, Tabasco
Cascarilla de palma de aceite (CPAc)	Producción de Aceite de Palma	Planta extractora de aceite de palma, Agriopsa®, Jalapa, Tabasco

Los precursores fueron secados a 105°C y posteriormente triturados, en equipos de cuchillas y de maceración. Los precursores se mantuvieron a un tamaño de partícula entre 1 – 2 mm, con el uso de cribas de diámetros de 2.36, 2.00 y 1.00 mm, usadas de forma descendente (Figura 10). Los materiales cribados, fueron lavados con agua destilada, para eliminar el contenido de polvos e impurezas, y finalmente los materiales fueron secados a las condiciones antes mencionadas.



Figura 10. Separación de precursores por tamaño de partícula.

Caracterización de los precursores lignocelulósicos

Análisis gravimétricos (próximales)

Se tomó como base de referencia la ASTM D 2974 (2000) de ensayos gravimétricos (Figura 11). Se utilizaron muestras de 10 g, para determinar la humedad (%) a 105 °C por 24 h, al término de este tiempo, las muestras eran enfriadas a temperatura ambiente dentro de un desecador por 20 min y finalmente pesadas. La muestra restante se ingresaba a una mufla a 550°C durante 2 h, con ello se determinaba el contenido de materia volátil, al término del tiempo, las muestras eran retiradas y enfriadas en dos pasos, primero en un horno a 105°C durante 15 min y posteriormente a temperatura ambiente dentro de un desecador por 15 min, para ser finalmente pesadas. Por último, el contenido de cenizas se determinó utilizando la cantidad final del método anterior, ingresando a una mufla a 800 °C durante 1 h y al término de este, era enfriada por los dos pasos anteriormente mencionados.



Figura 11. Instrumentos y equipos de ensayos gravimétricos: Horno de secado; Muflas de calcinación; Balanza analítica; Desecadores (Planta Piloto 3 – Tratamiento Atmosférico y Residuos Sólidos, DACBiol – UJAT).

Análisis termogravimétrico (TGA)

Se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) a cada uno de los precursores, para determinar con mayor exactitud las pérdidas de masa por el incremento de la temperatura. Se empleó un equipo TGA (Figura 12) a una temperatura máxima de 700°C, mediante una rampa de 10°C min⁻¹ y un flujo de 20 ml min⁻¹ de N₂. Con las curvas de TGA se determinaron los límites de temperaturas empleadas en los procesos de carbonización y activación.

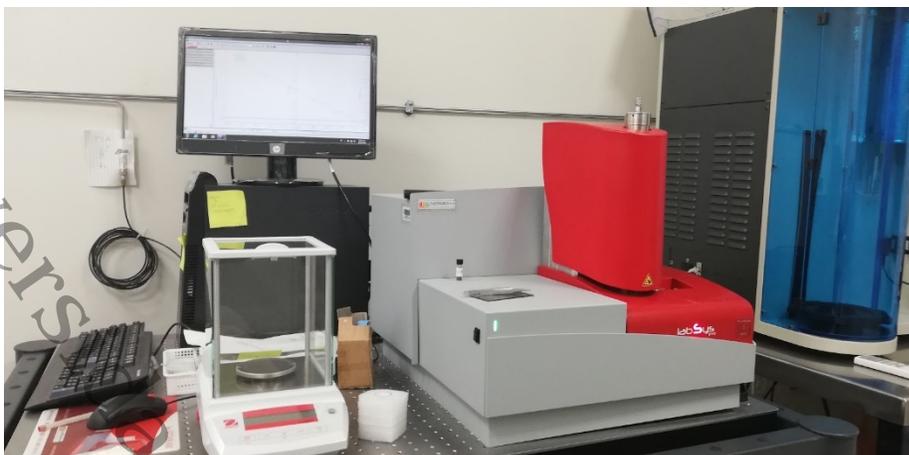


Figura 12. Analizador Termogravimétrico (Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco - UJAT)

Análisis elemental (último) y metales pesados

Se tomaron muestras secas y pulverizadas de 1 g, las cuales fueron analizadas en la Unidad de Servicio y Apoyo a la Investigación (USAI) de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) para determinar su composición elemental. Se determinó el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre, cada determinación se efectuó por triplicado, empleando un Analizador Perkin Elmer® modelo PE 2400. El oxígeno se obtuvo por diferencia de 100 respecto a la sumatoria porcentual de cada elemento y cenizas.

$$\text{Oxigeno} = (100 - \sum(C + H + N + S + \text{Cenizas})) \quad (\text{Ec. 6})$$

Mediante una colaboración con la empresa Geocycle® encargada de la formulación de combustibles alternos en la planta cementera de la empresa Holcim® en Macuspana Tabasco; se realizó el análisis del contenido de metales pesados (Cr, Pb, Ar, Hg, Se, Cd, Zn y Ba). Se tomaron muestras de los precursores y se pretrataron con base en la norma ASTM 5468-02 (American Society of Testing Methods, 2015) y mediante el método US EPA 6010-B (Environmental Protection Agency USA, 1996), se analizaron en un espectrómetro de emisión atómica de plasma Perkin Elmer® Optima 5300 (PerkinElmer, Waltham, MA, EE. UU.) para arrastre del metal pesado y un kit Leco® AC-500 para su análisis de PC.

Análisis lignocelulósico

Muestra libre de extraíbles

Los extractos son materiales solubles en disolventes neutros, estos no se consideran parte de la estructura del polímero, como lo menciona la ASTM D-1105-96. El uso de algunos solventes o alcoholes permite extraer ceras, grasas, algunas resinas y porciones de gomas de madera, mientras que el procedimiento con agua caliente extrae taninos, gomas, azúcares, almidones y colorantes.

Como primera etapa se realizó la extracción con solventes, utilizando un equipo de extracción Soxhlet (Figura 13A). Se tomaron 5 muestras de 5 g de cada precursor y se colocaron en los cartuchos, sin quedar fuera de este. Se utilizaron 125 ml de una solución acetona-hexano (2:1), la cual se recirculó a través de cada uno de los cartuchos por 4 h y haciendo 54 recirculaciones por cada hora. Al término de este procedimiento los cartuchos fueron llevados a la campana de extracción para disminuir el exceso de solvente, posteriormente los cartuchos se reingresaban al equipo para terminar la extracción con alcohol etílico. En esta última etapa se buscó tener ausencia de color en los reflujos de alcohol. Finalmente, los cartuchos se retiraron y fueron ingresados a una estufa a una temperatura de 103°C durante 12 horas, y enfriadas en un desecador durante 20 min. Se registraron las pérdidas de peso de cada una de las muestras.

En la segunda etapa, se introdujeron los cartuchos con las muestras libre de extraíbles de la primera etapa, en un matraz Erlenmeyer de 250 ml, el cual se llenaba con 200 ml de agua destilada (Figura 13B). El matraz se colocó en parrillas de calentamiento a 80 °C durante 3 h. al término de éste, se retiró y se secó en un horno a 105°C durante 24 h. Cabe mencionar que la ebullición en el matraz debe ser suave. Finalmente, los cartuchos eran pesados para determinar la diferencia en peso, lo que representaría la cantidad de extraíbles que en el inicio contenían las muestras.



Figura 13. Pruebas de extracción. A) Equipo de extracción Soxhlet; B) Extracción en agua caliente.

Determinación de lignina

Esta determinación se realizó con las muestras libres de extraíbles obtenidas en la sección anterior, utilizando el método ASTM D-1106-96. El método de hidrólisis ácida cuantitativa emplea una hidrólisis de dos etapas, la primera con una solución de 7.5 ml de ácido sulfúrico al 72 %, agitando la muestra con la solución durante 1 min a una temperatura de entre 18 y 20°C y dejándola reposar durante 2 h, buscando hidrolizar los polisacáridos en oligosacáridos. Al término de la primera etapa la solución fue reducida a una concentración del 3 % añadiendo 280 ml de agua destilada, esta nueva solución se hervía durante 4 h en una parrilla eléctrica, esto con la finalidad de romper los oligómeros en monosacáridos. El material insoluble precipitado se filtró con una bomba de vacío y un filtro buchner con papel Wathman # 42. Este papel se llevó a peso constante (105°C) previo a su uso. El residuo libre de ácido se lavó con agua destilada, el papel filtro y su contenido fueron secados en la estufa durante 2 h a 105°C para posteriormente registrar el peso y se determinar el porcentaje de lignina.

Determinación de celulosa y hemicelulosa

Esta determinación se hizo con base en la norma ASTM D1103-60, la cual consiste en pesar 1 g de muestra libre de extraíbles y añadirle 10 ml de NaOH al 17.5 %. La mezcla se agitó y se dejó reposar 5 min. Al término de este tiempo se agregaron 5 ml de NaOH, repitiendo este paso tres veces (total de 25 ml de NaOH). Posteriormente la solución se diluyó con 30 ml de agua destilada, se agitó y se dejó reposar 1 h en un baño maría a 25 °C (Figura 14). Se realizó un filtrado al vacío con papel filtro, previamente tarado y lavado con una solución de 30 ml de agua y 25 ml de NaOH al 17.5 %. El material retenido y el papel filtro fueron lavados con 30 ml

de agua destilada, se agregaron 15 ml de ácido acético sin aplicar vacío hasta cumplir tres minutos en reposo, finalmente el material se lavó con 50 ml de agua destilada aplicando vacío. El filtro con el material insoluble fue secado a 103 °C durante 1 h y finalmente se pesó para determinar el porcentaje de celulosa. La hemicelulosa se obtiene por la diferencia de 100 – (lignina + celulosa).



Figura 14. Determinación de celulosa (Equipo de baño maría).

Síntesis de Precursores

La obtención de CA se llevó a cabo mediante un proceso físico de tres etapas:

1. Pirólisis

Se empleó una pirólisis lenta a 300 °C durante 0.5 h, bajo una atmósfera saturada de N₂ con un flujo de 100 - 300 ml min⁻¹ y 100 kPa. Para realizar esta etapa, se introducían de 2.5 – 18 g de precursor, esa variación se debe a la densidad de los diferentes materiales. Esto se llevó a cabo en una mufla CAISA® Modelo 439-DE con una conexión adaptada en la parte superior para el ingreso del gas inerte, y dentro de la mufla se acoplaba un tubo de acero de 3.81 cm de diámetro y 15 cm de longitud, lo cual servía de soporte o encamisado, para un tubo de cuarzo de 1.8 cm de diámetro, 15 cm de longitud y 3 mm de espesor, en donde se colocaba el material lignocelulósico para su síntesis. En los extremos del tubo de cuarzo se colocaron mallas de acero inoxidable y tapones horadados de porcelana, para evitar el desplazamiento o pérdida de precursor. El sistema se muestra en la Figura 15.

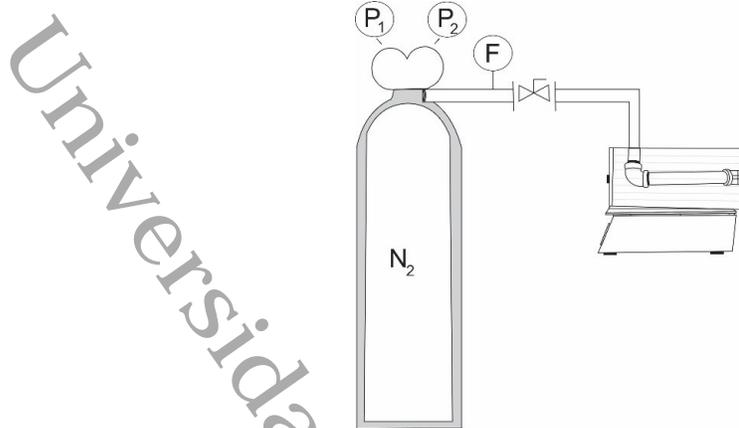


Figura 15. Sistema acoplado de pirólisis (carbonización) de precursores. (P: medidor de presión; F: Medidor de flujo; IXI: válvula de paso).

La operación se hizo en tres rampas de tiempo y temperatura. La primera, se precalentó la mufla de 120 – 150 °C. Durante esta etapa, las muestras contenidas en el tubo de cuarzo encamisado se mantuvieron a flujo constante de nitrógeno durante 10 min. La segunda, se aumentó la temperatura entre 230 – 250 °C por otros 10 min, manteniendo el flujo de nitrógeno. La tercera, la temperatura se elevó a un rango de 300 – 335 °C, esta etapa duró 30 min, verificando cada 5 min la temperatura del tubo encamisado con ayuda de un termómetro laser, se procuró mantener valores ~300°C. Finalmente, se realizó una etapa de enfriamiento, lo que consistió en reducir la temperatura de la mufla hasta 150 °C. Se inició apagando las resistencias de la mufla, y abriendo la tapa de ésta para reducir la temperatura. Durante 10 min se mantuvo el flujo de nitrógeno. Al término de este tiempo, el tubo de acero se desconectaba y se extraía el tubo de cuarzo con el material pirolizado, hasta completar su enfriamiento y alcanzar 25 °C a una atmósfera normal, y ser pesado. En total, el proceso de pirólisis o carbonización duraba ~60 min. Con los valores de peso inicial y final, se calculó el rendimiento de esta etapa, como se describe en la siguiente ecuación:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \frac{\text{Masa carbonizada (g)}}{\text{Masa precursor (g)}} * 100 \quad (\text{Ec. 7})$$

Rendimiento: proporción másica obtenida al término de la carbonización (%)

Masa carbonizada: masa obtenida después de la carbonización (g)

Masa precursor: masa de precursor ingresada previo a la carbonización (g)

2. Activación

La activación de los materiales carbonosos se hizo con vapor de agua. Se empleó el mismo sistema antes mencionado (Figura 15), conectando una fuente de vapor, que consistía en una autoclave marca FELISA FE-397, donde fluía vapor de agua de 1.5 – 2 kg cm⁻² a través de una manguera de alta presión, conduciendo el vapor al interior del tubo de cuarzo, enchaquetado con el arreglo de acero. En este caso, se consideraron diferentes tiempos y temperaturas, como se describe en la sección de diseño experimental. Al término de esta etapa, se realizó el cálculo del rendimiento.

3. Secado al vacío

Al término del proceso de activación, se hizo el secado y desvolatilización de todas las muestras de los CA, en un horno de secado al vacío a 150 °C, a -100 kPa de vacío, durante 8 h, con base a lo reportado por Plaza et al. (2007).

Diseño experimental y optimización de proceso de síntesis

Para evaluar el proceso de activación del CA de cada uno de los precursores, se realizó un diseño factorial 2², replicando tres veces el punto central, en la Tabla 14 se muestran las variables del diseño.

Tabla 14. Diseño experimental 2², con replicación del punto central.

Factores	Unidad	-1	0	1	Variables de respuesta	Unidad
Tiempo	Min	30	60	90	Capacidad de adsorción	mg/g
Temperatura	°C	300	450	600	Rendimiento	%

Considerando el tener 2 factores, 2 corridas axiales y tres corridas centrales, el número de unidades experimentales a utilizar por cada precursor se calculó con la ecuación 8.

$$N = 2^n + 2n + n_c \quad (\text{Ec. 8})$$

- N: Número experimentos o combinaciones
- n: corridas axiales
- n_c: corridas centrales

$$2^2 + (2 * 2) + 3 = 11$$

A partir de los resultados obtenidos de los 11 experimentos de cada uno de los CA sintetizados,

resultando en diseño central compuesto arreglado como se muestra en la Tabla 15.

Tabla 15. Diseño experimental por el método compuesto central.

#	Bloque	Tiempo (min)	Temperatura (°C)	Componentes
1	1	30.0 (-1)	300.0 (-1)	Factores
2	1	90.0 (1)	300.0 (-1)	
3	1	30.0 (-1)	600.0 (1)	
4	1	90.0 (1)	600.0 (1)	
5	1	17.57 (-1.4142)	450.0 (0.0)	Extremos
6	1	102.42 (1.4142)	450.0 (0.0)	
7	1	60.0 (0.0)	237.86 (-1.4142)	
8	1	60.0 (0.0)	662.13 (1.4142)	
9	1	60.0 (0.0)	450.0 (0.0)	Puntos centrales
10	1	60.0 (0.0)	450.0 (0.0)	
11	1	60.0 (0.0)	450.0 (0.0)	

Al final, se empleó un análisis de superficie de respuesta, donde se obtuvo un modelo de optimización, el cual nos predice las condiciones óptimas de síntesis, para maximizar las variables de respuesta.

Caracterización de CA sintetizado

Los CA obtenidos fueron caracterizadas morfológica y químicamente, como se describe a continuación:

Técnicas morfológicas

Microscopia electrónica de barrido (MEB)

Se empleó un equipo marca JEOL®, modelo JSM-6010 LA, con detector de energía dispersiva de rayos X (EDS). Se realizaron micrografías de 100 a 5 µm. Con ello, se determinó las estructuras morfológicas tanto de los precursores como de las muestras sintetizadas de CA. Con ello se logró conocer las evoluciones que tuvieron los materiales durante cada etapa de síntesis.

Microscopia de fuerza atómica (AFM)

Se empleó un equipo marca Park® System, modelo XE7. Mediante esta técnica se obtuvieron imágenes de la topografía de cada una de las muestras sintetizadas. Las imágenes se generaron en modo tapping (con y sin contacto), empleando acercamientos de 50 a 1 µm. Se

empleó un cantilever CONTSCR con una constante de fuerza de 0.2 N/m, frecuencia de resonancia de 23 kHz, sensibilidad de 33.333 V/ μm longitud 225 μm , altura 15 μm y radio de 10 nm.



Figura 16. Microscopio de fuerza Atómica (Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables – UNICACH)

Difracción de rayos – X (DRX)

Se empleó un difractor de rayos – X marca Rigaku® modelo Ultima IV, con radiación Cu-K α , longitud de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, a 44 kV y 40 mA. El rango angular de medición 2θ fue de 10° a 80° , con una resolución de paso de 0.01° . Los patrones de difracción se analizaron mediante el software PDXL.



Figura 17. Difractor de Rayos X (Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables – UNICACH)

Técnicas fisicoquímicas

FT-IR

En la identificación de los grupos funcionales presentes en casa muestra se empleó un espectrómetro de rayos infrarrojos con transformada de Fourier (FT-IR) Shimadzu IR Affinity-1 (Shimadzu Scientific Instruments, Columbia, MD, EE.UU.). Cada muestras se mezcló con KBr en una proporción aproximada de 1/100 (muestra/KBr) y posteriormente se trituraron en un mortero de ágata. La mezcla resultante se prensó a 10 toneladas durante 5 min para formar el sedimento, que se caracterizó. En cada análisis se aplicaron ochenta escaneos y resoluciones de 2 cm^{-1} en el rango de $4500\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ para registrar los espectros. El fondo obtenido de un escaneo de KBr puro se sustrajo automáticamente de los espectros de la muestra.



Figura 18. Equipo de Rayos Infrarrojos con Transformada de Fourier (Centro de Investigación de Ciencia y Tecnología Aplicada de Tabasco - UJAT).

Determinación del área superficial y capacidad de adsorción

BET

El área superficial se determinó por el método (BET), utilizando un equipo de sistema acelerado de área superficial y porosimetría marca Micromeritics®. Las muestras se desgasificaron por 2 h. Se emplearon isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a -196°C (77 K). El volumen de poros se calculó directamente a partir del volumen de nitrógeno mantenido a la presión relativa más alta ($P/P_0 = 0.99$).

Evaluación de la adsorción de CO₂

Sistema de adsorción

Se implementó una prueba de adsorción de CO₂ a condiciones normales (1 atm y 298 K), para los materiales obtenidos. Se elaboró un dispositivo de cristalería, con base en lo publicado por Bargougui et al. (2018). Los autores mencionados nos proporcionaron información gráfica del dispositivo empleado (Figura 19).

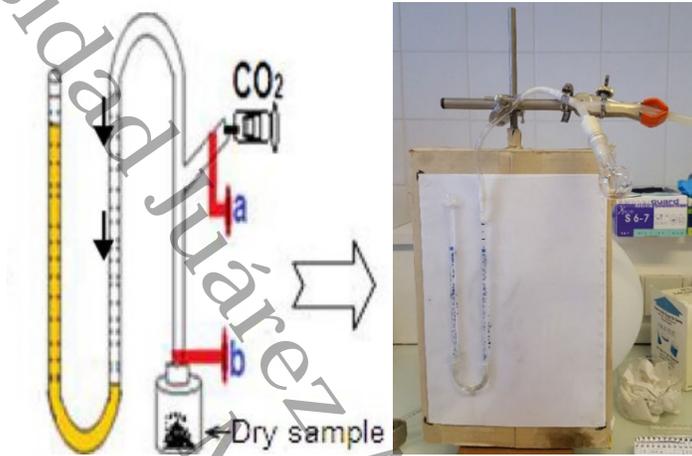


Figura 19. Dispositivo empleado y referenciado en la publicación de Bargougui et al. (2018).

El dispositivo elaborado (Figura 20) consta de dos buretas de 25 ml, unidas en la parte inferior con mangueras de silicón formando una "U" tipo sifón. En él sifón se introdujo 30 ml de aceite de silicón como líquido de desplazamiento. En un extremo del sifón se adaptó una manguera, la cual se conecta a un dispositivo denominado "cámara de adsorción". Esta conexión se hizo mediante mangueras de silicón y un tapón esmerilado de vidrio, con válvula de paso. La cámara de adsorción tiene una capacidad nominal de 10 ml, pero la capacidad total es de 18 ml. En el otro extremo de la cámara de adsorción tiene una salida de vidrio, con una válvula de paso con embolo de plástico. Por esta salida sirve para mantener el vacío la cámara de adsorción, así como extraer e inyectar el CO₂ empleado en las pruebas.

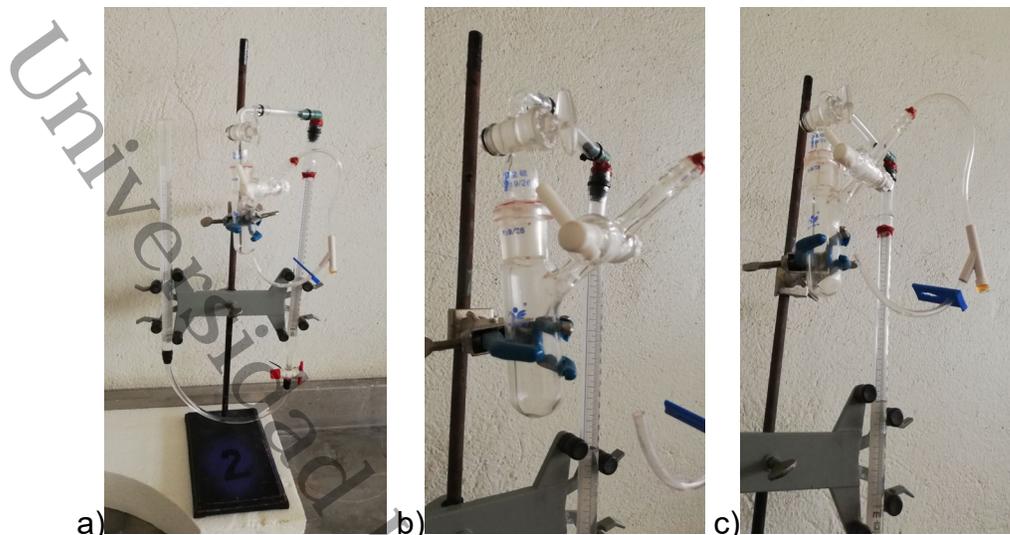


Figura 20. Dispositivo empleado en pruebas de adsorción: a) buretas unidas por extremo inferior; b) Conexión de salida superior de una bureta, conexión con la cámara de adsorción, mediante sus dos válvulas. C) conexión de la segunda válvula, con el dosificador de gases por inyección.

Isoterma de adsorción

Se emplearon los modelos de isotermas de adsorción, Langmuir y Freundlich, en los materiales obtenidos, tanto en la etapa de carbonización y activación, al igual que en los materiales sintetizados bajo condiciones óptimas.

Las pruebas iniciaron secando al vacío 1 g de muestra objetivo, a 150 °C y -1 atm durante 2 h. Con las muestras secas se colocaron dentro de la cámara de adsorción, con la columna de desplazamiento en ceros. Posteriormente se saturaba la cámara con cerca de 15 a 18 ml de CO₂ puro, mediante una jeringa de cromatografía tipo semáforo. Esta saturación se registraba como volumen inicial en las columnas de desplazamiento y a partir de este equilibrio, se registró el desplazamiento cada 5 min durante las primeras 2 h. finalmente a las 24 h posteriores al equilibrio, se tomaba la lectura final de adsorción y con estos datos se calculaban las capacidades de adsorción con las ecuaciones siguientes:

$$\text{Langmuir: } \log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_f \quad (\text{Ec. 13})$$

$$\text{Freundlich: } \frac{1}{q_e} = \frac{1}{b} C_e + \frac{1}{kb} \quad (\text{Ec. 14})$$

Evaluar el enriquecimiento de biogás

Para evaluar la funcionalidad de los CA en el enriquecimiento de biogás se utilizó una biogás, generado en el biodigestor anaerobio instalado en la DACBioI-UJAT. El biogás empleado, ya cuenta con un proceso de limpieza respecto a dos etapas de remoción de ácido sulfhídrico (H_2S), aunque se presentaron algunas trazas de este gas. Se empleó un sistema como se muestra en la Figura 21.



Figura 21. Sistema de adsorción de biogás. A) Dispositivo en etapa de vacío; B) soporte de plástico con recipientes de muestras; C) Dispositivo en etapa de adsorción, con conexión con bolsa de biogás.

Se diseñó un sistema de adsorción elaborado con tubería de PVC cedula 40 (hidráulico), de cuatro pulgadas de diámetro y 35 cm de longitud, el volumen resultante fue de 2.7 L. Se instalaron válvulas de paso en ambos extremos, uno como entrada y otro como salida. En la parte inferior, se cuenta con una reducción espiga de 1.12 cm a 4mm. Aquí es donde se hace las conexiones necesarios, como el uso de bomba de vacío (Figura 21A). Dentro del dispositivo, se encuentra un soporte de plásticos con 4 platos horadados de 7 cm de diámetro (Figura 21B). Estos platos tenían orificios de 1.25 cm de diámetro, con la finalidad de permitir la fluides del biogás y servir solo como soporte de las muestras de CA. Sobre los platos se colocaron vasos de precipitado de 10 ml en donde se colocaron 1.5 g de CA, de cada material óptimo. En el extremo superior del dispositivo se tiene una tapa roscada, por donde se colocan y extraen las muestras de CA.

Una vez colocadas las muestras de CA, con el uso de una bomba de vacío se realizaba

la evaluación del aire dentro del dispositivo, al término de esta etapa, se hace una conexión con la muestra de biogás colectada en del biodigestor, la cual se encuentra almacena en una bolsa de polietileno grado alimenticio de 5 L (Figura 21C).

Al tener conectado la bolsa de biogás con la válvula inferior del dispositivo, se abría la válvula inferior, para que el vacío dentro del dispositivo se rompiera con la succión del biogás de la bolsa. La prueba de adsorción duraba 24 h de contacto a temperatura normal. Terminado el tiempo de contacto, se realizaba la medición del biogás, mediante el uso de un equipo manual Optima® 7 Biogás (Figura 22). Con ello, se valoró la composición del biogás (CH_4 y CO_2) en unidades de %V/V, y la capacidad calorífica neta en unidades de MJ m^{-3} .



Figura 22. Equipo analizador de biogás Optima 7 Biogás®.

VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de precursores

Los resultados obtenidos por cada uno de los métodos establecidos se muestran a continuación.

Características proximales

En la Tabla 16, se muestran los resultados de los análisis proximales de cada precursor empleado.

Tabla 16. Características de los precursores por análisis proximal.

Precursor	Humedad (%)	*Materia Volátil (%)	*Carbono fijo (%)	*Cenizas (%)
CPAc	20.47±3.73	71.54±0.93	6.31±0.58	22.14±1.32
CCa	83.20±0.77	73.02±2.27	11.02±1.02	15.96±2.63
PPIa	93.95±0.22	64.92±11.18	3.17±1.08	37.86±8.50

Nota: (*) base seca.

El mayor contenido de humedad se observa en los precursores CCa y PPIa. Se obtuvieron valores de humedad en CCa superiores a los 6.66 % reportados por Grillo et al. (2019). La mayor cantidad de cenizas se obtuvo de forma descendente en PPIa, CPAc y CCa. Existe en estos amplias diferencias, respecto a valores de 28.50, 1.1 y 9.0 % (PPIa, CPAc y CCa, respectivamente), reportados por Florian et al. (2019), Daud & Ali (2004) y Grillo et al. (2019), respectivamente. Yahya et al. (2015b) indican que la materia volátil es la primera en ser removida en el proceso de carbonización, por lo que la mayor presencia de cenizas y carbono fijo se deduce como un material con un buen rendimiento en la primera etapa de síntesis (pirólisis).

Análisis termogravimétrico (TGA)

En la Figura 23, se muestran las curvas del análisis termogravimétrico de cada uno de los precursores analizados.

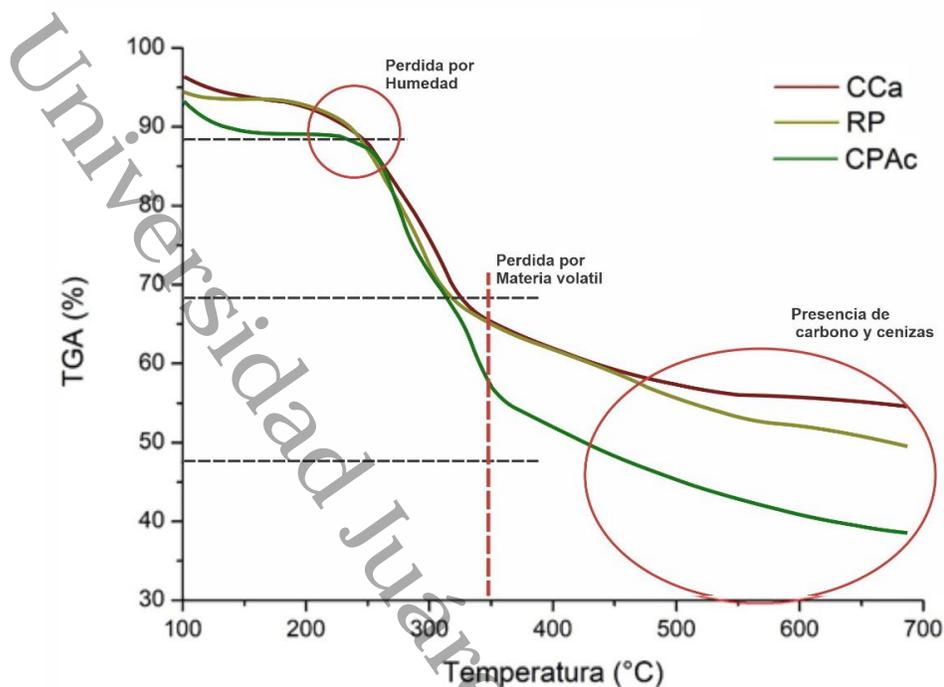


Figura 23. Curvas de TGA de los precursores utilizados

En todas las curvas (CCa, PPIa y CPAC) es posible observar valores cercanos al 95 % de masa al llegar a los 100°C. Es evidente la reducción de un 10 % de la masa de los precursores en un rango de temperaturas entre 100 - 250°C. Al llegar a 350°C se observa una disminución del 32 – 42 %, atribuible a la pérdida de materia volátil. A partir de los 350°C hasta los 700 °C, se observan pérdidas paulatinas, de un 35 % en CCa, 50 % en PPIa y 60 % en CPAC. El análisis de TGA permite visualizar que a un rango de temperatura entre 250– 350 °C hay una caída de material volátil en todos los precursores. Con base en estos resultados, la temperatura seleccionada para el proceso de pirólisis o carbonización (primera parte de la síntesis) fue de 300°C. Esta misma temperatura ha sido utilizada por diferentes autores (Sukiran et al., 2017; Huang et al., 2018).

Análisis último (elemental)

En la Tabla 17, se muestran los valores obtenidos en el análisis último realizado a cada uno de los precursores (CHONS) y sus relaciones molares (H/N, C/H, O/H).

Tabla 17. Composición elemental de los precursores y sus relaciones molares.

Precursor	C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	H/N	C/H	O/H
CPAc	51.38±0.58	5.71±0.03	1.31±0.17	0.18±0.07	19.26±1.17	4.4	9.0	3.4
CCa	48.33±2.62	5.78±0.44	1.80±0.48	0.23±0.07	27.90±2.85	3.2	8.4	4.8
PPIa	39.09±0.53	4.75±0.07	1.58±0.14	0.06±0.09	14.28±9.22	3.0	8.2	3.0

Los porcentajes de carbono, hidrógeno y oxígeno en los precursores, tiene una influencia directa sobre las relaciones molares (H/N, C/H y O/H). Los valores altos de los elementos (C, H, O) mostrados en la Tabla 17, aumenta la relación molar y pronosticar la aparición de grupos funcionales, en la etapa final de síntesis del CA. La relación H/N se atribuye a los grupos quinona, amidas, imidas y pirimidás, esta diferencias se presenta con la variación de temperatura y agente de activación (Mangun et al., 1999). Por otra parte, la relación C/H indica una aromatización en la estructura del CA, por lo tanto, una estructura regular debido a una grafitización del CA (Köseoğlu & Akmil-Başar, 2015).

Métales pesados

Se realizó un análisis para determinar el contenido de metales pesados en muestras de cada uno de los precursores. En la Tabla 18, se muestran las concentraciones encontradas en las muestras analizadas.

Tabla 18. Contenido de metales pesados y los límites máximos.

Precursor	Cr	Pb	Ar	Hg	Se	Cd	Zn	Ba
CPAc	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	6.1
CCa	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	53.7
PPIa	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	18.4

*mg/kg

Los resultados muestran una concentración muy baja de metales pesados. De forma significativa, el único metal que presentó valores mayores a uno fue el Bario. Por lo tanto, se descarta algún riesgo en la síntesis de CA por la presencia de metales pesados tóxicos. Hidayu & Muda (2016) reportan que el uso de óxido de bario (BaO) como oxidante añadido a CPAc, mejora sustancialmente la remoción de CO₂ en mezclas de gases, debido a su gran basicidad.

Análisis lignocelulósico

En la Tabla 19, se muestran las características lignocelulósicas de los precursores (extraíbles,

celulosa, hemicelulosa y lignina).

Tabla 19. Características lignocelulósicas de los precursores.

Precursor	Extraíbles (%)	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)	Cenizas (%)
CPAc	1.24±1.37	46.42±4.79	0.67±0.58	60.54±15.57	0.39±0.02
CCa	1.02±0.89	86.19±4.76	0.32±0.93	23.06±4.11	0.15±0.03
PPIa	29.63±3.80	57.29±2.87	15.93±0.59	26.77±3.10	0.22±0.05

El precursor PPIa presenta mayor porcentaje de extraíbles. La mayor concentración de celulosa se encontró en el precursor CCa con 86.19 %, y ligeramente, la menor concentración de lignina con 23.06 %, valores que son muy superiores a los reportados por Grillo et al. (2019). El PPIa presentó una importante concentración de celulosa con 57.29 %, y un valor significativo de 26.77 % de lignina, estos valores son inversamente superiores con lo reportado por Florian et al. (2019). El precursor CPAc tuvo valores de lignina mayores al 60 %, ligeramente superior al 53.40 % reportado por Daud & Ali (2004).

Grupos funcionales en precursores

En la Figura 24, se muestran los espectros IR de cada precursor.

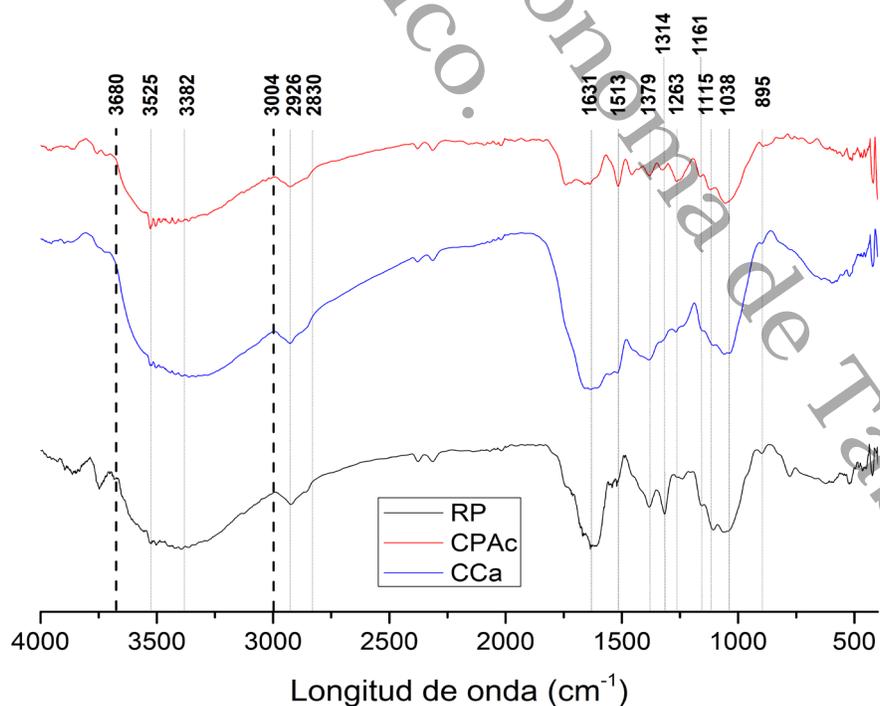


Figura 24. Resumen de espectros FTIR con rangos de detección y descripción de grupos funcionales.

Es posible observar similitudes en bandas, algunas, con mayor intensidad que otras, asociado a la composición lignocelulósica inicial que poseen los tres precursores. Las bandas detectadas entre $3680 - 3004 \text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a grupos O-H. La presencia de O-H es atribuible a la presencia de agua. En el rango $3700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ se asocia al estiramiento de O-H de celulosa, pectina, hemicelulosa y lignina (Gundogdu et al., 2013). En muestras de CPAC, bandas $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ son atribuibles a grupos OH fenólicos (Huang et al., 2018). Las bandas débiles cercanas a 2900 cm^{-1} se debe a vibraciones de estiramiento de C-H (Sosa et al., 2022), representativos de CH_2 y CH_3 (Grillo et al., 2019a); la banda 2926 cm^{-1} se debe a la vibración de estiramiento de grupos metil ($-\text{CH}_3$), similar a lo reportado por Huang et al. (2018). Grillo et al. (2019) señalan que la región $2918-2851 \text{ cm}^{-1}$ se atribuyen a grupos alifáticos y proteicos en cáscaras de cacao. Köseoğlu & Akmil-Başar (2015) indican que picos débiles $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ se deben al estiramiento $\text{C}=\text{C}$ atribuible a la presencia de anillos aromáticos o de benceno en la lignina. Sosa et al. (2022) mencionan que señales $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a vibración de estiramiento de carboxilato O-C-O asimétrico. Huang et al. (2018) mencionan que bandas ubicadas en ~ 1600 y 1509 cm^{-1} indican la existencia de anillos aromáticos del esqueleto de fenilpropano, en CPAC. Por lo tanto, la banda 1513 cm^{-1} se atribuye al grupo quinona. Aunque Grillo et al. (2019) reportan similares atribuibles a amida I (1630 cm^{-1}) y II (1549 cm^{-1}) en cáscaras de cacao. Las bandas 1263 y 1038 cm^{-1} se atribuye a la presencia de guayacilo, por vibraciones del esqueleto y vibraciones aromáticos en el plano C-H, éstas últimas, en bandas de 1115 cm^{-1} se asocia al siringilo, ambos grupos característicos de la lignina (Huang et al., 2018). Bajo la misma referencia, se asocia la banda 1314 cm^{-1} como una flexión en el plano del OH como al estiramiento C-H alifático en $-\text{CH}_3$ en PPIa (RP) y 1161 cm^{-1} la presencia de grupos éster (C-O). Las bandas de absorción en $\sim 1030 \text{ cm}^{-1}$ en la región de la huella digital indican varios modos, como la deformación C-H o el estiramiento C-O o C-C, pertenecientes a carbohidratos y polisacáridos (Sosa et al., 2022), al igual que por la presencia de grupo carboxilo, como ácidos carboxílicos y alcoholes (Angin, 2014). Esto puede ser responsable del estiramiento de O-C-O en una ligera banda a 895 cm^{-1} .

Pirólisis o Carbonización (Primera etapa)

En la Tabla 20, se muestran los porcentajes de rendimiento de cada precursor carbonizado.

Tabla 20. Valores de rendimientos de cada precursor en el proceso de carbonización.

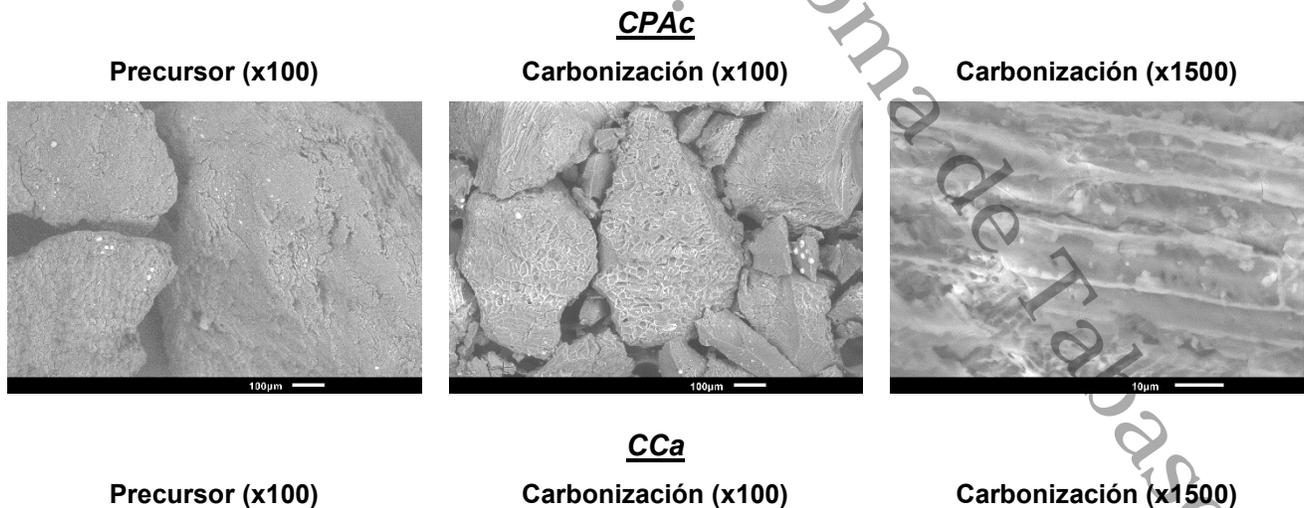
Rendimiento (%)	CPAc	CCa	PPIa
	50.38±2.87	54.62±1.40	54.13±2.71

Todos los precursores presentan rendimientos de pirólisis o carbonización en un rango de 50 – 55 %, lo que significa que la formación de una buena estructura carbonosa y la formación de importantes grupos funcionales. Es importante mencionar que, durante este proceso, la temperatura de carbonización fluctuó entre los 300 – 330 °C, debido a que el sistema acoplado y el tubo enchaquetado, presentaban una ligera pérdida de calor hacia la parte exterior y mayor concentración, en la parte de fondo.

Características morfológicas y cristalográficas en precursores carbonizados

Microscopia de barrido electrónico

Para conocer la morfología y los cambios estructurales en cada precursor, se realizó un análisis de microscopia de barrido electrónico, en la Figura 25 se muestran los cambio morfológicos en cada precursor carbonizado.



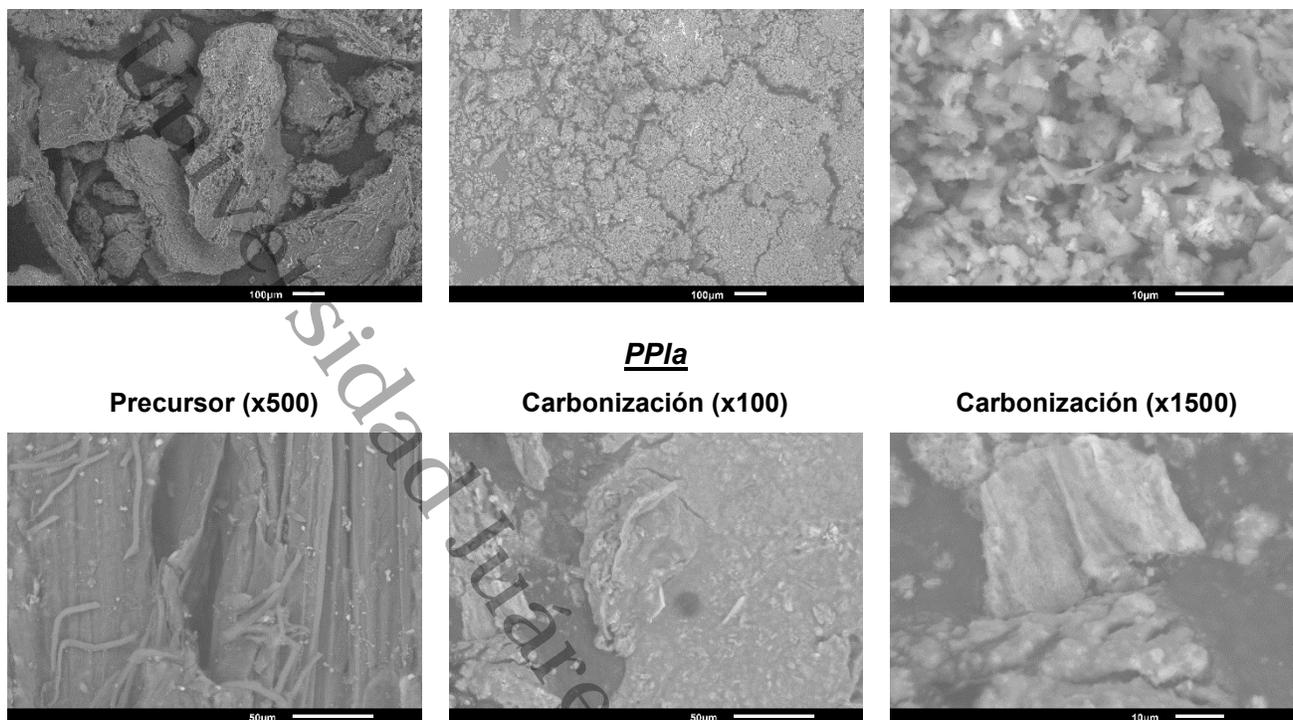
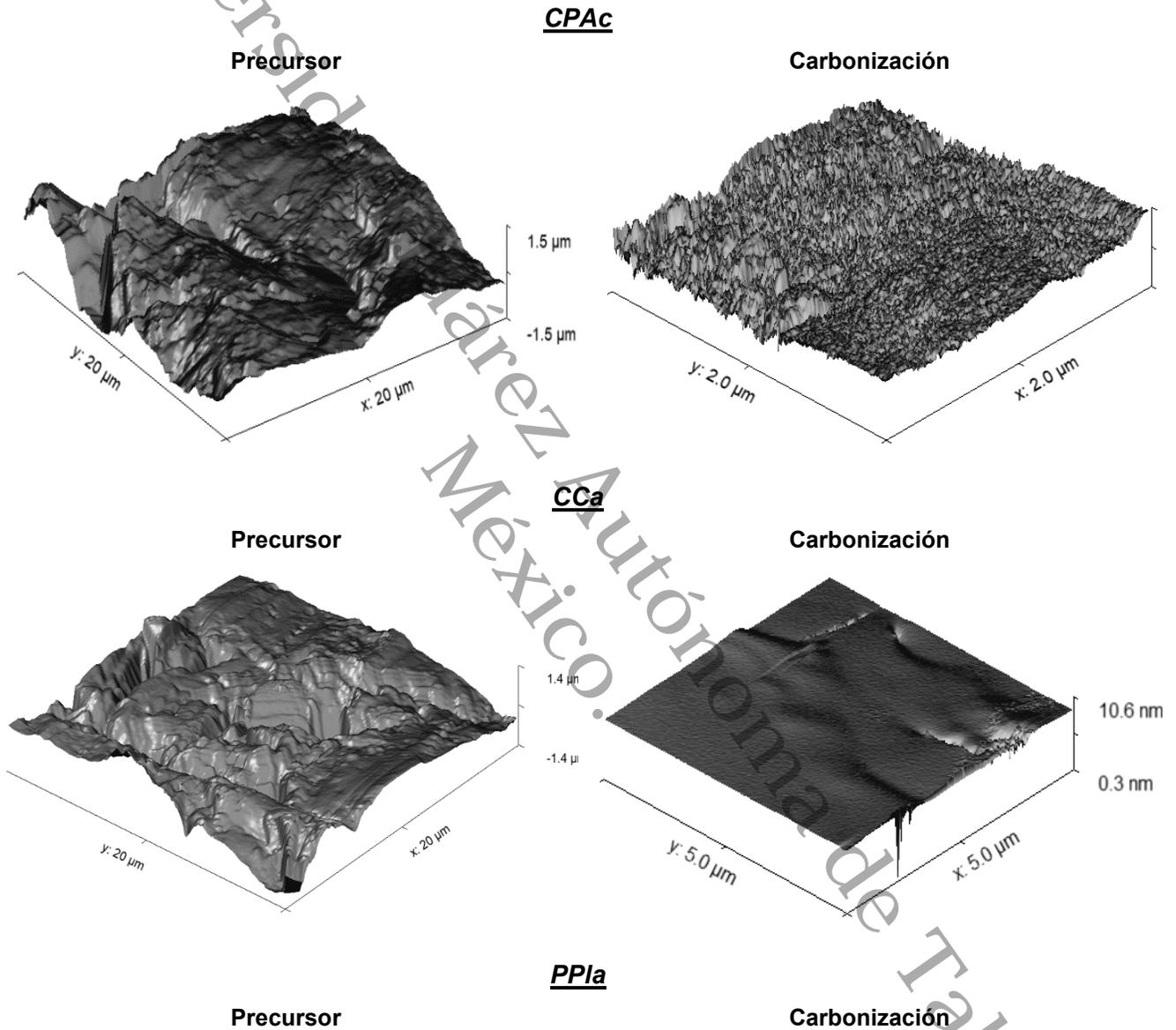


Figura 25. Micrográficas comparativas de muestras (CPAc, CCa, PPIa) de precursores y carbonizados, con acercamientos entre x500 y x1500.

Las micrográficas obtenidas en precursores de CPAC, permiten identificar estructuras definidas, con formas abultadas similares a escamas, atribuibles a las caras externas o internas del material. En la etapa de pirólisis, se puede apreciar superficies geométricas similares, pero de forma vacía o erosionada con formación de huecos y un tamaño de partícula más pequeño. La última imagen representa un corte transversal, se pueden apreciar la formación de cavidades pequeñas, lo cual indica la formación de cierta porosidad. Las micrográficas de CCa como precursor, muestra una estructura sin definición geométrica, de tipo laminar fibroso con cavidades reticuladas. En la etapa de carbonización, se permanecen estructuras amorfas, pero con una distribución más homogénea, con tamaños más pequeños, indicando una desfragmentación del propio material. En el último acercamiento (x1500), solo puede confirmarse la homogenización y reducción del tamaño de partícula. En las micrográficas de PPIa, se confirma una estructura fibrosa, con láminas unidas. En el primer acercamiento a la muestra carbonizada, se observan estructuras amorfas, indicativo de una desfragmentación completa de la estructura inicial, homogenizando el material y el tamaño de partícula. El último acercamiento nos muestra la presencia de sombras en las partículas, lo que puede inferirse en la formación de cavidades o poros.

Microscopia de fuerza atómica

Las imágenes obtenidas permiten entender los cambios estructurales, específicamente los de textura en la superficie expuesta en el estudio. En la Figura 26, se muestra la comparación estructural de los precursores y en los resultantes a la etapa de carbonización.



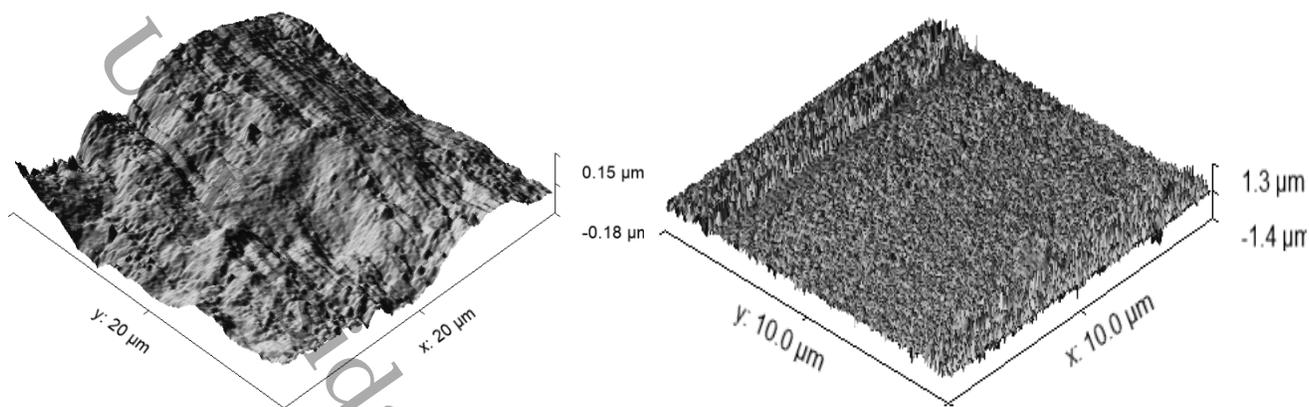
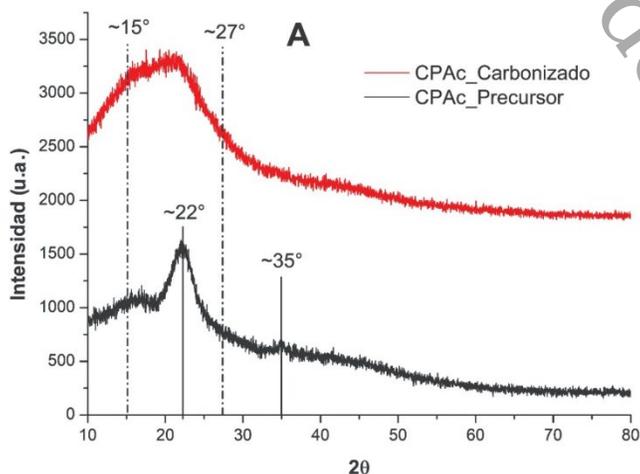


Figura 26. Gráficos topográficos tridimensionales comparativos en muestras (CPAc, CCa, PPIa) de precursores y carbonizados.

Con las imágenes topográficas de los precursores muestran estructuras amorfas de relieve pronunciado en CPAc y CCa. Por su parte, el precursor de PPIa muestra relieves irregulares, con líneas acotadas debido a la estructura fibrosa. En los materiales carbonizados, en CPAc y PPIa, se observan superficies y texturas rugosas uniformes, a diferencia del CCa, donde se observan muestras menos rugosas, pero con ciertos “cráteres” lo que se puede atribuir a la formación temprana de porosidad. En todos los casos, se podría inferir que los materiales poseen una mayor área superficial en la etapa de carbonización, lo cual se podría confirmar con los análisis BET.

Difracción de Rayos-X

Los análisis estructurales y cristalográficos por difracción de rayos-X se muestran en la Figura 27.



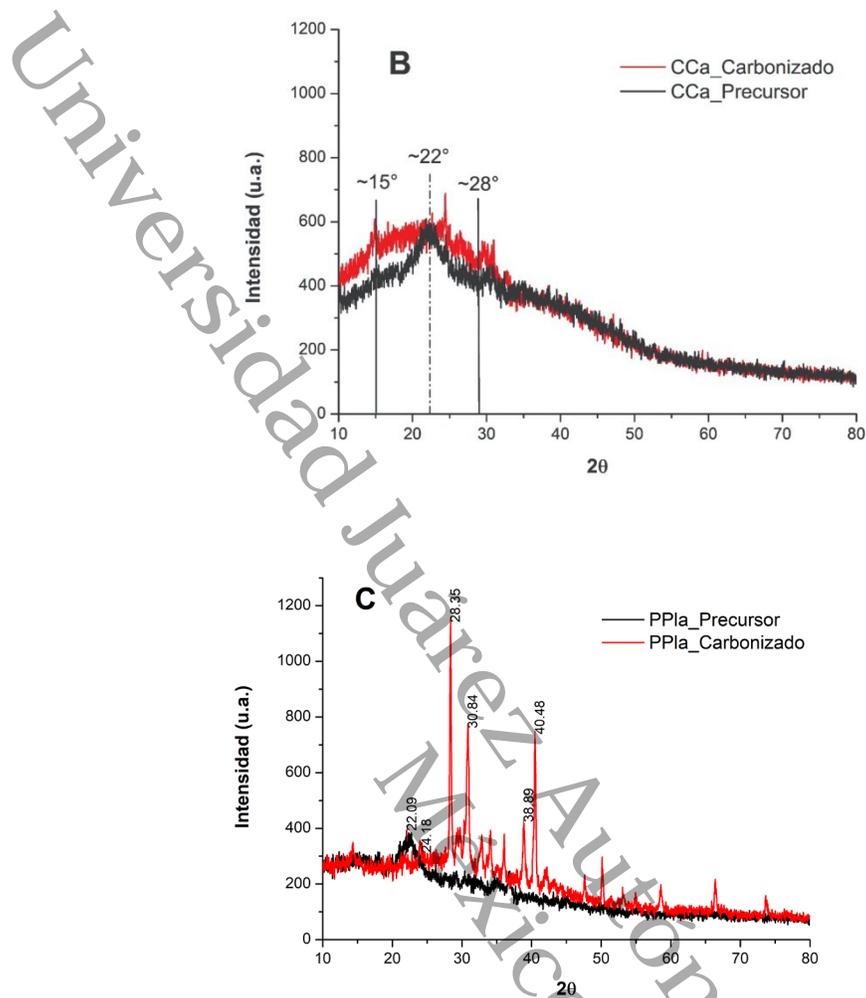


Figura 27. Comparación de resultados de difracción de rayos-X, entre precursor y carbonizado. A) CPAC; B) CCa; C) PPIa.

Es posible observar una curvatura registrada en $\sim 22^\circ$ ($\sim 15^\circ$ a $\sim 28^\circ$), característica de estructuras gráficas (Pamidimukkala & Soni, 2018; Chen et al., 2018). El difractograma de CPAC (Figura 17A) muestra amplias diferencias en las intensidades, siendo ampliamente superior, a diferencia de los difractogramas CCa (Figura 27B) los cuales registran intensidades muy similares. En ambos difractogramas mencionados (A y B) no muestra picos o bandas específicas cristalográficas, a diferencia del difractograma de RP (PPIa) (Figura 27C). En los difractogramas de PPIa se registran 5 picos 24° (111), 28° (211), 30° , 38° (220), 40° (310), bien definidos. Estos picos son similares a los reportados por Balajii & Niju (2019), quienes atribuyen los picos 28° , 38° y 40° a la presencia de potasio estructurado tetragonal.

Características de superficie (BET) y capacidad de adsorción en precursores

carbonizados

Los resultados obtenidos de las pruebas BET y de capacidad de adsorción, se muestran en la Tabla 21.

Tabla 21. Características de superficie y adsorción de materiales carbonizados

Precursor	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volumen de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)	Capacidad de adsorción (mmol CO ₂ g ⁻¹)
CPAc	0.261	0.0003	4.3586	0.10±0.01
CCa	0.985	0.0016	6.6392	0.16±0.08
PPIa	5.581	0.026	18.999	0.12±0.04

Los valores de área superficial y volúmenes en la etapa de carbonización son significativamente bajos, en comparación con materiales activados. Los diámetros de poro obtenidos indica los materiales en esta etapa, son mesoporosos según la IUPAC (Bansal & Goyal, 2005). La mayor capacidad de adsorción se presenta en el CCa. Bargougui et al. (2018) reportan valores de adsorción de 0.24 mmol CO₂ g⁻¹, en cáscaras de cacao modificadas con nano partículas de cobalto. Aunque el valor obtenido es significativamente menor, para ser un material no activado y sin compuestos añadidos, se considera un material competitivo en la capacidad de adsorción de CO₂.

Isotermas de adsorción

En la Tabla 22 se muestran las variables obtenidas en el desarrollo de las isotermas de adsorción.

Tabla 22. Resultados obtenidos en las isotermas de adsorción (Nasri et al., 2014).

Variables	CPAc	CCa	PPIa
<u>Langmuir</u>			
q _m	-10.8814	0.2324	0.0117
K _L	-0.14	1.39	1.46
R ²	0.9990	0.8930	0.8174
Desv. Media cuadrada	0.4648	6.6503	1.565
<u>Freundlich</u>			
n	0.3940	0.3083	0.2549
K _F	0.6732	2.3882	0.8335
R ²	0.9996	0.9996	0.9734
Desv. Media cuadrada	0.3519	0.8599	1.0453

Cabe recordar que la isoterma de Langmuir permite inferir un mecanismo de adsorción monocapa de forma homogénea, mientras que Freundlich infiere una adsorción heterogénea mediante una cobertura multicapa. El q_m representa la máxima capacidad monocapa de cada carbonizado (mmol/g). El valor más alto de K_F indica una mayor capacidad de adsorción y el valor más alto de n indica el enlace de adsorción más fuerte entre el CO_2 y el carbonizado. Rattanapan et al. (2017) señalan que los coeficientes de correlación pueden compararse para determinar el comportamiento, sea mayormente en mecanismos monocapa, por encima que multicapa o viceversa, según el material empleado.

Activación (Segunda etapa)

Rendimientos en materiales activados

En la Tabla 23 se muestran los valores promedio obtenidos en la etapa de activación.

Tabla 23. Valores de rendimientos de cada precursor en el proceso de activación.

Rendimiento (%)	CPAc	CCa	PPIa
	72.85±14.57	65.45±16.94	74.52±12.96

Los resultados promedios se obtuvieron considerando las 11 combinaciones de tiempos y temperaturas. Los valores de CCa son muy similares a los reportados por Ahmad et al. (2013). Los valores PPIa son muy superiores a lo reportado por Ghani et al. (2017b).

Análisis de las características de superficie (BET) en muestras activadas

CPAc

En la Tabla 24 se muestran los valores obtenidos experimentalmente (BET), los valores pronosticados y sus residuos estudentizado.

Tabla 24. Valores experimentales y pronosticados de área superficial (m^2/g) de CPAc

#	Valores experimentales	Valores pronosticados	Residuos Estudentizado
1	78.35	69.1666	2.6550
2	83.91	82.1727	0.4114
3	57.9	56.0586	0.4372
4	85.82	82.7889	0.7509

5	42.54	39.4048	0.7806
6	61.34	69.1666	-1.8586
7	82.25	84.6126	-0.5698
8	32.96	35.4699	-0.6085
9	74.32	75.8414	-0.3585
10	61.15	64.5011	-0.8436
11	67.81	69.1666	-0.2377

No se encontró algún valor atípico o fuera de rango en los residuos estudentizados. Los resultados obtenidos se analizaron mediante el comportamiento de su superficie de respuesta, como se muestra en la Figura 28.

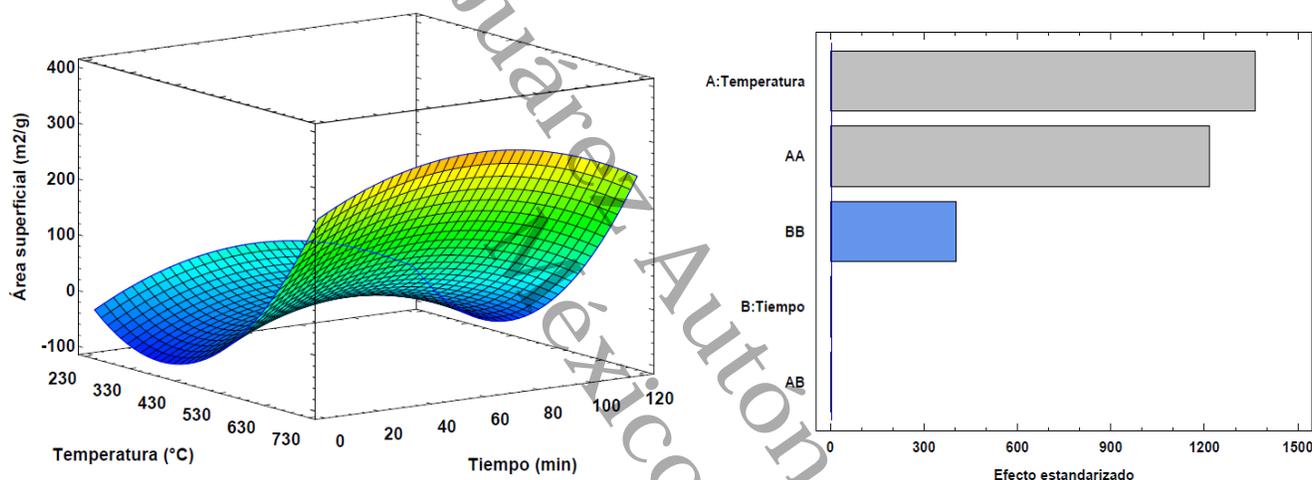


Figura 28. Análisis de superficie de respuesta en valores de área superficial de muestras de CPAC. A) Gráfico de superficie de respuesta; B) Gráfico de Pareto.

La imagen tridimensional muestra un efecto mayor hacia la región de mayor temperatura, y en la región central de la variable de tiempo. El valor de área superficial (Figura 28A) optimizado es 203.15 m²/g. Las condiciones óptimas para alcanzar estos valores son de 102.42 min y 662.13 °C. En la Figura 28B, se muestra el diagrama de Pareto, en él se puede notar que el factor de temperatura es el de mayor influencia en los resultados. En la Tabla 25, se muestran los resultados del análisis de varianza a la variable “área superficial”.

Tabla 25. Análisis de varianza para área superficial de CPAc.

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P	R²	R² ajustada
A: Temperatura	2.63 x 10 ⁴	1	2.63 x 10 ⁴	1857794.42	0.0001	0.5894	0.1787
B: Tiempo	0.01	1	0.01	0.48	0.5594		
AA	2.10 x 10 ⁴	1	2.10 x 10 ⁴	1479579.37	0.0000		
AB	0	1	0	0.05	0.8511		
BB	2.31 x 10 ³	1	2.31 x 10 ³	162764.77	0.0000		
Falta de ajuste	3.92 x 10 ⁴	3	1.31 x 10 ⁴	922399.82	0.0000		
Error puro	0.03	2	0.01				
Total (corr.)	9.55 x 10 ⁴	10					

Es posible observar que el principal factor influyente en el área superficial de CPAc, es la temperatura. Sin embargo, se carece de ajuste en los valores analizados, ya que existen dos valores F que superan los valores-P correspondientes. Los valores de R² carece de una tendencia lineal. El modelo obtenido de área superficial de PPIa es el siguiente:

$$\text{Área superficial (m}^2\text{/g)} = 295.486 - 2.05477 \cdot \text{Temperatura} + 2.69698 \cdot \text{Tiempo} + 0.00270821 \cdot \text{Temperatura}^2 - 0.00000281667 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Tiempo} - 0.0224562 \cdot \text{Tiempo}^2$$

CCa

En la Tabla 26 se muestran el contraste de valores obtenidos experimentalmente (BET) y los valores pronosticados, así como los valores residuales estudentizados.

Tabla 26. Valores experimentales y pronosticados de área superficial (m²/g) de CCa

#	Valores experimentales	Valores pronosticados	Residuo Estudentizado
1	83.91	82.1727	0.4114
2	32.96	35.4699	-0.6085
3	82.25	84.6126	-0.5698
4	74.32	75.8414	-0.3585
5	78.35	69.1666	2.6550
6	61.15	64.5011	-0.8436
7	42.54	39.4048	0.7806
8	57.90	56.0586	0.4372
9	85.82	82.7889	0.7509
10	61.34	69.1666	-1.8586
11	67.81	69.1666	-0.2377

Los valores pronosticados tuvieron un ajuste adecuado, ya que no se presentan valores

estudentizados mayores a 3 y menores a -3. Los valores experimentales fueron empleados en un análisis de superficie de respuesta. Los resultados se observan en la Figura 29.

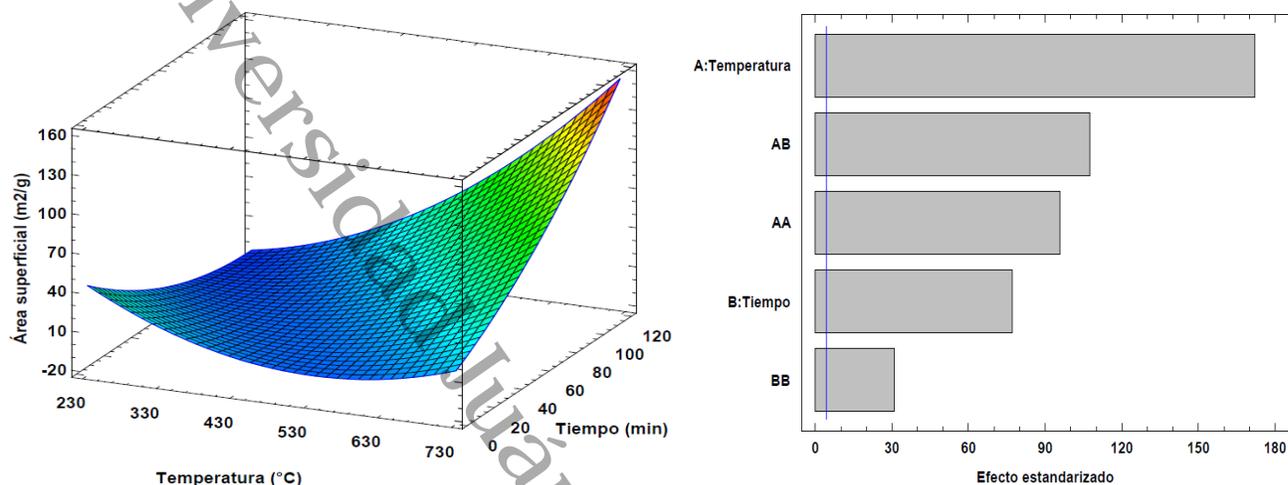


Figura 29. Análisis de superficie de respuesta en valores de área superficial de muestras de CCa. A) Gráfico de superficie de respuesta; B) Gráfico de Pareto.

La representación gráfica tridimensional muestra que la región de mayor respuesta se presenta a mayor temperatura y mayor tiempo. La respuesta optimizada es de 94.57 m²/g, bajo las condiciones 662.12°C y 102.42 min. En la Tabla 27 se muestra el análisis de varianza aplicado a los resultado obtenidos.

Tabla 27. Análisis de varianza para área superficial de CCa

Fuente	Suma de Cuadrados	GI	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P	R ²	R ² ajustada
A: Temperatura	2.22 x 10 ³	1	2.22 x 10 ³	29597.41	0.0001	0.8005	0.6010
B: Tiempo	446.73	1	446.73	5944.65	0.0002		
AA	690.89	1	690.89	9193.85	0.0001		
AB	870.43	1	870.43	11582.96	0.0001		
BB	71.44	1	71.44	950.67	0.0011		
Falta de ajuste	1.05 x 10 ³	3	351.64	4679.27	0.0002		
Error puro	0.15	2	0.08				
Correlación total	5.29 x 10 ³	10					

Las dos variables influyen de manera significativa en la optimización de los materiales activados de CCa. Las regresiones lineales aplicadas muestran un ajuste importante, en comparación con otros materiales. El modelo matemático obtenido para la extrapolación de

variables es el siguiente:

$$\text{Área superficial} = 139.007 - 0.527967 \cdot \text{Temperatura} - 1.70031 \cdot \text{Tiempo} + 0.0004916 \cdot \text{Temperatura}^2 + 0.00327812 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Tiempo} + 0.00395204 \cdot \text{Tiempo}^2$$

PPIa

La Tabla 28 se muestran los valores obtenidos en las mediciones de área superficial de PPIa por BET y los valores pronosticados en el análisis de resultados.

Tabla 28. Valores experimentales y pronosticados de área superficial (m²/g) de PPIa

#	Valores experimentales	Valores pronosticado	Residuo Estudentizado
1	1.79	3.6885	-0.5964
2	27.50	27.3320	0.0696
3	3.59	6.3245	-1.3181
4	5.11	0.8220	3.4053
5	6.59	3.6885	0.9748
6	29.45	27.2161	1.0039
7	2.56	1.0485	0.6397
8	8.00	9.7241	-0.7394
9	5.39	9.4664	-2.8670
10	6.74	6.4092	0.1342
11	2.68	3.6885	-0.3083

En los valores obtenidos, únicamente el valor cuatro presentó un valor residual atípico, sin embargo, se utilizaron los valores sin aplicar tratamiento alguno al dato en cuestión. Los resultados obtenidos fueron analizados mediante la técnica de superficie de respuesta (Figura 30), para conocer características superficiales y con ello optimizar las variables de control.

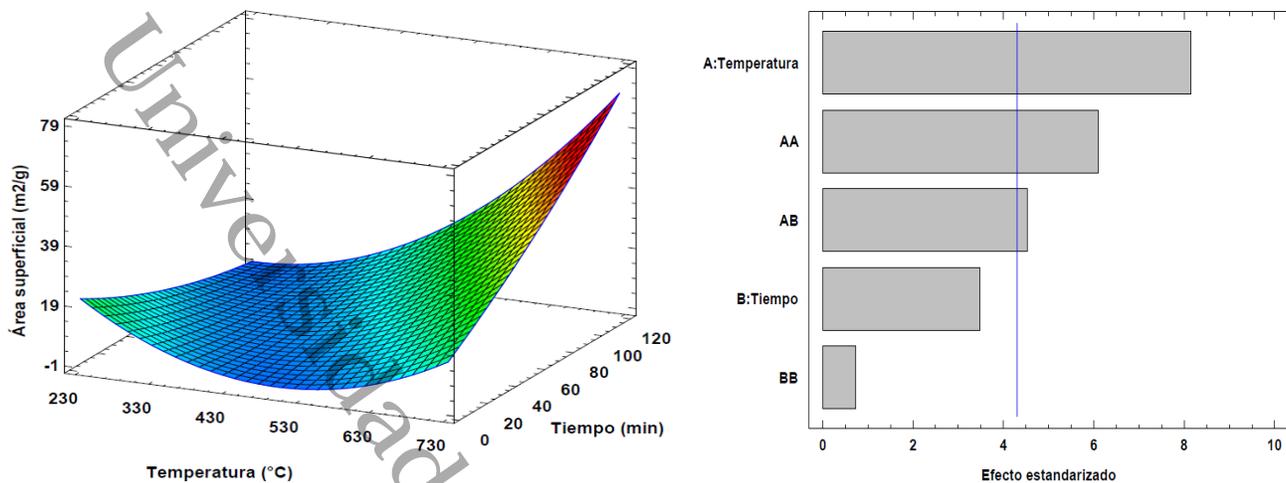


Figura 30. Análisis de superficie de respuesta en valores de área superficial de muestras de PPIa. A) Gráfico de superficie de respuesta; B) Gráfico de Pareto.

Los resultados indican que el valor de área superficial optimizado es 44.82 m²/g. Las condiciones óptimas para alcanzar estos valores son de 102.42 min y 662.13 °C. En la Figura 30B, se muestra el diagrama de Pareto, en el cuál, se puede notar que el factor de temperatura es el de mayor influencia en los resultados. En la Tabla 29, se muestran los resultados del análisis de varianza a la variable “área superficial”.

Tabla 29. Análisis de varianza para área superficial de PPIa

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P	R ²	R ² ajustada
A: Temperatura	432.928	1	432.928	66.35	0.0147	0.9315	0.8630
B: Tiempo	79.2491	1	79.2491	12.14	0.0734		
AA	243.166	1	243.166	37.27	0.0258		
AB	133.885	1	133.885	20.52	0.0454		
BB	3.54462	1	3.54462	0.54	0.5378		
Falta de ajuste	52.8963	3	17.6321	2.70	0.2816		
Error puro	13.0506	2	6.52528				
Correlación total	963.176	10					

Es posible observar que el principal factor determinante o con mayor efecto sobre el área superficial, es la temperatura. Existe un buen ajuste en los valores analizados, ya que los valores F no superan en ningún resultado, los valores de P. Los valores de R² muestran un fuerte tendencia lineal, aunque en el ajuste se reduce este valor, sigue siendo adecuado para la generación del modelo. El modelo obtenido de área superficial de PPIa es el siguiente:

$$\text{Area superficial} = 72.2647 - 0.290579 * \text{Temperatura} - 0.579266 * \text{Tiempo} + 0.000291647 * \text{Temperatura}^2 + 0.00128565 * \text{Temperatura} * \text{Tiempo} + 0.000880307 * \text{Tiempo}^2$$

Análisis de las capacidades de adsorción en muestras activadas

CPAc

La Tabla 30 se muestran los valores obtenidos en las mediciones de capacidad de adsorción de CO₂ en CPAc y los valores pronosticados en el análisis de resultados.

Tabla 30. Valores experimentales y pronosticados de capacidad de adsorción de CO₂ (mmol/g) por CPAc

#	Valores experimentales	Valores pronosticado	Residuo Estudentizado
1	0.1263	0.0899	0.3558
2	0.1199	0.1569	-0.3618
3	0.1051	0.1774	-0.7423
4	0.0648	0.2105	-1.9665
5	0.0973	0.0945	0.0265
6	0.2719	0.1653	1.1943
7	0.1153	0.1375	-0.2151
8	0.3689	0.2373	1.6348
9	0.5352	0.3418	1.9478
10	0.2652	0.3418	-0.5755
11	0.2251	0.3418	-0.9288

Los valores pronosticados tuvieron un ajuste adecuado, ya que no se presentan valores estudentizados mayores a 3 y menores a -3. Los valores experimentales fueron empleados en un análisis de superficie de respuesta. En la Figura 31 se observa el grafico de superficie de respuesta y diagrama de Pareto.

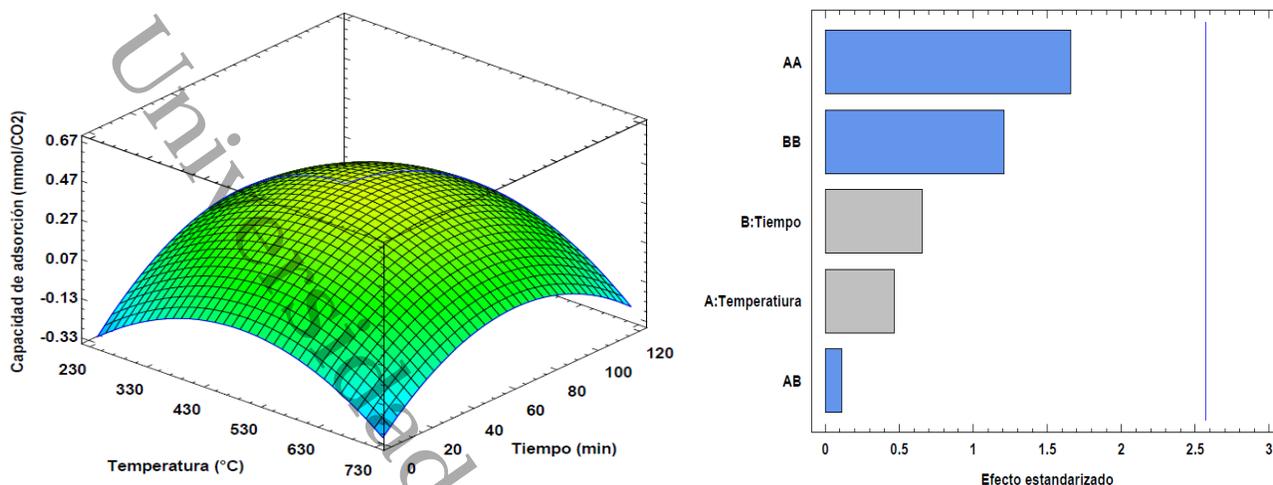


Figura 31. Análisis de superficie de respuesta en valores de capacidad de adsorción de CO₂ en muestras de CPAC. A) Gráfico de superficie de respuesta; B) Gráfico de Pareto.

La representación gráfica tridimensional muestra que la región de mayor respuesta se presenta en la región central de ambas variables. La respuesta optimizada es de 0.3471 mmol/g, bajo las condiciones 466.39°C y 66.67 min. En la Tabla 31 se muestra el análisis de varianza aplicado a los resultados obtenidos.

Tabla 31. Análisis de varianza para área superficial de CPAC

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P	R ²	R ² ajustada
A: Temperatura	0.0050	1	0.0050	0.22	0.6606	0.4433	0.0
B: Tiempo	0.0100	1	0.0100	0.43	0.5399		
AA	0.0634	1	0.0634	2.75	0.1581		
AB	0.0003	1	0.0003	0.01	0.9154		
BB	0.0337	1	0.0337	1.46	0.2809		
Falta de ajuste	-	-	-	-	-		
Error puro	0.1152	5	0.0230				
Correlación total	0.2070	10					

Los resultados obtenidos indican que las variables no tuvieron una influencia significativa en la optimización de las capacidades de adsorción. Las condiciones obtenidas son similares a las del punto central empleadas en el método inicialmente. El modelo matemático obtenido se muestra a continuación:

$$\text{Capacidad de adsorción (mmol CO}_2\text{/g)} = -1.11701 + 0.00451777 \cdot \text{Temperatura} + 0.0123172 \cdot \text{Tiempo} - 0.0000047088 \cdot \text{Temperatura}^2 - 0.00000188333 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Tiempo} - 0.000085777 \cdot \text{Tiempo}^2$$

CCa

La Tabla 32 se muestran los valores obtenidos en las mediciones de capacidad de adsorción de CO₂ en CCa y los valores pronosticados en el análisis de resultados.

Tabla 32. Valores experimentales y pronosticados de capacidad de adsorción de CO₂ (mmol/g) por CCa

#	Valores experimentales	Valores pronosticado	Residuo Estudentizado
1	0.2968	0.2462	0.8598
2	0.1362	0.0991	0.8365
3	0.2279	0.1545	2.3663
4	0.1635	0.1496	0.2931
5	0.0884	0.1459	-1.4943
6	0.1835	0.1517	0.7020
7	0.0730	0.1260	-1.3208
8	0.2652	0.2462	0.3003
9	0.0928	0.1451	-1.2962
10	0.1183	0.1118	0.1357
11	0.1765	0.2462	-1.2947

Los valores pronosticados tuvieron un ajuste adecuado, sin la presencia de valores estudentizado atípicos. Los valores experimentales fueron empleados en un análisis de superficie de respuesta. En la Figura 32 se observa el grafico de superficie de respuesta y diagrama de Pareto.

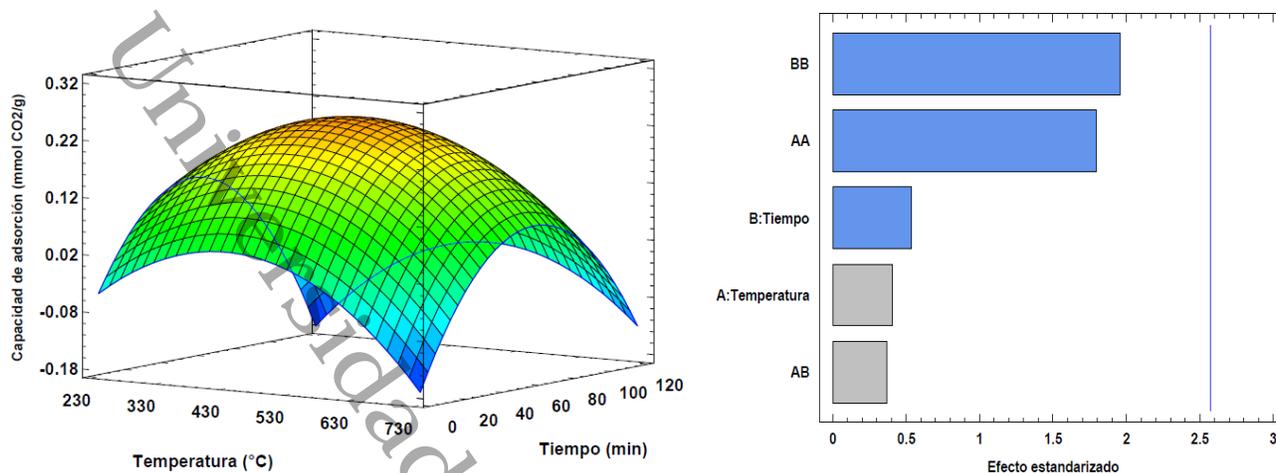


Figura 32. Análisis de superficie de respuesta, de la capacidad de adsorción de CO₂ (mmol/g) de CCa, mediante dispositivo de adsorción a condiciones normales. A) Gráfico de superficie de respuesta; B) Gráfico de Pareto.

La capacidad de adsorción optimizada es de 0.2473 mmol CO₂/g. Las condiciones óptimas para alcanzar la máxima capacidad de adsorción es 56.80 min y 462.327 °C. En la Tabla 33 se muestran los resultados del análisis de varianza realizado a los resultados predichos y experimentales de CCa.

Tabla 33. Análisis de varianza para área superficial de CCa

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>	<i>R²</i>	<i>R² ajustada</i>
A: Temperatura	0.0008	1	0.0008	0.16	0.7018	0.5467	0.0935
B: Tiempo	0.0014	1	0.0014	0.29	0.6137		
AA	0.0158	1	0.0158	3.21	0.133		
AB	0.0007	1	0.0007	0.14	0.7278		
BB	0.0188	1	0.0188	3.82	0.1081		
Falta de ajuste	-	-	-	-	-		
Error puro	0.0247	5	0.0049				
Correlación total	0.0544	10					

Los resultados indican una falta de significancia de las variables sobre la optimización del CCa. Las condiciones óptimas generadas, son muy similares al punto central del diseño experimental. El modelo matemático obtenido se muestra a continuación:

$$\text{Capacidad de adsorción (mmol CO}_2\text{/g)} = -0.387509 + 0.00201363 \cdot \text{Temperatura} + 0.0059619 \cdot \text{Tiempo} - 0.00000235425 \cdot \text{Temperatura}^2 + 0.00000287222 \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Tiempo} - 0.0000641626 \cdot \text{Tiempo}^2$$

PPIa

La Tabla 34 se muestran los valores obtenidos en las mediciones de capacidad de adsorción de CO₂ en PPIa y los valores pronosticados en el análisis de resultados.

Tabla 34. Valores experimentales y pronosticados de capacidad de adsorción de CO₂ (mmol/g) por CCa

#	Valores experimentales	Valores pronosticado	Residuo Estudentizado
1	0.2652	0.3418	-0.5561
2	0.0719	0.1282	-0.5436
3	0.2719	0.1478	1.4185
4	0.1051	0.1727	-0.6639
5	0.0546	0.2102	-2.1052
6	0.0973	0.0976	-0.0024
7	0.3689	0.2368	1.5634
8	0.1263	0.0946	0.2986
9	0.1153	0.1236	-0.0771
10	0.5352	0.3418	1.8342
11	0.2251	0.3418	-0.8939

Los valores pronosticados tuvieron un ajuste adecuado, sin la presencia de valores estudentizado atípicos. Se realizó el análisis de los resultados de la capacidad de adsorción de CO₂ en PPIa. En la Figura 33 se muestra el análisis de superficie de respuesta y diagrama de Pareto.

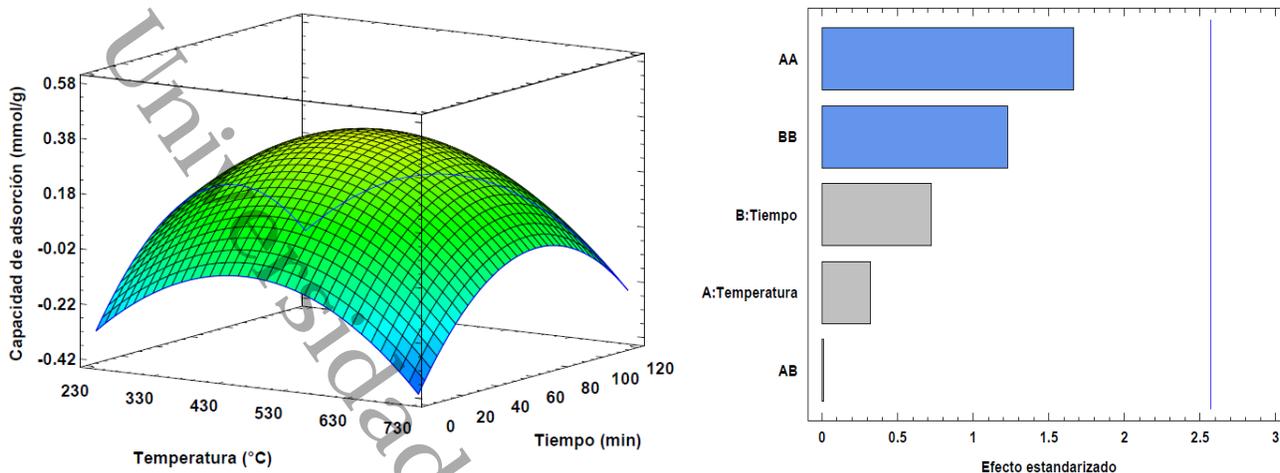


Figura 33. Análisis de superficie de respuesta, de la capacidad de adsorción de CO₂ (mmol/g) de PPIa, mediante dispositivo de adsorción a condiciones normales. A) Gráfico de superficie de respuesta; B) Gráfico de Pareto.

El análisis de los valores experimentales obtenidos, muestran que el valor optimizado es de 0.3475 mmol CO₂/g. Las condiciones de síntesis para alcanzar este valor optimo son, 67.43 min y 462.30 °C. En la Tabla 35 se muestran los resultados del análisis de varianza realizado a los resultados predichos y experimentales de PPIa.

Tabla 35. Análisis de varianza para área superficial de PPIa

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P	R ²	R ² ajustada
A: Temperatura	0.0025	1	0.0025	0.1	0.7616	0.4433	0.0
B: Tiempo	0.0128	1	0.0128	0.52	0.5025		
AA	0.0678	1	0.0678	2.76	0.1574		
AB	0.0000	1	0.0000	0	0.9906		
BB	0.0369	1	0.0369	1.5	0.2748		
Falta de ajuste	-	-	-	-	-		
Error puro	0.1228	5	0.0246				
Correlación total	0.2205	10					

Debido a que las condiciones de síntesis óptimas son muy similares al punto central, no se observan significancia de las variables en el análisis de varianza. El modelo matemático obtenido se muestra a continuación:

El modelo obtenido es el siguiente:

$$\text{Capacidad de adsorción (mmol CO}_2\text{/g)} = -1.09523 + 0.00448877 \cdot \text{Temperatura} + 0.0120147 \cdot \text{Tiempo} - 0.00000487047 \cdot \text{Temperatura}^2 + 2.16667 \cdot 10^{-7} \cdot \text{Temperatura} \cdot \text{Tiempo} - 0.0000898187 \cdot \text{Tiempo}^2$$

Materiales bajo condiciones optimizadas

Se realizó la comparación de los materiales, considerando las condiciones óptimas generadas mediante el método compuesto central, tanto para el área superficial (BET) como la capacidad de adsorción de CO₂. Las condiciones óptimas calculadas se muestran en la Tabla 36.

Tabla 36. Materiales sintetizados bajo condiciones óptimas

Materiales	Área superficial (BET)	Capacidad de adsorción (CO₂)
CPAc	662.13 °C	466.39 °C
	102.42 min	66.67 min
CCa	662.12 °C	462.33 °C
	102.42 min	56.80 min
PPIa	662.13 °C (600 °C)	462.30 °C
	102.42 min	67.43 min

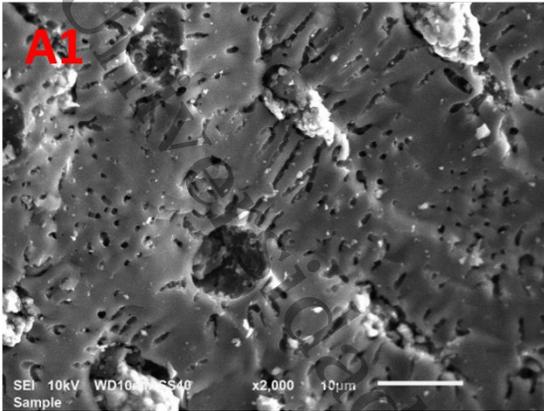
Es notable que las condiciones óptimas para alcanzar una mayor área superficial son una mayor temperatura y mayor tiempo. Sin embargo, las capacidades óptimas en la adsorción de CO₂, se presenta en a una síntesis más baja en temperatura y tiempo. En cada uno de los materiales, las condiciones óptimas, para cada condición, son muy similares. Con estos resultados, se realizó la síntesis de nuevos materiales bajo las condiciones óptimas, y se realizó una nueva serie de caracterizaciones. Cabe mencionar que la condición optimizada de PPIa en área superficial no fue viable, debido a que las muestras sintetizadas no soportaron la temperatura en tiempo prolongados de 102 min. Se tomó la decisión de utilizar la temperatura, siendo el efecto principal, y un tiempo de 60 min.

Características morfológicas y cristalográficas en materiales optimizados

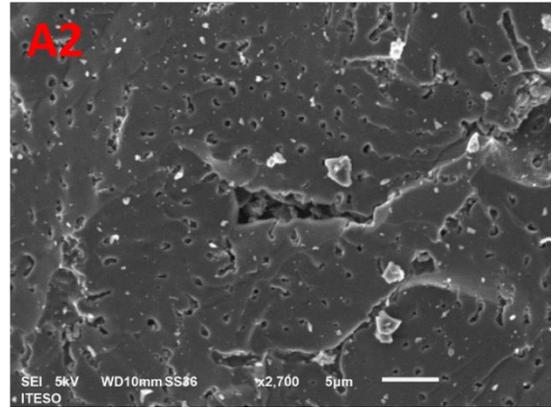
Microscopia de barrido electrónico

En la Figura 34 se muestran las micrografías realizadas a los materiales sintetizados bajo condiciones óptimas, tanto las obtenidas en el método BET, como en la capacidad de adsorción.

CPAc

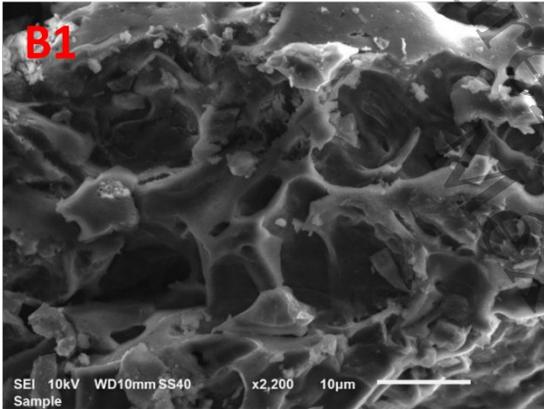


Área superficial (BET)

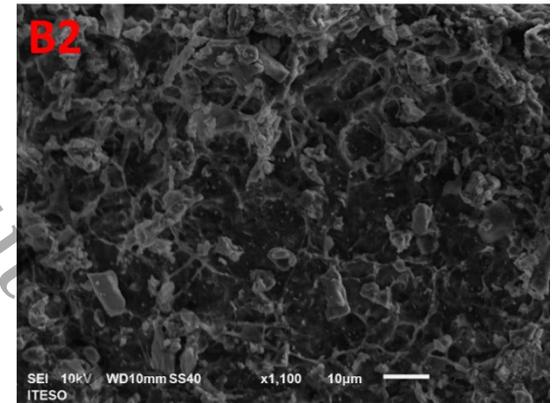


Capacidad de adsorción (CO₂)

CCa

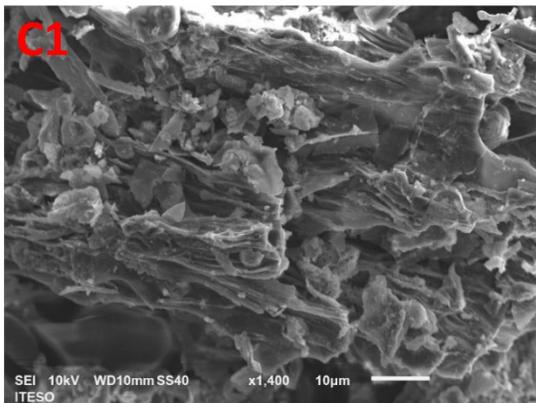


Área superficial (BET)

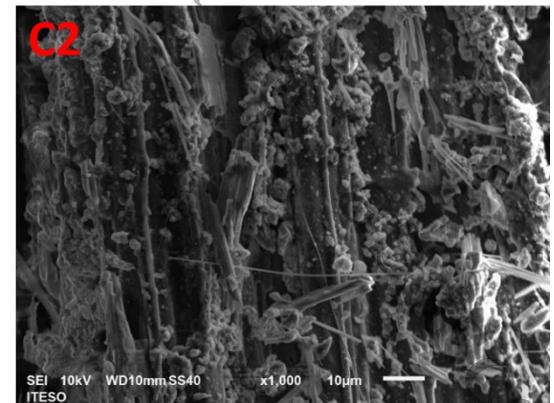


Capacidad de adsorción (CO₂)

PPIa



Área superficial (BET)



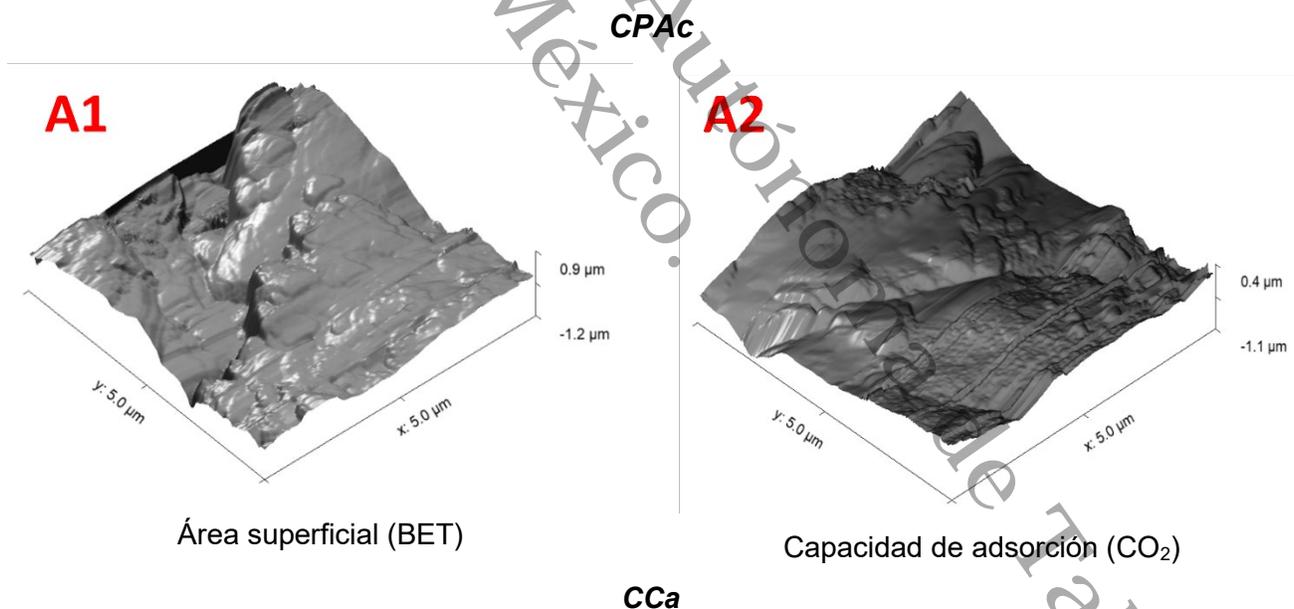
Capacidad de adsorción (CO₂)

Figura 34. Micrografías de las condiciones óptimas de cada material.

Las diferencias morfológicas presentes en las micrográficas son evidentes. En el grupo de materiales óptimos en área superficial, es notable la presencia de porosidades superficiales (A1), formación de cavidades reticuladas (B1) y superficies fibrosas desordenadas (C1). Estas diferencias se atribuyen a las elevadas temperaturas a las que se sometieron los materiales. Por su parte, el grupo de materiales óptimos en capacidad de adsorción (CO_2) muestran características distintas, por ejemplo, porosidad menos definida (A2), cavidades ligeramente reticuladas (B2) y estructuras fibrosas más ordenadas (C2). En el caso de las figuras B2 y C2 los acercamientos son menores respecto a su correspondiente, esto por la particularidad de retener electrones y no contar con imágenes más definidas de las muestras, este efecto es atribuible a la presencia de materia orgánica.

Microscopia de fuerza atómica

Se realizaron análisis topográficos mediante microscopia de fuerzas atómica, para conocer las estructuras superficiales, los resultados se pueden apreciar en la Figura 35.



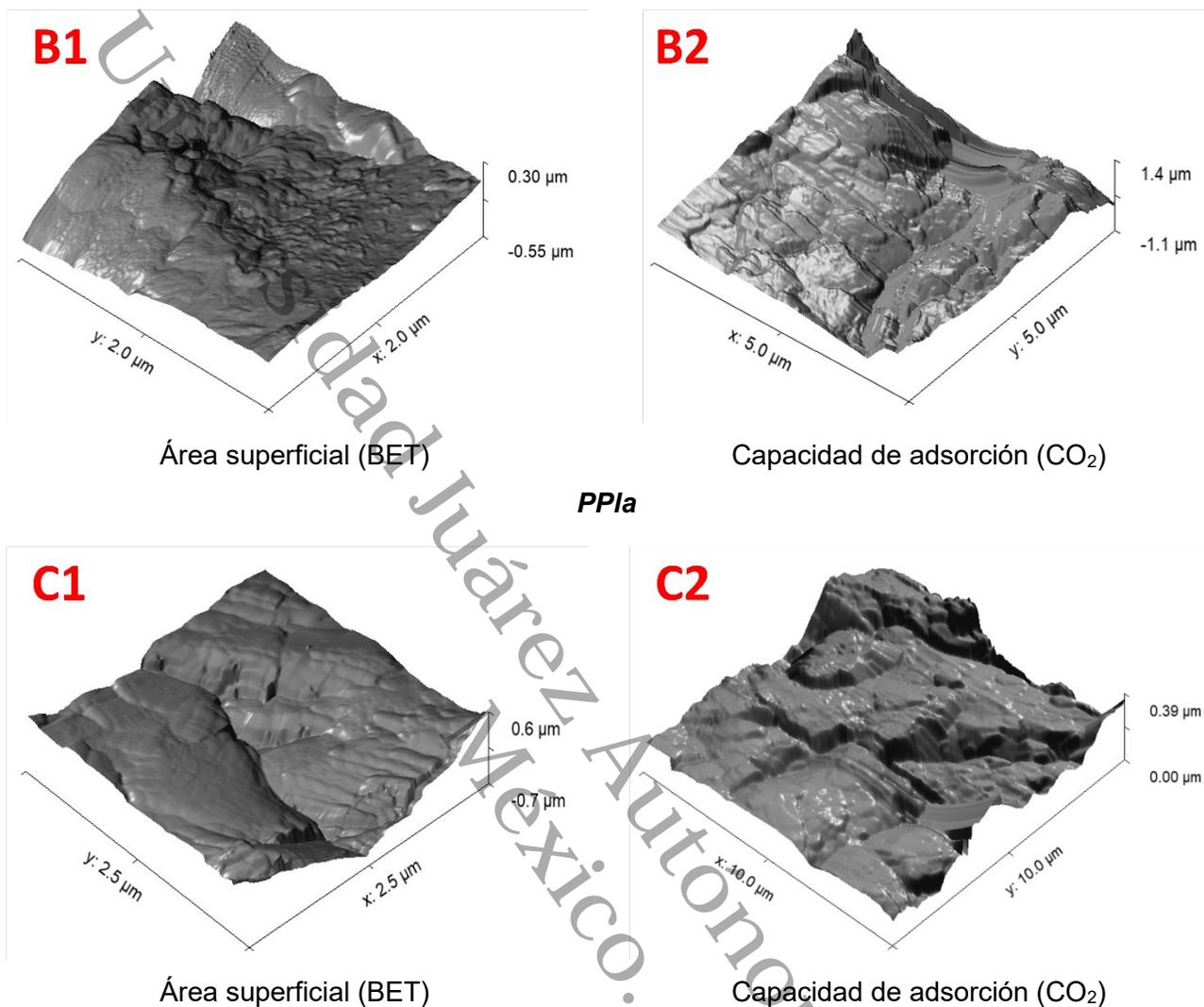


Figura 35. Imágenes topográficas obtenidas mediante Microscopia de Fuerza Atómica.

Las imágenes topográficas obtenidas muestran estructuras más uniformes y menos abruptas, para el grupo de condiciones óptimas en área superficial. Por su parte, el grupo de condiciones óptimas en capacidad de adsorción (CO₂), muestran estructuras más pronunciadas y menos uniformes. En ambos casos, la variable temperatura juega un papel importante en la uniformidad de las estructuras, por lo cual, esta variable influye en las diferencias orográficas. Paredes et al. (2005) reportan que, en materiales gráficos y fibras de carbono, sometidas a procesos térmicos como el plasma, presentan la destrucción de los cristales o áreas estructuradas en la superficie y la introducción de desorden estructural a escala atómica.

Difracción de Rayos-X

Para conocer la cristalografía y posible formación de compuestos, se realizó un análisis de difracción de rayos-X. Los resultados se muestran en la Figura 36.

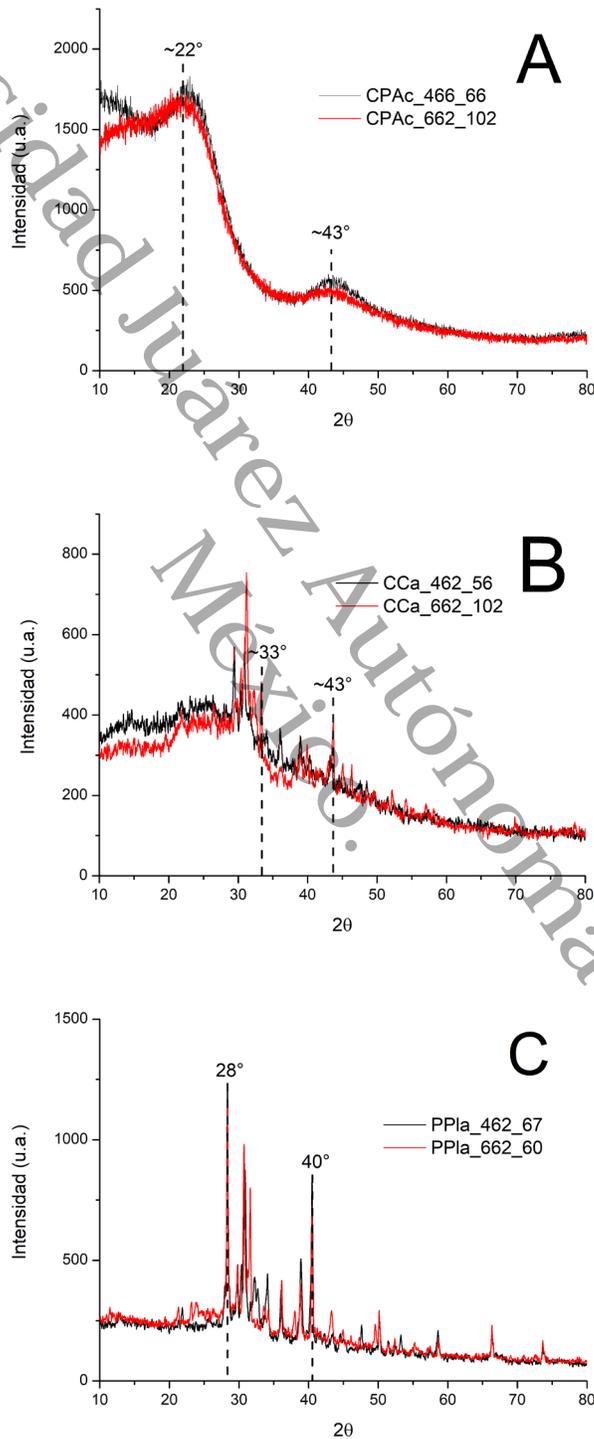


Figura 36. Difractogramas de difracción de rayos-X en materiales sintetizados bajo condiciones óptimas. A) CPAC; B) CCA; C) PPIa,

Los difractogramas obtenidos en muestras de CPAC, con picos amplios y débiles, muestran un material está poco cristalizado (Figura 36A). Se detectan dos bandas de interés, una en $\sim 22^\circ$ y en $\sim 43^\circ$, atribuibles a la presencia de estructuras gráficas débiles, similar a lo reportado por Pamidimukkala & Soni (2018), grafito hexagonal y romboédrico, respectivamente (Lee & Park, 2013). Al presentarse intensidades muy similares, en ambos materiales analizados, se puede considerar que el CPAC, forma y mantiene estructuras semi definidas desde temperaturas bajas, aunque a temperaturas más altas de activación, puede observarse una ligera disminución de intensidad, contraponiendo lo señalado por Wu et al. (2018), quienes indican que el proceso de activación incrementa las intensidades cristalográficas en carbones activados elaborados con ramas de loto. En los difractogramas de la Figura 36B, se aprecian diversas bandas, a valores de intensidad bajas. Se aprecian dos bandas relevantes, una en $\sim 33^\circ$, característica de estructuras de potasio (Balajii & Niju, 2019), y en $\sim 43^\circ$, característica de estructuras gráficas (Pamidimukkala & Soni, 2018; Wibawa et al., 2020). Finalmente, en la Figura 27C, se observan una multiplicidad de bandas a intensidades bajas, Se repitió la presencia de bandas en ~ 28 y 40° (Figura 36C), atribuibles a la presencia de potasio estructurado tetragonal (Balajii & Niju, 2019).

Grupos funcionales en materiales bajo condiciones óptimas

FTIR

En la Figura 37 se muestran los espectrogramas de las pruebas de FTIR, aplicadas a las dos condiciones óptimas, por cada precursor.

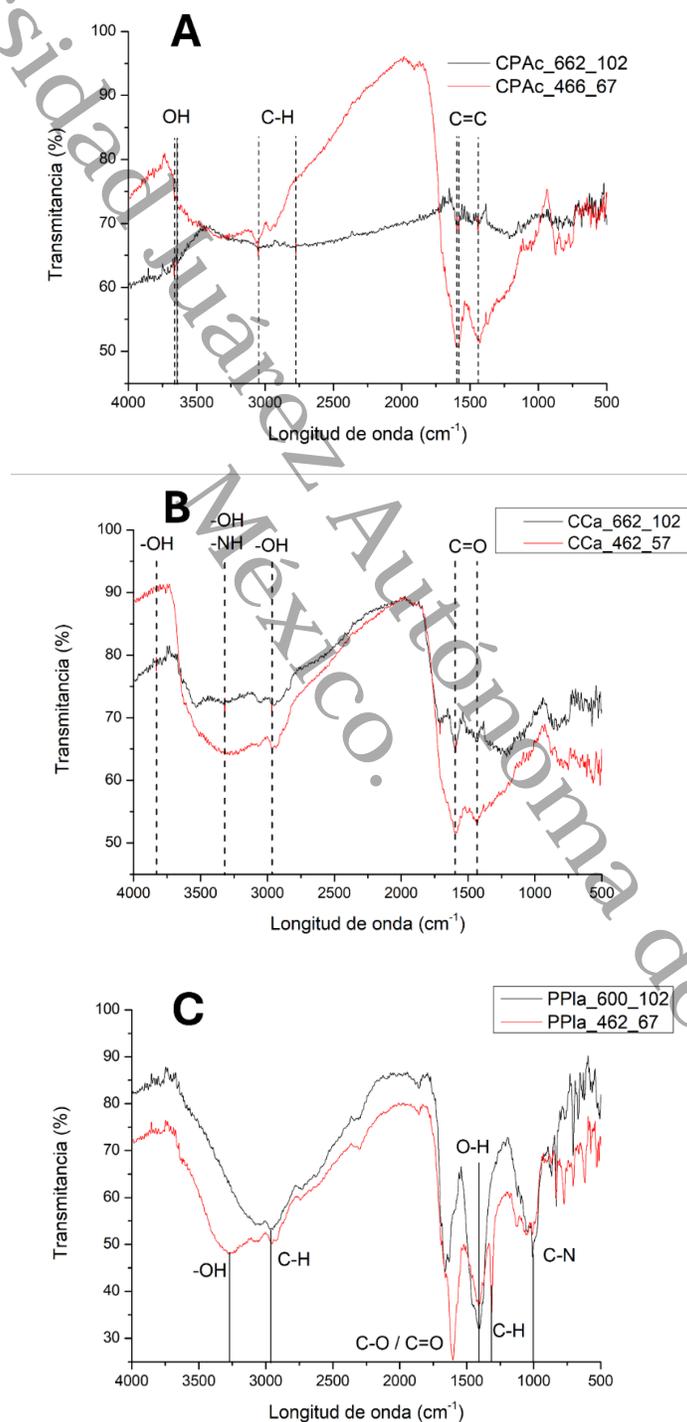


Figura 37. Comparación de espectros FTIR de muestras optimizadas, con rangos de

detección y descripción de grupos funcionales. A) CPAc bajo condiciones óptimas; B) CCa bajo condiciones óptimas; C) PPIa bajo condiciones óptimas.

En la Figura 37A, se observa la comparación de muestras de CPAc sintetizadas bajo ambas condiciones óptimas. Para las condiciones óptimas de 466°C y 67 min, se observa la región de 3704 a 3051 cm^{-1} , característica de vibración de grupos -OH, con valles intensos y anchos. Señales a 2777 cm^{-1} se pueden atribuir a grupos C-H, por vibración del estiramiento de enlaces alcanos (Nasri et al., 2014), lo que podría significar la formación de compuestos metil (CH_3) o metileno (CH_2), como lo reportan Huang et al. (2018). En la región de 1582 a 1441 cm^{-1} , se observan picos característicos de grupos C=C, por estiramiento de compuestos aromáticos (Nasri et al., 2014; Huang et al., 2018). Para las muestras de CPAc bajo condiciones óptimas de 662°C y 102 min, se presentan señales en 3051 cm^{-1} , característicos del grupo hidrógeno no enlazado o por el estiramiento de OH, se nota la ausencia de la zona de valle, característicos por algunos grupos -OH. Se muestran señales en 1598 y 1427 cm^{-1} , atribuibles a estiramiento de aromáticos como C=C (Nasri et al., 2014 y Huang et al., 2018). y algunas señales en 1367 cm^{-1} , indicativos de grupos C-O (Tobi et al., 2019).

En el caso del grupo CCa se muestra en la Figura 37B. Para el caso del análisis en los materiales optimizados a condiciones de 462°C y 102 min, muestra señales relevantes a 3283 y 2967 cm^{-1} indicativo de grupos -OH (Ahmad et al., 2013), dentro de un valle característico de este grupo funcional, por otra parte, también se observan señales a 1588 y 1428 cm^{-1} de grupos carbonilo C=C característicos de estiramiento de compuestos aromáticos (Ahmad et al., 2013). Para el caso de las muestras de CCa sintetizadas bajo condiciones óptimas de 662°C y 102 min, las señales son muy similares, con respecto a las muestras mencionadas anteriormente. Sin embargo, se presenta una señal alrededor de 3318 cm^{-1} indicativo de vibración de tensión de grupos aminas (N-H) (Jabar et al., 2022), por ejemplo NH_2 (Vieillard et al., 2018).

Por último, en la Figura 37C, se muestra la comparación de espectros en materiales de PPIa sintetizados a condiciones óptimas. Los resultados del material sintetizado a condiciones de 462°C y 67 min muestran vibración de grupos -OH con señales a 3268 cm^{-1} característicos por señales intensas y anchas. Señales en los 1601 cm^{-1} indican la presencia de grupos carbonilo (C=O) en vibración y quizá con el enlazamiento de algún grupo amida secundaria. Lapo et al. (2020) reportan señales similares atribuibles a grupos carbonilos como COO^- . Señales

alrededor de 1409 cm^{-1} indicativo de grupos O-H, predominante en grupos de ácidos carboxílicos. Se detectaron señales débiles alrededor de 1057 cm^{-1} indicativas de tensión o estiramiento de grupos aminas (C-N), por su parte, Lapo et al. (2020) indican señales cercanas a los 1015 cm^{-1} , que atribuyen a la presencia de O-C-O y C-O-C. Por otra parte, ambos espectros presentan señales muy similares, con una mayor intensidad en la transmitancia, para las muestras sintetizadas a 600°C y 102 min. Sin embargo, se muestra señales alrededor de 2961 cm^{-1} , señal de grupos alcanos C-H, atribuibles a grupos metil o metileno. (Lapo et al., 2020).

Capacidad de adsorción de CO_2 en materiales optimizados.

Se realizó una segunda ronda de pruebas para conocer las capacidades de adsorción de mmol CO_2 por g de CA, de los materiales sintetizados bajo condiciones óptimas. La Tabla 37, muestra los resultados obtenidos.

Tabla 37. Capacidades de adsorción en materiales sintetizados bajo condiciones óptimas.

Materiales	Condición optimizada	Capacidad de adsorción (mmol CO_2 / g CA)	Condición optimizada	Capacidad de adsorción (mmol CO_2 / g CA)
CPAc	466.39°C / 66.67 min	0.2216 ± 0.0996	662.13 °C / 102.42 min	0.1184 ± 0.0192
CCa	462.33 °C / 56.80 min	0.2632 ± 0.1308	662.12°C / 102.42 min	0.1514 ± 0.0425
PPIa	462.30 °C / 67.43 min	0.2161 ± 0.1113	600 °C / 102.42 min	0.3275 ± 0.1382

En esta prueba se puede apreciar la disminución en las capacidades de adsorción en materiales como CPAc y CCa, cuando su condición de síntesis es a mayores temperaturas y tiempos. Caso contrario en la capacidad de adsorción en las muestras de PPIa, en donde a mayores condiciones de síntesis, mayores capacidades de adsorción. En la Figura 38, se observa la comparación entre los materiales carbonizados versus, los sintetizados bajo condiciones óptimas.

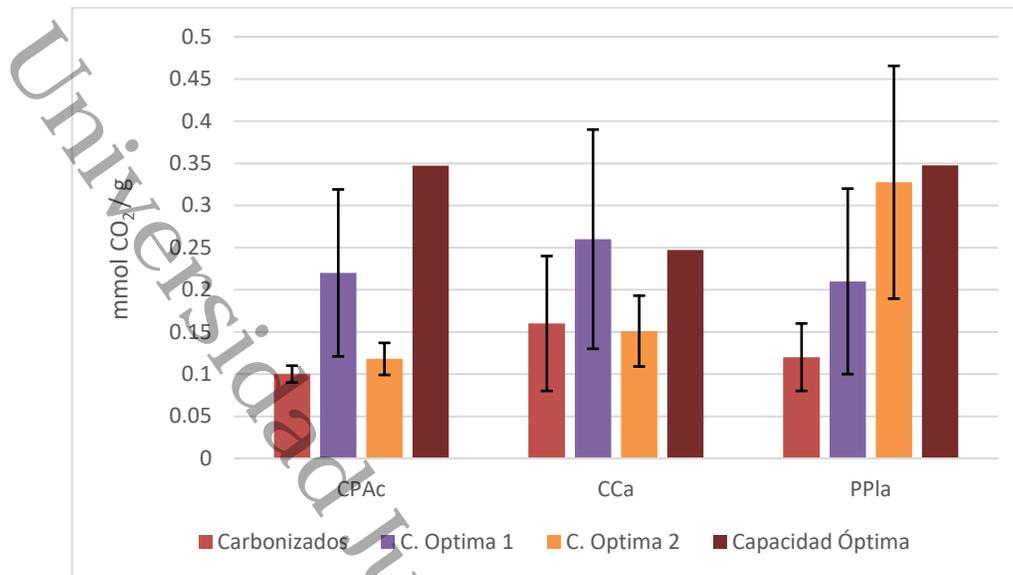


Figura 38. Comparativa en las capacidades de adsorción entre los materiales carbonizados versus, los sintetizados bajo las dos condiciones optimizadas y la capacidad óptima esperada.

Los mostrados en el gráfico, corroboran la relevancia que toma la activación de los materiales, para incrementar las capacidades de adsorción de CO₂. Se observa que el PPIa incrementa su capacidad de adsorción con respecto a mayores condiciones de temperatura y tiempo. En contraste, los resultados obtenidos en capacidades de adsorción experimental, con respecto a los esperados por el modelo matemático, solo fueron correspondientes en las muestras de CCa, ya que la condición óptima 1, es la equivalente en la cuarta barra de cada grupo de la Figura 33. Por otra parte, para el caso de PPIa los resultados de adsorción en la condición óptima 2, es similar a la capacidad óptima. Por último, las muestras de CPAC, presentan capacidades de adsorción inferiores a lo esperado en el modelo matemático.

Isotermas de adsorción de condiciones óptimas

En la Tabla 38, se muestran los resultados de las isotermas de adsorción, realizadas a cada material sintetizado bajo condiciones óptimas.

Tabla 38. Resultados obtenidos en las isotermas de adsorción.

Variables	CPAc		CCa		PPIa	
	466 °C / 66 min	662 °C / 102 min	462 °C / 57 min	662 °C / 102 min	462 °C / 57 min	600 °C / 102 min
Langmuir						
q _m	1.2274	0.5149	0.9188	0.2703	1.1447	1.8450

K_L	0.30	1.29	0.40	4.61	0.33	0.18
R^2	0.9459	0.8176	0.9648	0.529	0.9905	0.6968
Desv. Media cuadrada	3.8098	3.7140	3.2787	3.1529	3.2948	3.3815
<i>Freundlich</i>						
n	7.9239	0.4451	9.3197	7.4627	7.2674	6.3776
K_F	-2.4135	1.3486	-1.2588	0.1017	2.4068	-3.6613
R^2	0.7198	0.7451	0.5801	0.9859	0.9614	0.6964
Desv. Media cuadrada	0.2612	1.1117	0.3482	0.7744	0.2491	0.1440

Los resultados del análisis de las capacidades de adsorción, mediante las isothermas de adsorción de Langmuir, la cual se basa en procesos de adsorción monocapa, indica el comportamiento en las capacidades de adsorción, lo cual se relaciona con los resultados en la Figura 38. Las muestras de CPAC y CCA, muestran una menor capacidad de adsorción (q_m) cuando la condición de síntesis aumenta. Las condiciones más bajas de síntesis óptima, muestran ajustes (R^2) >0.90 , lo cual sugiere un ajuste satisfactorio, respecto de las condiciones de síntesis más altas. Para el caso del análisis mediante las isothermas de Freundlich, la cual se basa en el efecto multicapa. Los resultados de los materiales CPAC y CCA analizados por este método, mostraron ajustes menores (R^2), los valores de heterogeneidad (n) en su mayoría fueron superiores a 1, lo cual indica que los procesos de adsorción se presentan de forma física (Ratan et al., 2018), excepto en las muestras de CPAC sintetizadas bajo condiciones más elevadas de temperatura y tiempo.

Capacidad de enriquecimiento de biogás con materiales óptimos

Los materiales óptimos fueron sometidos a pruebas de adsorción con biogás generado en el biodigestor tipo laguna anaerobia instalado en la DACBiol-UJAT. El reactor fue alimentado con excretas de búfalo africano. El biogás empleado tuvo un proceso de limpieza para remover sulfuro de hidrógeno (H_2S) y vapor de agua. Los resultados de las pruebas se muestran en la Tabla 39.

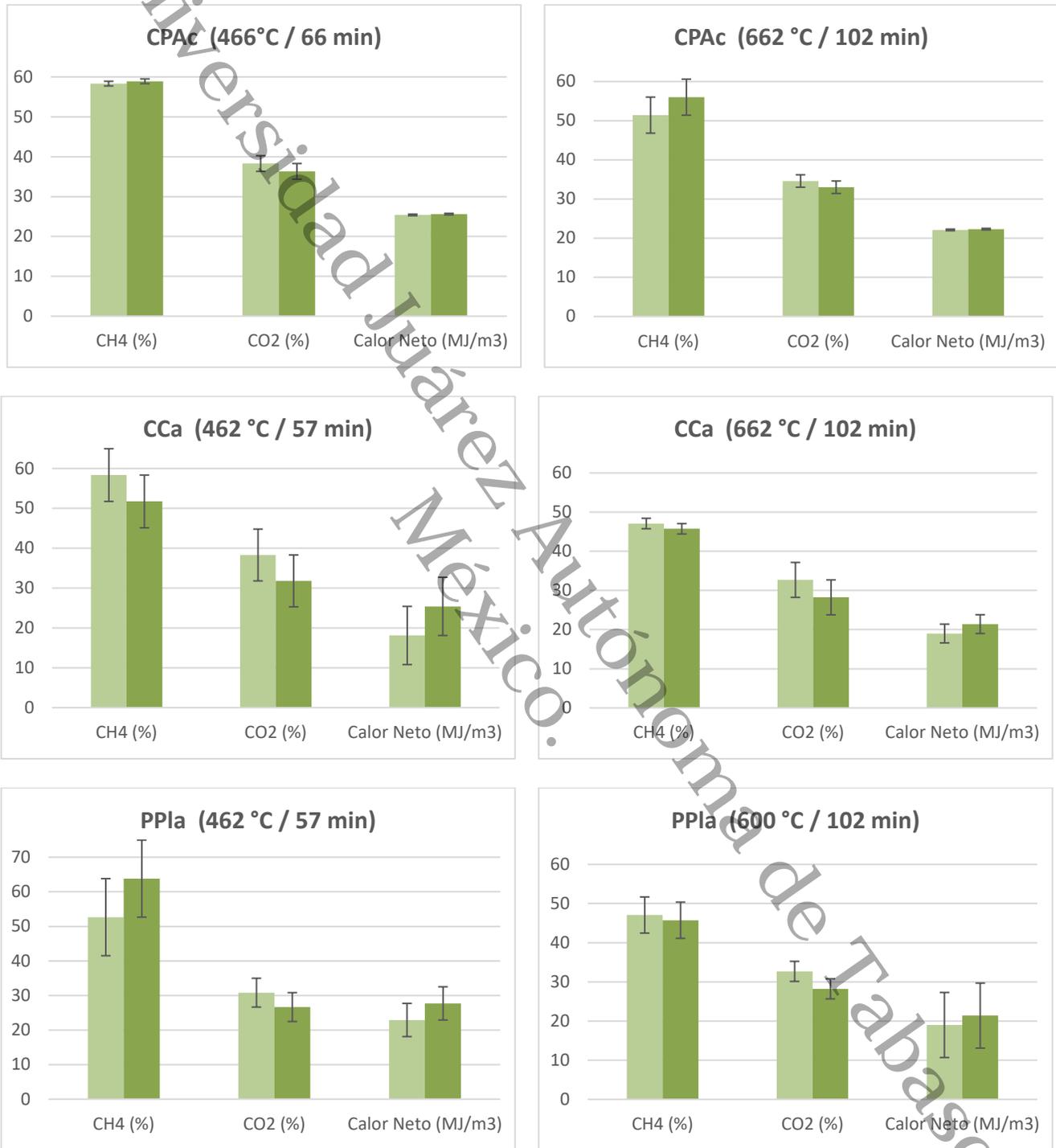
Tabla 39. Resumen de capacidades de adsorción de materiales a condiciones óptimas respecto al contacto con biogás.

Características del biogás	CPAc				CCa				PPIa			
	466 °C / 66 min		662 °C / 102 min		462 °C / 57 min		662 °C / 102 min		462 °C / 57 min		600 °C / 102 min	
	Biogás inicial	Biogás enriquecido	Biogás inicial	Biogás enriquecido	Biogás inicial	Biogás enriquecido	Biogás inicial	Biogás enriquecido	Biogás inicial	Biogás enriquecido	Biogás inicial	Biogás enriquecido
CH ₄ (%)	58.33	58.92	51.4	56	58.33	51.72	47.08	45.75	52.66	63.82	44.82	49.44
CO ₂ (%)	38.29	36.32	34.59	33	38.29	31.79	32.69	28.23	30.81	26.64	24.54	21.98
H ₂ S (%)	2	0	0	0	0	0	1	0	6	0	0	0
Calor Neto (MJ/m ³)	25.4	25.6	22.1	22.3	18.1	25.4	19	21.4	22.9	27.7	19.4	27.7

*Azul: disminución

*Gris: incremento

En la Figura 39 se muestran las comparaciones entre materiales óptimos, respecto a la capacidad de enriquecimiento del biogás.



*Verde claro: inicio
 *Verde intenso: final

Figura 39. Comparación gráfica en pruebas de enriquecimiento de biogás.

Es notorio que, en todas las pruebas se observa una disminución del CO_2 . Sin embargo, también se observaron casos en los que existió una disminución de la concentración de CH_4 , como en los materiales CCa (ambos), y PPIa (600°C / 102min). Esto puede deberse a una competencia en selectividad de ambas moléculas, respecto a la capacidad de adsorción del material. Por otro lado, en todos las pruebas, se mostraron incrementos en el contenido energético del biogás, principalmente en los materiales CCa (ambos), y PPIa (ambos). Lo que sirve para entender que a pesar de la ligera disminución de la concentración de CH_4 , la disminución del CO_2 , tiene un efecto más significativo en el contenido energético del combustible. Así mismo, el material CPAc, en ambas condiciones, presentó las menores disminuciones de CO_2 , lo cual se refleja en un insignificante incremento en la capacidad calorífica. Pese a que las reducciones de CO_2 no fueron las esperadas, las capacidades de adsorción individualmente fueron relevantes. Se teoriza que el mecanismo de contacto entre los materiales y el biogás no fue el adecuado, ya que, en algunas pruebas en las etapas de vacío del dispositivo, se evidenció material esparcido fuera de los recipientes (Figura 40). Por lo tanto, se debe plantear una mejor opción de contacto entre el CA y el biogás.



Figura 40. Material esparcido en el dispositivo de adsorción.

Finalmente, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) a los resultados obtenidos de calor neto de los seis grupos de materiales evaluados, para comparar entre todos los grupos, el material que mejores capacidades de enriquecimiento de biogás presentaron (Figura 41).

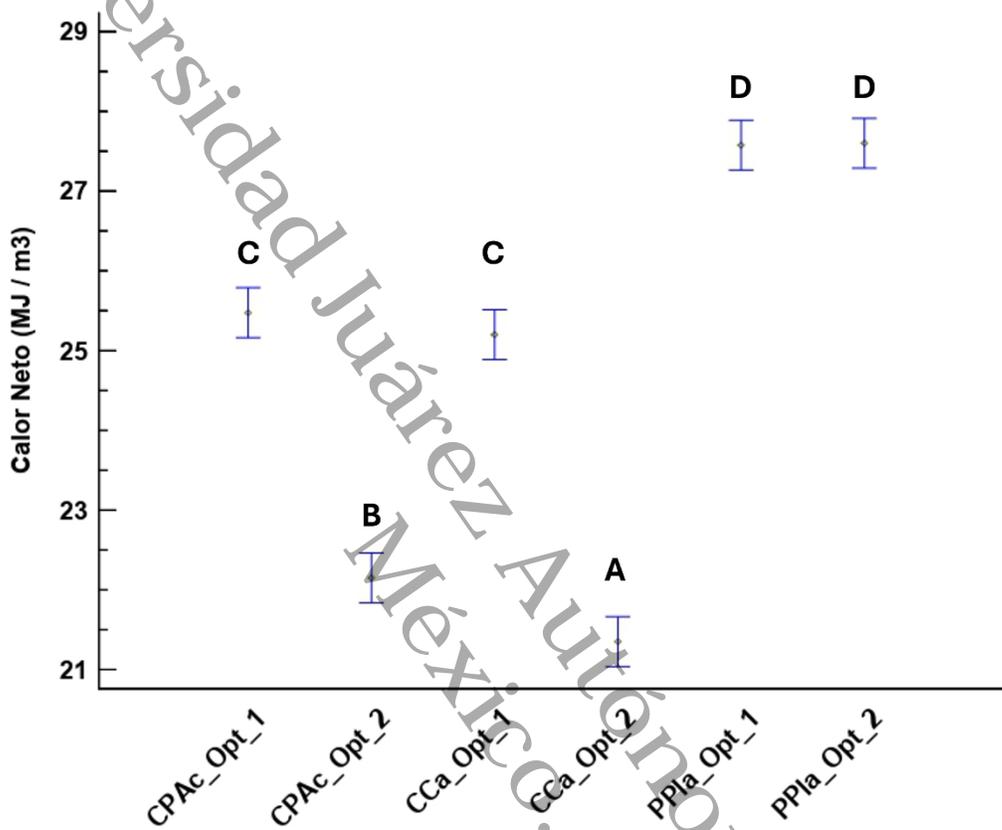


Figura 41. Prueba de ANOVA a los valores de calor neto (MJ m⁻³) de los grupos de materiales. Letras iguales refiere a igualdad en grupos, letras distintas desigualdades.

En el ANOVA realizado, se empleó una prueba de Tukey y con un nivel de confianza del 95% se obtuvo un P-valor de 0.00001 lo que indica altas diferencias significativas entre los grupos evaluados. De forma particular, los grupos con menores capacidades de enriquecimiento fueron el CPAc (B) y CCA (A) en sus segundas condiciones óptimas (662°C y 102 min), mientras que, para estos mismos grupos, pero en las primeras condiciones óptimas (~460°C y ~60 min) presentaron las mayores capacidades de enriquecimiento de biogás (C). Sin embargo, el grupo PPla (D) en ambas condiciones de síntesis, presentaron las mayores capacidades de enriquecimiento de todos los grupos evaluados.

VIII. CONCLUSIÓN

Los materiales lignocelulósicos residuales, empleados en la presente investigación, cuentan con las características analíticas y elementales para ser empleados como precursores en la síntesis de carbón activado. La temperatura y tiempo del proceso de pirólisis fueron eficientes en la obtención mayoritaria de material sólido carbonoso, el cual se empleó en la etapa de activación.

La activación física de los materiales pirolizados, mediante vapor de agua como agente activador, mostró cambios importantes favorables. Estos cambios fueron notorios en la morfología de los materiales analizados, los cuales, mostraron cambios significativos en cada una de las etapas de síntesis, como en el aumento de los tamaños de poro, mayores capacidades de adsorción, incremento en la selectividad de adsorción de CO₂ puro y en la selectividad en forma de biogás. Cumpliendo la primer hipótesis planteada en esta investigación. Además, se redujo la generación de residuos peligrosos, la cual es una problemática en los procesos de activación química.

Pese a que los valores de áreas superficiales son muy inferiores a lo reportado en la literatura, estos permitieron determinar las condiciones óptimas en los procesos de síntesis. Las capacidades de adsorción predichas y observadas tuvieron similitudes en los materiales CPAC y CCA, mientras que, para el PPIa, la capacidad aumentó con respecto a una mayor condición de síntesis (temperatura - tiempo). Estos resultados, permiten cumplir con la segunda hipótesis de investigación.

Los análisis de la capacidad de adsorción evaluadas mediante los isothermas de adsorción indican que, en la etapa de pirólisis, al obtener biocarbón, las funcionalidades son tendientes a capacidades multicapas, con mecanismos de quimisorción. En las etapas de activación y replicación de condiciones óptimas, bajo el mismo método, los mecanismos de adsorción se comportan en forma de monocapa, y las capacidades de adsorción terminan siendo por fisisorción.

La presente investigación deja importantes áreas de oportunidad que deberán ser estudiadas en trabajos posteriores como: Analizar las áreas superficiales de los materiales, mediante

pruebas y presentación de materiales con mayor exactitud; Probar la funcionalidad de los biocarbones en la adsorción directa con el gas de interés, prescindiendo de la etapa de activación. Por último, la prueba de adsorción de los materiales y el gas de interés, evaluando materiales de soporte que permitan mejorar el contacto entre ambos protagonistas, como pueden ser las esponjas de biocarbón.

La presente investigación tiene aportes importantes: la valorización de materiales residuales, los cuales, en este momento no cuentan con algún interés de aprovechamiento, permitiendo abrir una posibilidad de brindar valor agregado a estos; el aporte al estado del arte de la metodología de síntesis de carbón activado para el PPIa, del cual se tiene escasa información al respecto; la capacidad de aplicación de estos materiales en la limpieza de gases, aunque en específico se busca reducir el CO₂, también se observó remoción en H₂S; en este último aporte, también se destaca que los materiales fueron sintetizados y aplicados en forma base, sin dopaje o usados como material de soporte, lo cual, permite tener información elemental, para desarrollar líneas de investigación en su uso como soporte de otros compuestos.

Finalmente, el desarrollo de esta investigación permitirá detonar diversas líneas de investigación, como la obtención de otros productos de valor agregado mediante pirólisis, como la obtención de bioaceites con aplicación en biocombustibles; el uso de los materiales en sistemas de limpieza de gases y atmosferas respirables, como los empleados en equipos de protección personal para atmósferas peligrosas; el uso de éstos en depuración de contaminantes en medios líquidos; el soporte de estos materiales en otros que aumenten el área superficial y volumen de contacto.

IX. REFERENCIAS

- Abd, A. A., Naji, S. Z., Hashim, A. S., & Othman, M. R. (2020). Carbon dioxide removal through physical adsorption using carbonaceous and non-carbonaceous adsorbents: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104142. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104142>
- Abdulrasheed, A. A., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Zaini, M. A., Gambo, Y., & Ibrahim, M. (2018). Surface modification of activated carbon for adsorption of SO₂ and NO_x: A review of existing and emerging technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 94, 1067–1085. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.011>
- Ahmad, F., Ashri, W. M., Ahmad, M. A., Radzi, R., & Azmi, A. A. (2013). The effects of CO₂ activation, on porosity and surface functional groups of cocoa (*Theobroma cacao*) - Shell based activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(3), 378–388. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.06.004>
- Ahmad, T., & Danish, M. (2018). Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review. *Journal of Environmental Management*, 206, 330–348. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.061>
- Ajewole, T. O., Elehinafe, F. B., Okedere, O. B., & Somefun, T. E. (2021). Agro-residues for clean electricity: A thermo-property characterization of cocoa and kolanut waste blends. *Heliyon*, 7(9), 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08055>
- Alonso-Vicario, A., Ochoa-Gómez, J. R., Gil-Río, S., Gómez-Jiménez-Aberasturi, O., Ramírez-López, C. A., Torrecilla-Soria, J., & Domínguez, A. (2010). Purification and upgrading of biogas by pressure swing adsorption on synthetic and natural zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, 134(1–3), 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.05.014>
- Alonso, D. M., Wettstein, S. G., & Dumesic, J. A. (2012). Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. *Chemical Society Reviews*, 41(24), 8075–8098. <https://doi.org/10.1039/c2cs35188a>
- Álvarez, M., & Carrasco, F. (2014). Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón. In *Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón*.
- Álvarez, N., Gil, M. V., Rubiera, F., & Pevida, C. (2017). Kinetics of CO₂ adsorption on cherry stone-based carbons in CO₂/CH₄ separations. *Chemical Engineering Journal*, 307, 249–257. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.077>
- Álvarez, N., Gil, M. V., Rubiera, F., & Pevida, C. (2018). Simplistic approach for preliminary screening of potential carbon adsorbents for CO₂ separation from biogas. *Journal of CO₂ Utilization*, 28, 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2018.10.001>
- American Society of Testing Methods. (2002). *Standard test methods for moisture, ash, and organic matter of peat and organic soils*. ASTM D-2974. <https://www.astm.org/d2974-14.html>
- American Society of Testing Methods. (2015). *Standard Test Method for Gross Calorific and Ash Value of Waste Materials*. ASTM D-5468. <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D5468-02.htm>

- Angelidaki, I., Treu, L., Tsapekos, P., Luo, G., Campanaro, S., Wenzel, H., & Kougias, P. G. (2018). Biogas upgrading and utilization: Current status and perspectives. *Biotechnology Advances*, 36(2), 452–466. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2018.01.011>
- Angin, D. (2014). Production and characterization of activated carbon from sour cherry stones by zinc chloride. *Fuel*, 115, 804–811. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.04.060>
- Antonyraj, C. A., & Haridas, A. (2018). A lignin-derived sulphated carbon for acid catalyzed transformations of bio-derived sugars. *Catalysis Communications*, 104, 101–105. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.10.029>
- Ao, W., Fu, J., Mao, X., Kang, Q., Ran, C., Liu, Y., Zhang, H., Gao, Z., Li, J., Liu, G., & Dai, J. (2018). Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 92, 958–979. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.04.051>
- Aqsha, A., Tijani, M. M., Moghtaderi, B., & Mahinpey, N. (2017). Catalytic pyrolysis of straw biomasses (wheat, flax, oat and barley) and the comparison of their product yields. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 125, 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.03.022>
- Arenillas, A., Smith, K. M., Drage, T. C., & Snape, C. E. (2005). CO₂ capture using some fly ash-derived carbon materials. *Fuel*, 84(17), 2204–2210. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.04.003>
- Arroyo, J. J., Villarroel, D., de Freitas, K. C., Martínez, C. A., & Sapag, K. (2018). Applicability of activated carbon obtained from peach stone as an electrochemical sensor for detecting caffeine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 822, 171–176. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.05.028>
- Asim, N., Emdadi, Z., Mohammad, M., Yarmo, M. A., & Sopian, K. (2015). Agricultural solid wastes for green desiccant applications: An overview of research achievements, opportunities and perspectives. *Journal of Cleaner Production*, 91, 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.015>
- ASTM. (2006). Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon 1. *ASTM International*, 94(Reapproved), 1–5. <https://doi.org/10.1520/D4607-14.2>
- Bai, B. C., Kim, E. A., Lee, C. W., Lee, Y. S., & Im, J. S. (2015). Effects of surface chemical properties of activated carbon fibers modified by liquid oxidation for CO₂ adsorption. *Applied Surface Science*, 353, 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.046>
- Baker, M. J., Trevisan, J., Bassan, P., Bhargava, R., Butler, H. J., Dorling, K. M., Fielden, P. R., Fogarty, S. W., Fullwood, N. J., Heys, K. A., Hughes, C., Lasch, P., Martin-Hirsch, P. L., Obinaju, B., Sockalingum, G. D., Sulé-Suso, J., Strong, R. J., Walsh, M. J., Wood, B. R., ... Martin, F. L. (2014). Using Fourier transform IR spectroscopy to analyze biological materials. *Nature Protocols*, 9(8), 1771–1791. <https://doi.org/10.1038/nprot.2014.110>
- Balajii, M., & Niju, S. (2019). A novel biobased heterogeneous catalyst derived from *Musa acuminata* peduncle for biodiesel production – Process optimization using central composite design. *Energy Conversion and Management*, 189(March), 118–131. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.03.085>

- Baldelli, A., Triyanovic, U., Sipkens, T. A., & Rogak, S. N. (2020). On determining soot maturity: A review of the role of microscopy- and spectroscopy-based techniques. *Chemosphere*, 252, 126532. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126532>
- Bamdad, H., Hawboldt, K., & MacQuarrie, S. (2018). A review on common adsorbents for acid gases removal: Focus on biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 81, 1705–1720. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.261>
- Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). Activated Adsorption Carbon. In Taylor & Francis Group (Ed.), *Chromatographia* (Vol. 3, Issue 1). <https://doi.org/10.1007/BF02276400>
- Bargougui, R., Bouazizi, N., Brun, N., Fotsing, P. N., Thoumire, O., Ladam, G., Woumfo, E. D., Mofaddel, N., Derf, F. Le, & Vieillard, J. (2018). Improvement in CO₂ adsorption capacity of cocoa shell through functionalization with amino groups and immobilization of cobalt nanoparticles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 325–331. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.079>
- Barkauskas, J., & Dervinyte, M. (2004). Investigation of the functional groups on the surface of activated carbons. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 69(5), 363–375. <https://doi.org/10.2298/JSC0405363B>
- Basu, S., Khan, A. L., Cano-Odena, A., Liu, C., & Vankelecom, I. F. J. (2010). Membrane-based technologies for biogas separations. In *Chemical Society Reviews* (Vol. 39, Issue 2, pp. 750–768). <https://doi.org/10.1039/b817050a>
- Berhe, T., Wang, S., & Nam, H. (2019). Adsorption of H₂S, NH₃ and TMA from indoor air using porous corncob activated carbon: Isotherm and kinetics study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(4). <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103234>
- Boehm, H. P. (1966). Chemical Identification of Surface Groups. *Advances in Catalysis*, 16(C), 179–274. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60354-5](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60354-5)
- Boehm, H. P. (2002). Surface oxides on carbon and their analysis: A critical assessment. *Carbon*, 40(2), 145–149. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8)
- British Petroleum. (2019). *Statistical Review of World Energy 2019*.
- British Petroleum. (2024). *Energy Outlook - 2024 edition*. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2024.pdf>
- Budzianowski, W. M. (2016). A review of potential innovations for production, conditioning and utilization of biogas with multiple-criteria assessment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 1148–1171. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.054>
- Cagnon, B., Py, X., Guillot, A., & Stoeckli, F. (2003). The effect of the carbonization/activation procedure on the microporous texture of the subsequent chars and active carbons. *Microporous and Mesoporous Materials*, 57(3), 273–282. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00597-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00597-8)
- Campbell, Q. P., Bunt, J. R., Kasaini, H., & Kruger, D. J. (2012). The preparation of activated carbon from South

- African coal. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 112(1), 37–44. <http://www.scielo.org.za/pdf/jsaimm/v112n1/v112n1a10.pdf>
- Cao, L., Yu, I. K., Liu, Y., Ruan, X., Tsang, D. C., Hunt, A. J., Ok, Y. S., Song, H., & Zhang, S. (2018). Lignin valorization for the production of renewable chemicals: State of the art review and future prospects. *Bioresource Technology*, 269, 465–475. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.065>
- Carrier, M., Hardie, A. G., Uras, Ü., Görgens, J., & Knoetze, J. (2012). Production of char from vacuum pyrolysis of South-African sugar cane bagasse and its characterization as activated carbon and biochar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 96, 24–32. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.02.016>
- Castellani, B., Rossi, F., Filippini, M., & Nicolini, A. (2014). Hydrate-based removal of carbon dioxide and hydrogen sulphide from biogas mixtures: Experimental investigation and energy evaluations. *Biomass and Bioenergy*, 70, 330–338. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2014.08.026>
- Cecen, F., & Özgür, A. (2012). *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment Integration of Adsorption and Biological Treatment* (Issue July). Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA.
- Chang, C.-F., Chang, C.-Y., & Tsai, W.-T. (2000). Effects of Burn-off and Activation Temperature on Preparation of Activated Carbon from Corn Cob Agrowaste by CO₂ and Steam. *Journal of Colloid and Interface Science*, 232(1), 45–49. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7171>
- Chen, B., Zhou, D., & Zhu, L. (2008). Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures. *Environmental Science & Technology*, 42(14), 5137–5143. <https://doi.org/10.1021/es8002684>
- Chen, P. A., Cheng, H. C., & Wang, H. P. (2018). Activated carbon recycled from bitter-tea and palm shell wastes for capacitive desalination of salt water. *Journal of Cleaner Production*, 174, 927–932. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.034>
- Chen, S., Liu, Z., Jiang, S., & Hou, H. (2020). Carbonization: A feasible route for reutilization of plastic wastes. *Science of the Total Environment*, 710, 136250. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136250>
- Chen, S. S., Wang, L., Yu, I. K. M., Tsang, D. C. W., Hunt, A. J., Jérôme, F., Zhang, S., Ok, Y. S., & Poon, C. S. (2018). Valorization of lignocellulosic fibres of paper waste into levulinic acid using solid and aqueous Brønsted acid. *Bioresource Technology*, 247, 387–394. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.110>
- Dąbrowski, A., Podkościelny, P., Hubicki, Z., & Barczak, M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - A critical review. *Chemosphere*, 58(8), 1049–1070. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.067>
- Danish, M., & Ahmad, T. (2018). A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 87, 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.02.003>
- Daud, W. (2004). Comparison on pore development of activated carbon produced from palm shell and coconut

- shell. *Bioresource Technology*, 93(1), 63–69. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.09.015>
- De Bhowmick, G., Sarmah, A. K., & Sen, R. (2019). Zero-waste algal biorefinery for bioenergy and biochar: A green leap towards achieving energy and environmental sustainability. *Science of the Total Environment*, 650, 2467–2482. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.10.002>
- Dietrich Fengel, G. W. (1989). *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions* (2nd ed.).
- Díez, N., Álvarez, P., Granda, M., Blanco, C., Santamaría, R., & Menéndez, R. (2015). CO₂ adsorption capacity and kinetics in nitrogen-enriched activated carbon fibers prepared by different methods. *Chemical Engineering Journal*, 281, 704–712. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.126>
- El Hannafi, N., Boumakhlá, M. A., Berrama, T., & Bendjama, Z. (2008). Elimination of phenol by adsorption on activated carbon prepared from the peach cores: modelling and optimisation. *Desalination*, 223(1–3), 264–268. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.229>
- Elisadiki, J., Jande, Y. A. C., Machunda, R. L., & Kibona, T. E. (2019). Porous carbon derived from *Artocarpus heterophyllus* peels for capacitive deionization electrodes. *Carbon*, 147, 582–593. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.03.036>
- Elshaarani, M., Yaakob, Z., Dahlan, K., & Mohammad, M. (2013). Jatropha deoiled cake filler-reinforced medium-density polyethylene biocomposites: Effect of filler loading and coupling agent on the mechanical, dynamic mechanical and morphological properties. *Polymer Composites*, 34(5), 746–756. <https://doi.org/10.1002/pc.22479>
- Elshaarani, T., Yaakob, Z., Zaman, M. D., Mohammad, M., & Abdullah, S. R. (2012). Mechanical properties, morphology, flammability, and thermokinetic investigation of high-density polyethylene/Jatropha deoiled cake composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 126, 78–88. <https://doi.org/10.1002/app.36384>
- Enniya, I., Rghioui, L., & Jourani, A. (2018). Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 7, 9–16. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2017.11.003>
- Environmental Protection Agency USA. (1996). *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry*. EPA, METHOD 6010B. <https://www.epa.gov/sites/production/files/documents/6010b.pdf>
- Epp, J. (2016). X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00004-3>
- Fadley, C. S. (2005). X-ray photoelectron spectroscopy and diffraction in the hard X-ray regime: Fundamental considerations and future possibilities. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 547(1), 24–41. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2005.05.009>
- Farooq, M., Bell, A. H., Almustapha, M. N., & Andresen, J. M. (2017). Bio-methane from an-aerobic digestion using

- activated carbon adsorption. *Anaerobe*, 46, 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.anaerobe.2017.05.003>
- Federación Mexicana de Palma de Aceite. (2020). *México Palmero en Cifras*. Anuario Estadístico 2020. http://femexpalma.com.mx/femexpalma.ftp/anuario_estadistico_2020.pdf
- Fidel, R. B., Laird, D. A., & Thompson, M. L. (2013). Evaluation of Modified Boehm Titration Methods for Use with Biochars. *Journal of Environmental Quality*, 42(6), 1771–1778. <https://doi.org/10.2134/jeq2013.07.0285>
- Figueiredo, J. L., & Pereira, M. F. R. (2010). The role of surface chemistry in catalysis with carbons. *Catalysis Today*, 150(1–2), 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.04.010>
- Figueiredo, L., Pereira, M., Freitas, M., & Orfaó, J. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37, 1379–1389.
- Florian, T. D., Villani, N., Aguedo, M., Jacquet, N., Thomas, H. G., Gerin, P., Magali, D., & Richel, A. (2019). Chemical composition analysis and structural features of banana rachis lignin extracted by two organosolv methods. *Industrial Crops and Products*, 132, 269–274. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.022>
- Freedonia. (2018). *Global activated carbon* (Issue 3692). <https://hubs.ly/H0fTC5K0%0ATable>
- Fuente, E., Menéndez, J. A., Díez, M. A., Suárez, D., & Montes, M. A. (2003). Infrared Spectroscopy of Carbon Materials: A Quantum Chemical Study of Model Compounds. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(26), 6350–6359. <https://doi.org/10.1021/jp027482g>
- García, E. V. (2014). *Desarrollo de materiales para adsorción*. Universidad de Málaga.
- Garg, D., Kumar, S., Sharma, K., & Majumder, C. B. (2019). Application of waste peanut shells to form activated carbon and its utilization for the removal of Acid Yellow 36 from wastewater. *Groundwater for Sustainable Development*, 8, 512–519. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.01.010>
- Ghani, Z. A., Yusoff, M. S., Zaman, N. Q., Zamri, M. F., & Andas, J. (2017). Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. *Waste Management*, 62, 177–187. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.026>
- Goertzen, S. L., Thériault, K. D., Oickle, A. M., Tarasuk, A. C., & Andreas, H. A. (2010). Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon*, 48(4), 1252–1261. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.11.050>
- Gómez, A., Klose, W., & Rincón, S. (2010). *Carbón activado de cuesco de palma Estudio de termogravimetría y estructura*. www.upress.uni-kassel.de
- González, J., Román, S., Encinar, J., & Martínez, G. (2009). Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1–2), 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.035>
- González, P. (2018). Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82, 1393–1414.

<https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.117>

- Gray, M. L., Soong, Y., Champagne, K. J., Baltrus, J., Stevens, R. W., Toochinda, P., & Chuang, S. S. C. (2004). CO₂ capture by amine-enriched fly ash carbon sorbents. *Separation and Purification Technology*, 35(1), 31–36. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(03\)00113-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(03)00113-8)
- Grillo, G., Boffa, L., Binello, A., Mantegna, S., Cravotto, G., Chemat, F., Dizhbite, T., Lauberte, L., & Telysheva, G. (2019a). Analytical dataset of Ecuadorian cocoa shells and beans. *Data in Brief*, 22, 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.11.129>
- Grillo, G., Boffa, L., Binello, A., Mantegna, S., Cravotto, G., Chemat, F., Dizhbite, T., Lauberte, L., & Telysheva, G. (2019b). Cocoa bean shell waste valorisation; extraction from lab to pilot-scale cavitation reactors. *Food Research International*, 115, 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.08.057>
- Gu, M., Zhang, B., Qi, Z., Liu, Z., Duan, S., Du, X., & Xian, X. (2015). Effects of pore structure of granular activated carbons on CH₄ enrichment from CH₄/N₂ by vacuum pressure swing adsorption. *Separation and Purification Technology*, 146, 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.03.051>
- Gundogdu, A., Duran, C., Senturk, H. B., Soylak, M., Imamoglu, M., & Onal, Y. (2013). Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 249–259. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.07.008>
- Gusain, R., Kumar, N., & Ray, S. S. (2020). Recent advances in carbon nanomaterial-based adsorbents for water purification. *Coordination Chemistry Reviews*, 405, 213111. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213111>
- Hameed, B., Din, A., & Ahmad, A. (2007). Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 819–825. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.049>
- Hansma, P. (1990). Atomic force microscopy. *Physics Today*, 43(10), 23–30. <https://doi.org/10.1063/1.881238>
- Heimann, R. B., Evsyukov, S. E., & Koga, Y. (1997). Carbon allotropes: A suggested classification scheme based on valence orbital hybridization. *Carbon*, 35(10–11), 1654–1658. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)82794-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)82794-7)
- Heo, Y. J., & Park, S. J. (2015). A role of steam activation on CO₂ capture and separation of narrow microporous carbons produced from cellulose fibers. *Energy*, 91, 142–150. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.08.033>
- Herald, E., Lestari, W. W., Permatasari, D., & Arimurti, D. D. (2018). Biosorbent from tomato waste and apple juice residue for lead removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 1201–1208. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.026>
- Hernández, M., Yperman, J., Carleer, R., Maggen, J., Daddi, D., Gryglewicz, G., Van der Bruggen, B., Falcón Hernández, J., & Otero Calvis, A. (2018). Adsorption of Ni(II) on spent coffee and coffee husk based activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(1), 1161–1170. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.045>

- Hidayu, A. R., & Muda, N. (2016). Preparation and Characterization of Impregnated Activated Carbon from Palm Kernel Shell and Coconut Shell for CO₂ Capture. *Procedia Engineering*, 148, 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.463>
- Hsu, S. H., Huang, C. S., Chung, T. W., & Gao, S. (2014). Adsorption of chlorinated volatile organic compounds using activated carbon made from *Jatropha curcas* seeds. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(5), 2526–2530. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.05.028>
- Hu, Y. H., & Ruckenstein, E. (2006). Applicability of Dubinin-Astakhov equation to CO₂ adsorption on single-walled carbon nanotubes. *Chemical Physics Letters*, 425(4–6), 306–310. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.05.059>
- Huang, Y., Liu, H., Yuan, H., Zhan, H., Zhuang, X., Yuan, S., Yin, X., & Wu, C. (2018). Relevance between chemical structure and pyrolysis behavior of palm kernel shell lignin. *Science of the Total Environment*, 633, 785–795. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.238>
- Inagaki, M., & Tascón, J. M. D. (2006). Chapter 2 Pore formation and control in carbon materials. *Interface Science and Technology*, 7(C), 49–105. [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80011-6](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80011-6)
- Instituto Nacional de Estadística y Geografía. (2016). Actividades económicas. Tabasco. *Economía*. <http://cuentame.inegi.org.mx/monografias/informacion/tab/economia/>
- International, A. (n.d.). *Standard Test Method for Acid-Insoluble Lignin in Wood 1*.
- Ioannidou, O., & Zabaniotou, A. (2007). Agricultural residues as precursors for activated carbon production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(9), 1966–2005. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2006.03.013>
- Ishak, M. R., Sapuan, S. M., Leman, Z., Rahman, M. Z., Anwar, U. M., & Siregar, J. P. (2013). Sugar palm (*Arenga pinnata*): Its fibres, polymers and composites. *Carbohydrate Polymers*, 91(2), 699–710. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.073>
- Jabar, J. M., Adebayo, M. A., Owokotomo, I. A., Odusote, Y. A., & Yılmaz, M. (2022). Synthesis of high surface area mesoporous ZnCl₂-activated cocoa (*Theobroma cacao* L.) leaves biochar derived via pyrolysis for crystal violet dye removal. *Heliyon*, 8(10). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2022.e10873>
- Jahirul, M. I., Rasul, M. G., Chowdhury, A. A., & Ashwath, N. (2012). Biofuels production through biomass pyrolysis- A technological review. *Energies*, 5(12), 4952–5001. <https://doi.org/10.3390/en5124952>
- Jensen, I. G., & Skovsgaard, L. (2017). The impact of CO₂-costs on biogas usage. *Energy*, 134, 289–300. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.06.019>
- Jiang, W., Xing, X., Li, S., Zhang, X., & Wang, W. (2019). Synthesis, characterization and machine learning based performance prediction of straw activated carbon. *Journal of Cleaner Production*, 212, 1210–1223. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.093>
- Jury, C., Benetto, E., Koster, D., Schmitt, B., & Weltring, J. (2010). Life Cycle Assessment of biogas production by

- monofermentation of energy crops and injection into the natural gas grid. *Biomass and Bioenergy*, 34(1), 54–66. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.09.011>
- Kacem, M., Pellerano, M., & Delebarre, A. (2015). Pressure swing adsorption for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ separation: Comparison between activated carbons and zeolites performances. *Fuel Processing Technology*, 138, 271–283. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.04.032>
- Kadam, R., & Panwar, N. L. (2017). Recent advancement in biogas enrichment and its applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 73(January), 892–903. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.167>
- Kadirvelu, K., & Namasivayam, C. (2003). Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: Adsorption of Cd(II) from aqueous solution. *Advances in Environmental Research*, 7(2), 471–478. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00018-7](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00018-7)
- Kalijadis, A., Vukcevic, M., Jovanovic, Z., Lausevic, Z., & Lausevic, M. (2011). Characterization of surface oxygen groups on different carbon materials by the Boehm method and temperature programmed desorption. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 76(5), 757–768. <https://doi.org/10.2298/JSC091224056K>
- Keiluweit, M., Nico, P. S., Johnson, M. G., & Kleber, M. (2010). Dynamic Molecular Structure of Plant Biomass-Derived Black Carbon (Biochar). *Environmental Science & Technology*, 44(4), 1247–1253. <https://doi.org/10.1021/es9031419>
- Khalkhali, R. A., & Omidvari, R. (2005). Adsorption of mercuric ion from aqueous solutions using activated carbon. *Polish Journal of Environmental Studies*, 14(2), 185–188.
- Kilic, M., Apaydin, E., & Pütün, A. E. (2011). Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials*, 189(1–2), 397–403. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.02.051>
- Kim, U. J., Furtado, C. A., Liu, X., Chen, G., & Eklund, P. C. (2005). Raman and IR spectroscopy of chemically processed single-walled carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*, 127(44), 15437–15445. <https://doi.org/10.1021/ja052951o>
- Köseoğlu, E., & Akmil-Başar, C. (2015). Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology*, 26(3), 811–818. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2015.02.006>
- Krishnan, C., da Costa Sousa, L., Jin, M., Chang, L., Dale, B. E., & Balan, V. (2010). Alkali-based AFEX pretreatment for the conversion of sugarcane bagasse and cane leaf residues to ethanol. *Biotechnology and Bioengineering*, 107(3), 441–450. <https://doi.org/10.1002/bit.22824>
- Kudin, K. N., Ozbas, B., Schniepp, H. C., Prud'homme, R. K., Aksay, I. A., & Car, R. (2008). Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Letters*, 8(1), 36–41. <https://doi.org/10.1021/nl071822y>
- Kumar, S., Nehra, M., Kedia, D., Dilbaghi, N., Tankeshwar, K., & Kim, K. H. (2018). Carbon nanotubes: A potential

- material for energy conversion and storage. *Progress in Energy and Combustion Science*, 64, 219–253. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.10.005>
- Kurniawan, A., & Ismadji, S. (2011). Potential utilization of *Jatropha curcas L.* press-cake residue as new precursor for activated carbon preparation: Application in methylene blue removal from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 42(5), 826–836. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2011.03.001>
- Läntelä, J., Rasi, S., Lehtinen, J., & Rintala, J. (2012). Landfill gas upgrading with pilot-scale water scrubber: Performance assessment with absorption water recycling. *Applied Energy*, 92, 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.10.011>
- Lapo, B., Bou, J. J., Hoyo, J., Carrillo, M., Peña, K., Tzanov, T., & Sastre, A. M. (2020). A potential lignocellulosic biomass based on banana waste for critical rare earths recovery from aqueous solutions. *Environmental Pollution*, 264, 114409. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114409>
- László, K., & Szűcs, A. (2001). Surface characterization of polyethyleneterephthalate (PET) based activated carbon and the effect of pH on its adsorption capacity from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solutions. *Carbon*, 39(13), 1945–1953. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00005-7](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00005-7)
- Lee, S. Y., & Park, S. J. (2013). Determination of the optimal pore size for improved CO₂ adsorption in activated carbon fibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 389(1), 230–235. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.09.018>
- Llorach, P., Lopez, E., Peña, J., Rieradevall, J., Montero, J. I., & Puy, N. (2017). Technical feasibility and carbon footprint of biochar co-production with tomato plant residue. *Waste Management*, 67, 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.021>
- Loredo, M., Soto, E., Cerino, F. J., García, R. B., García, A. M., & Garza, M. T. (2013). Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization. *Journal of Environmental Management*, 125, 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.03.028>
- Lua, A. C., Yang, T., & Guo, J. (2004). Effects of pyrolysis conditions on the properties of activated carbons prepared from pistachio-nut shells. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 72(2), 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2004.08.001>
- Maceda, A., Soto-Hernández, M., Peña-Valdivia, C. B., Trejo, C., & Terrazas, T. (2021). Lignin: composition, synthesis and evolution. *Madera y Bosques*, 27(2). <https://doi.org/10.21829/myb.2021.2722137>
- Mahmood, N., Yuan, Z., Schmidt, J., & Xu, C. (2016). Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 317–329. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.037>
- Malik, R., Ramteke, D. S., & Wate, S. R. (2007). Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27(9), 1129–1138. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.06.009>

- Mamun, M. R. Al, Karim, M. R., Rahman, M. M., Asiri, A. M., & Torii, S. (2016). Methane enrichment of biogas by carbon dioxide fixation with calcium hydroxide and activated carbon. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 476–481. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.06.029>
- Mangun, C. L., Benak, K. R., Daley, M. A., & Economy, J. (1999). Oxidation of Activated Carbon Fibers: Effect on Pore Size, Surface Chemistry, and Adsorption Properties. *Chemistry of Materials*, 11(12), 3476–3483. <https://doi.org/10.1021/cm990123m>
- Margalef, R. (2005). *Ecología*. Planeta. 951 pp.
- Market, I., Leaders, B., & Makers, D. (2008). Activated Carbon. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, October 2016. <https://doi.org/10.1351/goldbook.a00090>
- Martin, M. J., Artola, A., Balaguer, M. D., & Rigola, M. (2003). Activated carbons developed from surplus sewage sludge for the removal of dyes from dilute aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 94(3), 231–239. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(03\)00054-8](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(03)00054-8)
- Masebinu, S. O., Akinlabi, E. T., Muzenda, E., & Aboyade, A. O. (2019). A review of biochar properties and their roles in mitigating challenges with anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 103, 291–307. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.12.048>
- Menéndez, J. A., Phillips, J., Xia, B., & Radovic, L. R. (1996). On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbons with Stable Basic Properties. *Langmuir*, 12(18), 4404–4410. <https://doi.org/10.1021/la9602022>
- Mercedes, M., Lu, Z., Zhang, Y., & Tang, Z. (2008). Sorbents for CO₂ capture from high carbon fly ashes. *Waste Management*, 28(11), 2320–2328. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2007.10.012>
- Miranda, R., Bustos, D., Blanco, C. S., Gutiérrez, M. H., & Rodríguez, M. E. (2009). Pyrolysis of sweet orange (*Citrus sinensis*) dry peel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(2), 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2009.06.001>
- Mohamad Nor, N., Lau, L. C., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2013). Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control - A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 658–666. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.09.017>
- Mohamed, A. R., Mohammadi, M., & Darzi, G. N. (2010). Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(6), 1591–1599. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.01.024>
- Mohammad, M., Yaakob, Z., & Abdullah, S. R. (2013). Carbon derived from jatropha seed hull as a potential green adsorbent for cadmium (II) removal from wastewater. *Materials*, 6(10), 4462–4478. <https://doi.org/10.3390/ma6104462>
- Montes, M. A., Suárez, D., Menéndez, J. A., & Fuente, E. (2004). On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. *Carbon*, 42(7), 1219–1225. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.023>

- Mopoung, S., & Nogklai, W. (2008). Chemical and surface properties of longan seed activated charcoal. *International Journal of Physical Sciences*, 3(10), 234–239.
- Nasri, N. S., Hamza, U. D., Ismail, S. N., Ahmed, M. M., & Mohsin, R. (2014). Assessment of porous carbons derived from sustainable palm solid waste for carbon dioxide capture. *Journal of Cleaner Production*, 71, 148–157. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.11.053>
- Okman, I., Karagöz, S., Tay, T., & Erdem, M. (2014). Activated Carbons From Grape Seeds By Chemical Activation With Potassium Carbonate And Potassium Hydroxide. *Applied Surface Science*, 293, 138–142. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.117>
- Okutucu, C., Duman, G., Ucar, S., Yasa, I., & Yanik, J. (2011). Production of fungicidal oil and activated carbon from pistachio shell. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(1), 140–146. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.002>
- Olupot, P. W., Candia, A., Menya, E., & Walozi, R. (2016). Characterization of rice husk varieties in Uganda for biofuels and their techno-economic feasibility in gasification. *Chemical Engineering Research and Design*, 107, 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.11.010>
- Ospina-Guarín, V. M., Buitrago-Sierra, R., & López-López, D. P. (2014). Preparación y caracterización de carbón activado a partir de torta de higuera. In *Tecno Lógicas* (Vol. 17, Issue 32).
- Otake, Y., & Jenkins, R. G. (1993). Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment. *Carbon*, 31(1), 109–121. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90163-5](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90163-5)
- Ozbay, N., Yargic, A. S., Yarbay Sahin, R. Z., & Yaman, E. (2019). Valorization of banana peel waste via in-situ catalytic pyrolysis using Al-Modified SBA-15. *Renewable Energy*, 140, 633–646. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.03.071>
- Ozdemir, I., Şahin, M., Orhan, R., & Erdem, M. (2014). Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. *Fuel Processing Technology*, 125, 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.04.002>
- Pallarés, J., González, A., & Arauzo, I. (2018). Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam. *Biomass and Bioenergy*, 115, 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.04.015>
- Pamidimukkala, P. S., & Soni, H. (2018). Efficient removal of organic pollutants with activated carbon derived from palm shell: Spectroscopic characterisation and experimental optimisation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 3135–3149. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.04.013>
- Pap, S., Šolević, T., Radonić, J., Maletić, S., Igić, S. M., & Turk, M. (2017). Utilization of fruit processing industry waste as green activated carbon for the treatment of heavy metals and chlorophenols contaminated water. *Journal of Cleaner Production*, 162, 958–972. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.083>

- Papari, S., Hawboldt, K., & Helleur, R. (2015). Pyrolysis: A theoretical and experimental study on the conversion of softwood sawmill residues to biooil. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54(2), 605–611. <https://doi.org/10.1021/ie5039456>
- Paredes, J. I., Gracia, M., Martínez, A., & Tascón, J. M. (2005). Nanoscale investigation of the structural and chemical changes induced by oxidation on carbon black surfaces: A scanning probe microscopy approach. *Journal of Colloid and Interface Science*, 288(1), 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.081>
- Patterson, T., Esteves, S., Dinsdale, R., & Guwy, A. (2011). An evaluation of the policy and techno-economic factors affecting the potential for biogas upgrading for transport fuel use in the UK. *Energy Policy*, 39(3), 1806–1816. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2011.01.017>
- Pereira, M. S., Panisset, C. M., Martins, A. L., Sá, C. H., Barrozo, M. A., & Ataíde, C. H. (2014). Microwave treatment of drilled cuttings contaminated by synthetic drilling fluid. *Separation and Purification Technology*, 124, 68–73. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.01.011>
- Pérez, A. F., Maldonado, F. J., & Moreno, C. (2003). On the nature of surface acid sites of chlorinated activated carbons. *Carbon*, 41(3), 473–478. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00353-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00353-6)
- Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Souza, L. S., Martins, A. C., Silva, T. L., Santos Júnior, O. O., Visentainer, J. V., & Almeida, V. C. (2016). NaOH-activated carbon of high surface area produced from guava seeds as a high-efficiency adsorbent for amoxicillin removal: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, 288, 778–788. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.12.042>
- Pino, L., Italiano, C., Vita, A., Fabiano, C., & Recupero, V. (2016). Sorbents with high efficiency for CO₂ capture based on amines-supported carbon for biogas upgrading. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 48, 138–150. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.01.029>
- Plaza, M. G., Pevida, C., Arenillas, A., Rubiera, F., & Pis, J. J. (2007). CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. *Fuel*, 86(14), 2204–2212. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.06.001>
- Plaza, M. G., Pevida, C., Arias, B., Casal, M. D., Martín, C. F., Feroso, J., Rubiera, F., & Pis, J. J. (2009). Different approaches for the development of low-cost CO₂ adsorbents. *Journal of Environmental Engineering*, 135(6), 426–432. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000009](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000009)
- Pongener, C., Bhomick, P. C., Supong, A., Baruah, M., Sinha, U. B., & Sinha, D. (2018). Adsorption of fluoride onto activated carbon synthesized from Manihot esculenta biomass - Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(2), 2382–2389. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.02.045>
- Porpatham, E., Ramesh, A., & Nagalingam, B. (2008). Investigation on the effect of concentration of methane in biogas when used as a fuel for a spark ignition engine. *Fuel*, 87(8–9), 1651–1659. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.08.014>
- Prahas, D., Kartika, Y., Indraswati, N., & Ismadji, S. (2008). Activated carbon from jackfruit peel waste by H₃PO₄ chemical activation: Pore structure and surface chemistry characterization. *Chemical Engineering Journal*, 137

140(1–3), 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.032>

- Prías Barragán, J., Rojas González, C., Echeverry Montoya, N., Fonthal, G., & Ariza Calderón, H. (2011). Identificación de las variables óptimas para la obtención de carbón activado a partir del precursor *guadua angustifolia kunth*. *Revista de La Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 17(32), 75–84. http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0370-39082011000200004
- Qambrani, N. A., Rahman, M. M., Won, S., Shim, S., & Ra, C. (2017). Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 255–273. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.057>
- Qian, Y., Sun, S., Ju, D., Shan, X., & Lu, X. (2017). Review of the state-of-the-art of biogas combustion mechanisms and applications in internal combustion engines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69, 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.059>
- Quan, C., Gao, N., & Song, Q. (2016). Pyrolysis of biomass components in a TGA and a fixed-bed reactor: Thermochemical behaviors, kinetics, and product characterization. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 121, 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.07.005>
- Ratan, J. K., Kaur, M., & Adiraju, B. (2018). Synthesis of activated carbon from agricultural waste using a simple method: Characterization, parametric and isotherms study. *Materials Today: Proceedings*, 5(2), 3334–3345. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.576>
- Rattanapan, S., Srikrum, J., & Kongsune, P. (2017). Adsorption of Methyl Orange on Coffee grounds Activated Carbon. *Energy Procedia*, 138, 949–954. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.10.064>
- Renó, M., Lora, E., Palacio, J., Venturini, O., Buchgeister, J., & Almazan, O. (2011). A LCA (life cycle assessment) of the methanol production from sugarcane bagasse. *Energy*, 36(6), 3716–3726. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.010>
- Rongwong, W., Boributh, S., Assabumrungrat, S., Laosiripojana, N., & Jiraratananon, R. (2012). Simultaneous absorption of CO₂ and H₂S from biogas by capillary membrane contactor. *Journal of Membrane Science*, 392–393, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.11.050>
- Sahota, S., Shah, G., Ghosh, P., Kapoor, R., Sengupta, S., Singh, P., Vijay, V., Sahay, A., Vijay, V. K., & Thakur, I. S. (2018). Review of trends in biogas upgradation technologies and future perspectives. *Bioresource Technology Reports*, 1, 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2018.01.002>
- Salame, I. I., & Bandosz, T. J. (2001). Surface chemistry of activated carbons: Combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 240(1), 252–258. <https://doi.org/10.1006/jcis.2001.7596>
- Santoso, E., Ediati, R., Kusumawati, Y., Bahruji, H., Sulistiono, D. O., & Prasetyoko, D. (2020). Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water. *Materials Today Chemistry*, 16, 100233. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2019.100233>

- Sarkar, S. C., & Bose, A. (1997). Role of activated carbon pellets in carbon dioxide removal. *Energy Conversion and Management*, 38, S105--S110. [https://doi.org/10.1016/s0196-8904\(96\)00254-3](https://doi.org/10.1016/s0196-8904(96)00254-3)
- Sarperi, L., Surbrenat, A., Kerihuel, A., & Chazarenc, F. (2014). The use of an industrial by-product as a sorbent to remove CO₂ and H₂S from biogas. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(2), 1207–1213. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.05.002>
- SE. (2018). *Renewable Energy Prospect 2018-2032*. https://base.energia.gob.mx/Prospectivas18-32/PER_18_32_F.pdf
- Secretaría de Agricultura Ganadería Desarrollo Rural Pesca y Alimentación (SAGARPA). (2017). *Planeación Agrícola Nacional 2017 – 2030*. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/255627/Planeaci_n_Agr cola_Nacional_2017-2030-_parte_uno.pdf
- Secretaría de Economía. (2017). *Perfil de Mercado del Carbón*. https://www.economia.gob.mx/files/comunidad_negocios/industria_comercio/informacionSectorial/minero/pm_carbon_2014.pdf
- Servicio de Información Agroalimentaria y pesquera. (2020). *Estadística de Producción Agrícola*. Datos Abiertos. http://infosiap.siap.gob.mx/gobmx/datosAbiertos_a.php
- Shafeeyan, M. S., Ashri, W. M., Houshmand, A., & Shamiiri, A. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(2), 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>
- Shahul, K., Muthirulan, P., & Meenakshi, M. (2017). Adsorption of chromotrope dye onto activated carbons obtained from the seeds of various plants: Equilibrium and kinetics studies. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2225–S2233. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.07.058>
- Shu, R., Long, J., Yuan, Z., Zhang, Q., Wang, T., Wang, C., & Ma, L. (2015). Efficient and product-controlled depolymerization of lignin oriented by metal chloride cooperated with Pd/C. *Bioresource Technology*, 179, 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.12.021>
- Singh, B., Camps, M. A., & Lehmann, J. (2017). *Biochar: A Guide to Analytical Methods* (First). CRC, press.
- Siriwardane, R. V, Shen, M.-S., & Fisher, E. P. (2003). Adsorption of CO₂, N₂, and O₂ on Natural Zeolites. *Energy & Fuels*, 17(3), 571–576. <https://doi.org/10.1021/ef020135l>
- Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Second). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b10777>
- Sørensen, P. (Department of A., Environment), & Møller, H. (Department of A. E. (1999). Fate of nitrogen in pig and cattle slurries applied to the soil-crop system. In F. Adani, A. Schievano, & G. Boccasile (Eds.), *Anaerobic digestion: Opportunities for agriculture and environment* (Di.Pro.Ve., pp. 27–37). <http://pure.au.dk/portal/en/publications/fate-of-nitrogen-in-pig-and-cattle-slurries-applied-to-the-soilcrop->

system(5c41a110-a8dc-11de-bac6-000ea68e967b).html

- Sosa, J. A., Laines, J. R., Guerrero, D., González, A., Figueiras, D. A., Osorio, H. K., & Evia, B. (2022). Bioenergetic valorization of *Sargassum fluitans* in the Mexican Caribbean: The determination of the calorific value and washing mechanism. *AIMS Energy*, *10*(1), 45–63. <https://doi.org/10.3934/energy.2022003>
- Sreedhar, I., Nahar, T., Venugopal, A., & Srinivas, B. (2017). Carbon capture by absorption – Path covered and ahead. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *76*, 1080–1107. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.109>
- Starr, D. E., Liu, Z., Hävecker, M., Knop, A., & Bluhm, H. (2013). Investigation of solid/vapor interfaces using ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy. *Chemical Society Reviews*, *42*(13), 5833. <https://doi.org/10.1039/c3cs60057b>
- Suárez, F., Martínez, A., & Tascón, J. M. (2002). Pyrolysis of apple pulp: effect of operation conditions and chemical additives. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *62*(1), 93–109. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00216-3](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00216-3)
- Subramaniam, V., Loh, S. K., & Aziz, A. A. (2021). GHG analysis of the production of crude palm oil considering the conversion of agricultural wastes to by-products. *Sustainable Production and Consumption*, *28*, 1552–1564. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2021.09.004>
- Suhas, Gupta, V., Carrott, P., Singh, R., Chaudhary, M., & Kushwaha, S. (2016). Cellulose: A review as natural, modified and activated carbon adsorbent. *Bioresource Technology*, *216*, 1066–1076. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.05.106>
- Sukiran, M. A., Abnisa, F., Wan Daud, W. M. A., Abu Bakar, N., & Loh, S. K. (2017). A review of torrefaction of oil palm solid wastes for biofuel production. *Energy Conversion and Management*, *149*, 101–120. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.07.011>
- Sulaiman, N. S., Hashim, R., Mohamad Amini, M. H., Danish, M., & Sulaiman, O. (2018). Optimization of activated carbon preparation from cassava stem using response surface methodology on surface area and yield. *Journal of Cleaner Production*, *198*, 1422–1430. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.061>
- Surata, I. W., Nindhia, T. G. T., Atmika, I. K. A., Negara, D. N. K. P., & Putra, I. W. A. E. P. (2014). Simple conversion method from gasoline to biogas fueled small engine to powered electric generator. *Energy Procedia*, *52*, 626–632. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.118>
- Susi, T., Pichler, T., & Review, P. A. (2015). X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms. *Beilstein J. Nanotechnol*, *6*, 177–192. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.17>
- Taherzadeh, M., & Karimi, K. (2008). Pretreatment of Lignocellulosic Wastes to Improve Ethanol and Biogas Production: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, *9*(9), 1621–1651. <https://doi.org/10.3390/ijms9091621>
- Tan, X. fei, Liu, S. bo, Liu, Y. guo, Gu, Y. ling, Zeng, G. ming, Hu, X. jiang, Wang, X., Liu, S. heng, & Jiang, L. hua.

- (2017). Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresource Technology*, 227, 359–372. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.083>
- Tancredi, N., Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J., & Rodríguez, J. J. (1997). Activated Carbons from Eucalyptus Wood. Influence of the Carbonization Temperature. *Separation Science and Technology*, 32(6), 1115–1126. <https://doi.org/10.1080/01496399708000950>
- Tenney, C. M., & Lastoskie, C. M. (2006). Molecular simulation of carbon dioxide adsorption in chemically and structurally heterogeneous porous carbons. *Environmental Progress*, 25(4), 343–354. <https://doi.org/10.1002/ep.10168>
- Tiryaki, B., Yagmur, E., Banford, A., & Aktas, Z. (2014). Comparison of activated carbon produced from natural biomass and equivalent chemical compositions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 105, 276–283. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.014>
- Tobi, A. R., Dennis, J. O., Zaid, H. M., Adekoya, A. A., Yar, A., & Fahad, U. (2019). Comparative analysis of physicochemical properties of physically activated carbon from palm bio-waste. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5), 3688–3695. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.06.015>
- Tongpoothorn, W., Sriuttha, M., Homchan, P., Chanthai, S., & Ruangviriyachai, C. (2011). Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(3), 335–340. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2010.06.012>
- Tovar, A. K., Godínez, L. A., Espejel, F., Ramírez, R. M., & Robles, I. (2019). Optimization of the integral valorization process for orange peel waste using a design of experiments approach: Production of high-quality pectin and activated carbon. *Waste Management*, 85, 202–213. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.12.029>
- Treviño, H., Juárez, L. G., Mendoza, D. I., Hernández, V., Bonilla, A., & Montes, M. A. (2013). Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water. *Industrial Crops and Products*, 42(1), 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.05.029>
- Tsai, W. T., Chang, C. Y., Wang, S. Y., Chang, C. F., Chien, S. F., & Sun, H. F. (2001). Cleaner production of carbon adsorbents by utilizing agricultural waste corn cob. *Resources, Conservation and Recycling*, 32(1), 43–53. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(00\)00093-8](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(00)00093-8)
- Tsechansky, L., & Graber, E. R. (2014). Methodological limitations to determining acidic groups at biochar surfaces via the Boehm titration. *Carbon*, 66, 730–733. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.09.044>
- Tuinier, M. J., & van Sint Annaland, M. (2012). Biogas Purification Using Cryogenic Packed-Bed Technology. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(15), 5552–5558. <https://doi.org/10.1021/ie202606g>
- Van Thuan, T., Quynh, B. T. P., Nguyen, T. D., Ho, V. T. T., & Bach, L. G. (2017). Response surface methodology

approach for optimization of Cu²⁺, Ni²⁺ and Pb²⁺ adsorption using KOH-activated carbon from banana peel. *Surfaces and Interfaces*, 6, 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2016.10.007>

Vieillard, J., Bouazizi, N., Bargougui, R., Brun, N., Fotsing Nkuigwe, P., Oliviero, E., Thoumire, O., Couvrat, N., Djoufac Woumfo, E., Ladam, G., Mofaddel, N., Azzouz, A., & Le Derf, F. (2018). Cocoa shell-deriving hydrochar modified through aminosilane grafting and cobalt particle dispersion as potential carbon dioxide adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 342(February), 420–428. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.02.084>

Watanabe, M., Kanaguri, Y., & Smith, R. L. (2018). Hydrothermal separation of lignin from bark of Japanese cedar. *Journal of Supercritical Fluids*, 133, 696–703. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.009>

White, P. M., Viator, R. P., & Webber, C. L. (2020). Temporal and varietal variation in sugarcane post-harvest residue biomass yields and chemical composition. *Industrial Crops and Products*, 154, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112616>

Wibawa, P. J., Nur, M., Asy'ari, M., & Nur, H. (2020). SEM, XRD and FTIR analyses of both ultrasonic and heat generated activated carbon black microstructures. *Heliyon*, 6(3), e03546. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03546>

Wu, X. X., Zhang, C. Y., Tian, Z. W., & Cai, J. J. (2018). Large-surface-area carbons derived from lotus stem waste for efficient CO₂ capture. *Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials*, 33(3), 252–261. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(18\)60338-5](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(18)60338-5)

Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., & Ngah, C. W. Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218–235. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>

Yang, L., Ge, X., Wan, C., Yu, F., & Li, Y. (2014). Progress and perspectives in converting biogas to transportation fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 1133–1152. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.008>

Yang, W., Liu, Y., Wang, Q., & Pan, J. (2017). Removal of elemental mercury from flue gas using wheat straw chars modified by Mn-Ce mixed oxides with ultrasonic-assisted impregnation. *Chemical Engineering Journal*, 326, 169–181. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.05.106>

Younas, R., Zhang, S., Zhang, L., Luo, G., Chen, K., Cao, L., Liu, Y., & Hao, S. (2016). Lactic acid production from rice straw in alkaline hydrothermal conditions in presence of NiO nanoplates. *Catalysis Today*, 274, 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.03.052>

Yousef, A. M. I., Eldrainy, Y. A., El-Maghlany, W. M., & Attia, A. (2016). Upgrading biogas by a low-temperature CO₂ removal technique. *Alexandria Engineering Journal*, 55(2), 1143–1150. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2016.03.026>

Yu, C.-H., Huang, C.-H., & Tan, C.-S. (2012). A Review of CO₂ Capture by Absorption and Adsorption. *Aerosol and Air Quality Research*, 12, 745–769. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2012.05.0132>

- Yu, Q., Zhao, H., Zhao, H., Sun, S., Ji, X., Li, M., & Wang, Y. (2019). Preparation of tobacco-stem activated carbon from using response surface methodology and its application for water vapor adsorption in solar drying system. *Solar Energy*, 324–336. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.11.029>
- Zanzi, R., Bai, X., Capdevila, P., & Björnbom, E. (2001). Pyrolysis of biomass in presence of steam for preparation of activated carbon, liquid and gaseous products. *6th World Congress of Chemical Engineering*, 23–27.
- Zhang, X., Zhang, Y., Wang, S., Zhang, J., & Zhou, W. (2010). Effect of activation agents on the surface chemical properties and desulphurization performance of activated carbon. *Science China Technological Sciences*, 53(9), 2515–2520. <https://doi.org/10.1007/s11431-010-4058-5>
- Zhang, Y. N., Ye, Z. F., Yang, K., & Dong, S. L. (2014). Antenna-predominant and male-biased CSP19 of *Sesamia inferens* is able to bind the female sex pheromones and host plant volatiles. *Gene*, 536(2), 279–286. <https://doi.org/10.1016/j.gene.2013.12.011>
- Zhou, J. H., Sui, Z. J., Zhu, J., Li, P., Chen, D., Dai, Y. C., & Yuan, W. K. (2007). Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers by TPD, XPS and FT-IR. *Carbon*, 45(4), 785–796. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.11.019>
- Zhu, G., Qiu, X., Zhao, Y., Qian, Y., Pang, Y., & Ouyang, X. (2016). Depolymerization of lignin by microwave-assisted methylation of benzylic alcohols. *Bioresource Technology*, 218, 718–722. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.07.021>
- Zinla, D., Gbaha, P., Koffi, P. M. E., & Koua, B. K. (2021). Characterization of rice, coffee and cocoa crops residues as fuel of thermal power plant in Côte d'Ivoire. *Fuel*, 283(September 2020). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119250>

X. Publicaciones

INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN VOL. 40 No. 2, AUGUST - 2020 (14-21)

Research Article / Chemical - Food - Environmental Engineering

<http://dx.doi.org/10.15446/ing.investig.v40n2.83364>

Refining of the solid fraction of sheep feces digestates from an anaerobic digester

Refinación de la fracción sólida de digestatos de excretas de ovejas proveniente de un digester anaerobio

José A. Sosa-Olivier¹ and José R., Laines-Canepa²

ABSTRACT

Anaerobic digestion is a technology used in the degradation of organic waste, with the possibility of obtaining products such as biogas and digestates, which have significant nutrient concentrations. However, using them without any prior treatment can cause various problems, due to the presence of unstabilized organic matter and excessive concentrations of nutrients reaching phytotoxic levels, as well as water and air contamination. Therefore, in this work, we present a refining process of solid digestates from a biodigester fed with sheep feces, by means of vermicomposting, in combination with plant waste, and using earthworms of the species *E. andrei* and *E. fetida*. The digestate values at the end of the vermicomposting showed to be within optimal ranges of electrical conductivity, with values ≤ 4 dS/m. The pH values were between 5.39 and 7. The percentage of organic matter was between 20 and 50%. It could be proven that the refining process increased the concentration of K for groups F 50:50, F 75:25, and A 75:25, with a value of $P = 0,0001$. Treatments with *E. fetida* showed the highest concentrations (g/L) of N = $2,71 \pm 1,10$, P = $0,89 \pm 0,69$ and K = $4,01 \pm 1,57$. The importance of giving added value to the products generated during anaerobic digestion processes contributes to better yields and quality in their use and commercialization.

Keywords: biodigester, organic matter, earthworm, vermicompost

RESUMEN

La digestión anaeróbica es una tecnología utilizada en la degradación de los residuos orgánicos, con la posibilidad de obtener productos como biogás y digestatos, los cuales tienen concentraciones significativas de nutrientes. Sin embargo, usarlos sin ningún tratamiento previo puede causar varios problemas debido a la presencia de materia orgánica no estabilizada y concentraciones excesivas de nutrientes que alcanzan niveles fitotóxicos, así como la contaminación del agua y el aire. Por lo tanto, en este trabajo, presentamos un proceso de refinación de digestatos sólidos de un biodigester alimentado con heces de oveja, mediante vermicompostaje, en combinación con desechos de plantas y utilizando lombrices de tierra de las especies *E. andrei* y *E. fetida*. Los valores de digestato al final del vermicompostaje mostraron estar dentro de los rangos óptimos de conductividad eléctrica, con valores ≤ 4 dS/m. Los valores de pH estuvieron entre 5,39 y 7. El porcentaje de materia orgánica estuvo entre 20 y 50%. Se podría demostrar que el proceso de refinación aumentó la concentración de K para los grupos F 50:50, F 75:25 y A 75:25, con un valor de $P = 0,0001$. Los tratamientos con *E. fetida* mostraron las concentraciones (g/L) más altas de N = $2,71 \pm 1,10$, P = $0,89 \pm 0,69$ y K = $4,01 \pm 1,57$. La importancia de dar un valor agregado a los productos generados durante procesos de digestión anaerobia contribuye a mejores rendimientos y calidad en su uso o comercialización.

Palabras clave: biodigester, lombriz de tierra, materia orgánica, vermicompostaje

Received: March 16th, 2020

Accepted: June 23rd, 2020

Introduction

Anaerobic digestion (AD) is a sustainable option in the treatment of organic waste since it takes advantage of biomass as a renewable energy source. From the AD process, mainly two products are obtained: biogas, which is used as fuel, and a stabilized residual material called 'digestate', used as a soil conditioner and/or biofertilizer for crops. The term digestate refers to the liquid-solid material obtained at the end of the AD process. Digestate resulting from this process contains a high concentration of organic matter (OM) and various plant nutrients, and it is ideal for use as a fertilizer in agriculture (Guilayn et al., 2019).

Digestate, when used incorrectly, can cause problems such as the eutrophication of water bodies (Zeng, Lemaire, Yuan,

and Keller, 2003; Buosi, Pauleto, Lansac-Tôha, and Velho, 2011), groundwater contamination (Hao and Chang, 2002), and air pollution, due to the release of ammoniacal nitrogen

¹Ph.D. student of Sciences in ecology and management of tropical systems, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT). Research professor, attached to the Academic Division of Biological Sciences (Dacbiol-UJAT), in pilot plant 3 "air and solid waste treatment". Email: aurelio.sosa@ujat.mx, ing-jaso@hotmail.es

²Ph.D. Sciences in ecology and management of tropical systems, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT). Research professor, attached to the Academic Division of Biological Sciences (Dacbiol-UJAT), in pilot plant 3 "air and solid waste treatment". Email: josra_2001@yahoo.com.mx

How to cite: Sosa-Olivier, J. A. and Laines-Canepa, J. R. (2020). Refining of the solid fraction of sheep feces digestates from an anaerobic digester. *Ingeniería e Investigación*, 40(2), 14-21. 10.15446/ing.investig.v40n2.83364



Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) Share - Adapt



Source details

Ingenieria e Investigacion

Open Access ⓘ

Years currently covered by Scopus: from 2009 to 2024

Publisher: Universidad Nacional de Colombia

ISSN: 0120-5609 E-ISSN: 2248-8723

Subject area: Engineering: Building and Construction Engineering: General Engineering

Source type: Journal

[View all documents >](#)

[Set document alert](#)

[Save to source list](#)

CiteScore 2023
1.5 ⓘ

SJR 2023
0.238 ⓘ

SNIP 2023
0.451 ⓘ

[CiteScore](#) [CiteScore rank & trend](#) [Scopus content coverage](#)

CiteScore 2023 ▼

$$1.5 = \frac{209 \text{ Citations } 2020 - 2023}{135 \text{ Documents } 2020 - 2023}$$

Calculated on 05 May, 2024

CiteScoreTracker 2024 ⓘ

$$1.3 = \frac{177 \text{ Citations to date}}{141 \text{ Documents to date}}$$

Last updated on 05 November, 2024 • Updated monthly

CiteScore rank 2023 ⓘ

Category	Rank	Percentile
Engineering		
Building and Construction	#138/223	38th
Engineering		
General Engineering	#192/307	37th

[View CiteScore methodology >](#) [CiteScore FAQ >](#) [Add CiteScore to your site &](#)

*Research article***Bioenergetic valorization of *Sargassum fluitans* in the Mexican Caribbean: The determination of the calorific value and washing mechanism****José A. Sosa Olivier^{1,*}, José R. Laines Canepa¹, David Guerrero Zarate², Anabel González Díaz³, Donato A. Figueiras Jaramillo⁴, Heidi K. Osorio García⁵ and Berenice Evia López¹**

¹ Pilot Plant 3 solid waste and atmospheric treatment, Academic Division of Biological Sciences, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Mexico

² Chemistry Laboratory, Jalpa de Méndez Multidisciplinary Academic Division, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Mexico

³ Coprocessing Laboratory. Geocycle® SA. of CV., Mexico

⁴ Characterization Laboratory, Academic Division of Engineering and Architecture, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, Mexico

⁵ Technological Institute of the Morelia Valley, Mexico

* **Correspondence:** Email: aurelio.sosa@ujat.mx, ing-jaso@hotmail.es; Tel: (+52) 9931940812.

Abstract: The advent of large volumes of *Sargassum sp.* on the Mexican Caribbean coast has become an emerging issue for the Mexican population. The most frequent action is harvesting, but a correct treatment or energy recovery strategy is still missing. This work aimed to evaluate the energy potential of *Sargassum fluitans*, through elemental calculations and direct measurements, considering the effect of its washing. The calorific value determined by the direct method was 9.24 ± 0.28 MJ/kg and 12.64 ± 0.18 MJ/kg for dirty and washed *Sargassum*, respectively. The washing effect increased the calorific values in *Sargassum fluitans* by 36.80%. The washing effect increased the calorific values determined by indirect methods, increasing 10.10% and 41.04%, each method, respectively. The content of toxic metals was lower in both materials than that established for non-woody biomass from energy use, concerning the ISO 17225:2014 standard. The unit energy cost of *Sargassum fluitans* is \$0.007 and \$0.011 per MJ for dirty and washed conditions, respectively. Finally, the results of this work indicate that the *Sargassum* wash provides better characteristics to be considered an



Source details

AIMS Energy

Open Access ⓘ

Years currently covered by Scopus: from 2016 to 2024

Publisher: AIMS Press

ISSN: 2333-8326 E-ISSN: 2333-8334

Subject area: Energy: Energy Engineering and Power Technology Energy: Fuel Technology
Energy: Renewable Energy, Sustainability and the Environment

Source type: Journal

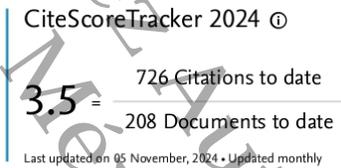
[View all documents >](#) [Set document alert](#) [Save to source list](#)

CiteScore 2023
3.8 ⓘ

SJR 2023
0.406 ⓘ

SNIP 2023
0.615 ⓘ

[CiteScore](#) [CiteScore rank & trend](#) [Scopus content coverage](#)



CiteScore rank 2023 ⓘ

Category	Rank	Percentile
Energy		
Energy Engineering and Power Technology	#115/272	57th
Energy		
Fuel Technology	#56/128	56th

[View CiteScore methodology >](#) [CiteScore FAQ >](#) [Add CiteScore to your site &](#)



Activated Carbon: A Review of Residual Precursors, Synthesis Processes, Characterization Techniques, and Applications in the Improvement of Biogas

José Aurelio Sosa¹, José Ramón Laines^{1†}, David Salvador García², Rafael Hernández³, Mark Zappi³, Alejandra E. Espinosa de los Monteros⁴

¹Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. División Académica de Ciencias Biológicas. Carretera Villahermosa-Cárdenas km 0.5, 86039, Tabasco, México

²Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez. Carretera Estatal Libre Villahermosa-Comalcalco km 27, 86205, Tabasco, México

³Department of Chemical Engineering, University of Louisiana at Lafayette, Lafayette, LA 70504, USA

⁴Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. División Académica de Ciencias Básicas. Carretera Cunduacán -Jalpa km1, 86690, Tabasco, México

Received March 3, 2022 Revised May 31, 2022 Accepted June 14, 2022

ABSTRACT

The energy growing demand and the international environmental policies contribute to the use of renewable energy sources. Among these sources, biogas has acquired great relevance due to its energetic similarity to fuels such as liquefied petroleum gas (LPG) and natural gas (NG). However, biogas needs to be upgraded by removing CO₂ and trace gases to obtain biomethane (>85% CH₄). This review identifies and classifies seven techniques used in biogas upgrading, reported in academic and scientific publications. A 13-year review period (2008-2021) was considered. Lineal regression was used to analyze the publications number per year. Membranes use represents the largest proportion of publications (33%), while activated carbon (AC) reaches only 22%. However, the use and application of AC obtained the best trend as a publication topic, with a maximum value of R² = 0.7882. This review documents publish works on obtaining and applying AC in biogas enrichment processes. It includes a review of the characteristics and generation rates of various residual lignocellulosic materials used in the synthesis of AC, the synthesis processes, the characterization techniques, and the final adsorption capacities.

Keywords: Adsorption, Biogas enrichment, Carbon dioxide, Lignocellulosic material, Porous carbonaceous materials, Waste agro-industrial



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Copyright © 2023 Korean Society of Environmental Engineers

[†] Corresponding author

E-mail: jose.laines@ujat.mx

Tel: +52 9931776463

Fax:

ORCID: 0000-0002-6770-5596

Source details

Environmental Engineering Research

Years currently covered by Scopus: from 2011 to 2024

Publisher: Korean Society of Environmental Engineers

ISSN: 1226-1025 E-ISSN: 2005-968X

Subject area: Environmental Science: Environmental Engineering

Source type: Journal

[View all documents >](#)

[Set document alert](#)

[Save to source list](#)

CiteScore 2023
7.5

SJR 2023
0.679

SNIP 2023
1.087

[CiteScore](#) [CiteScore rank & trend](#) [Scopus content coverage](#)

CiteScore 2023

7.5 = $\frac{3,461 \text{ Citations } 2020 - 2023}{459 \text{ Documents } 2020 - 2023}$

Calculated on 05 May, 2024

CiteScoreTracker 2024

7.2 = $\frac{3,151 \text{ Citations to date}}{439 \text{ Documents to date}}$

Last updated on 05 November, 2024 • Updated monthly

CiteScore rank 2023

Category	Rank	Percentile
Environmental Science		
Environmental Engineering	#46/197	76th

[View CiteScore methodology >](#) [CiteScore FAQ >](#) [Add CiteScore to your site &](#)



Aerobic biotransformation of *Sargassum fluitans* in combination with sheep manure: optimization of control variables

María I. López-Torres^a, José A. Sosa-Olivier^a, José R. Laines-Canepa^a, Alejandro Padilla-Rivera^b, Irma Santiago-Cortez^a and Fabiola J. Jiménez-Hernández^a

^aUniversidad Juárez Autónoma de Tabasco, División Académica de Ciencias Biológicas, Tabasco, México;

^bFaculty of Environmental Design, University of Calgary, Calgary, Canada

ABSTRACT

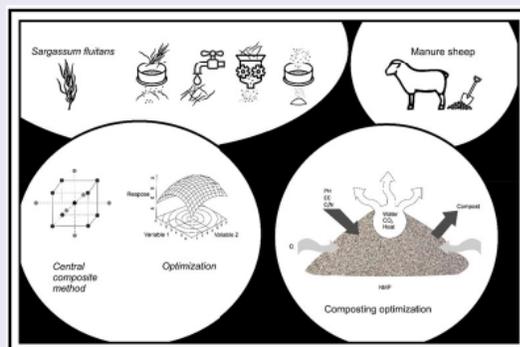
Sargassum fluitans was composted alongside sheep manure, in a transformative process that significantly enhanced the algal material's properties. Post the screening/washing/screening pretreatment, the content of total volatile solids escalated to 73.20%, while ash content reduced to 16.45%. Concurrently, lignin values surged to 30.12% as the biodegradability factor declined to 21%. The pretreatment decreased electrical conductivity from 11.60 to 1.32 DS/m. Employing a central composite design and response surface analysis pinpointed the optimal substrate combinations for carbon/nitrogen ratios of 35:1 and 25:1. The chosen combinations presented a high coefficient of determination ($R^2 = 0.9589$, carbon/nitrogen ratio; $R^2 = 0.6584$, pH), indicative of a robust statistical fit. Over a 45-day period, composting was conducted using bioreactors or biopiles, maintaining near-neutral pH values and temperatures slightly above ambient levels. The composting process reduced up to 94% of fecal coliforms in the 1:1 combination. Physicochemical analyses confirmed that the final product is a valuable compost-soil improver, with great potential for usage in organic agriculture, reforestation, and urban green spaces. Hence, this research underscores composting as an efficient technique in managing organic waste, including the emergent and seasonal *Sargassum fluitans*, thus addressing a pressing environmental concern with an innovative, effective solution.

ARTICLE HISTORY

Received 27 October 2022
Final Version Received 21
September 2023

KEYWORDS

Central composite method;
composting; response
surface; waste



CONTACT José A. Sosa-Olivier ✉ aurelio.sosa@ujat.mx

© 2023 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group



Source details

Chemistry and Ecology

Years currently covered by Scopus: from 1982 to 1984, from 1986 to 2001, from 2003 to 2024

Publisher: Taylor & Francis

ISSN: 0275-7540 E-ISSN: 1029-0370

Subject area: Earth and Planetary Sciences: General Earth and Planetary Sciences

Agricultural and Biological Sciences: Ecology, Evolution, Behavior and Systematics Environmental Science: Ecology

Environmental Science: General Environmental Science

Source type: Journal

[View all documents >](#)

[Set document alert](#)

[Save to source list](#)

CiteScore 2023

4.2



SJR 2023

0.457



SNIP 2023

0.440



[CiteScore](#) [CiteScore rank & trend](#) [Scopus content coverage](#)

CiteScore 2023

$$4.2 = \frac{924 \text{ Citations } 2020 - 2023}{221 \text{ Documents } 2020 - 2023}$$

Calculated on 05 May, 2024

CiteScoreTracker 2024

$$3.3 = \frac{718 \text{ Citations to date}}{216 \text{ Documents to date}}$$

Last updated on 05 November, 2024 • Updated monthly

CiteScore rank 2023

Category	Rank	Percentile
Earth and Planetary Sciences	#54/195	72nd
General Earth and Planetary Sciences		
Agricultural and Biological Sciences	#207/721	71st

[View CiteScore methodology >](#) [CiteScore FAQ >](#) [Add CiteScore to your site](#)

Research article**Evaluation of the bioenergy potential of agricultural and agroindustrial waste generated in southeastern Mexico****Nathaly A. Díaz Molina¹, José A. Sosa Olivier^{1,*}, José R. Laines Canepa¹, Rudy Solis Silvan² and Donato A. Figueiras Jaramillo³**¹ Pilot Plant 3 solid waste and atmospheric treatment, Academic Division of Biological Sciences, Juarez Autonomous University of Tabasco, Mexico² Comalcalco Higher Technological Institute, Comalcalco, Tabasco, Mexico³ Coprocessing Laboratory, Geocycle® SA, of CV. Macuspana, Mexico*** Correspondence:** Email: aurelio.sosa@ujat.mx, ing-jaso@hotmail.es; Tel: (+52) 9931940812.

Abstract: The generation of large volumes of agricultural and agroindustrial waste in the state of Tabasco represents a significant waste management challenge. We aimed to determine the bioenergy potential of five types of biomasses: Banana rachis, coconut shell, cocoa pod husk, sugarcane bagasse, and palm kernel shell, generated in agricultural and agroindustrial processes. This research involved characterizing and evaluating the energy quality of these biomasses by determining their calorific values and assessing their viability as fuel alternative sources. Additionally, we explored these biomasses' calorific value potential to reduce the inadequate disposal of wastes, reduce environmental impact, and provide alternative uses for these materials, which are typically discarded or have limited added value in the southeast region. The yield of waste generation per amount of production was estimated, with cocoa pod husk biomass and sugarcane bagasse, banana rachis, coconut shell, and palm kernel shell generating 0.685, 0.283, 0.16, 0.135, and 0.0595 kg of biomass per kg of crop, respectively. The bioenergy potential was evaluated through direct measurements using a calorimeter bomb, and indirect measurements using stoichiometric calculations. Four stoichiometric methods based on predictive equations were employed to determine the energy content of the biomasses from their elemental composition (Dulong, Friedl, Channiwala, Boie). The biomasses with the highest calorific values were coconut shell and cocoa pod husk, with values of 16.47 ± 0.24 and 16.02 ± 1.54 MJ/kg, respectively. Moreover, banana rachis had the lowest calorific value at 13.68 ± 3.22 MJ/kg. The calorific values of the sugarcane bagasse and palm kernel shell were 13.91 ± 0.98 and 15.29 ± 1.02 , respectively. The factorial experimental design and statistical analysis revealed trends and magnitudes in the evaluation of energy determination methods and types of waste. The predictive equation of Dulong showed the highest similarity to the experimental values, especially for coconut shell (16.02 ± 0.08 MJ/kg). The metal content in biomasses such as palm kernel shell and coconut shell were below the limits established in ISO 17225:2014. Finally, our results indicated that coconut shell has superior characteristics for potential use as an alternative fuel, whereas banana rachis requires exploring alternative utilization options.



Source details

AIMS Energy

Open Access ⓘ

Years currently covered by Scopus: from 2016 to 2024

Publisher: AIMS Press

ISSN: 2333-8326 E-ISSN: 2333-8334

Subject area: Energy: Energy Engineering and Power Technology Energy: Fuel Technology

Energy: Renewable Energy, Sustainability and the Environment

Source type: Journal

[View all documents >](#)

[Set document alert](#)

[Save to source list](#)

CiteScore 2023

3.8 ⓘ

SJR 2023

0.406 ⓘ

SNIP 2023

0.615 ⓘ

[CiteScore](#) [CiteScore rank & trend](#) [Scopus content coverage](#)

CiteScore 2023 ▾

3.8 = $\frac{885 \text{ Citations } 2020 - 2023}{230 \text{ Documents } 2020 - 2023}$

Calculated on 05 May, 2024

CiteScoreTracker 2024 ⓘ

3.5 = $\frac{726 \text{ Citations to date}}{208 \text{ Documents to date}}$

Last updated on 05 November, 2024 • Updated monthly

CiteScore rank 2023 ⓘ

Category	Rank	Percentile
Energy		
└ Energy Engineering and Power Technology	#115/272	57th
Energy		
└ Fuel Technology	#56/128	56th

[View CiteScore methodology >](#) [CiteScore FAQ >](#) [Add CiteScore to your site ↗](#)

XI. PREMIOS Y RECONOCIMIENTOS



UNIVERSIDAD
JUÁREZ
AUTÓNOMA
DE TABASCO

"ESTUDIO EN LA DUDA. ACCIÓN EN LA FE"



DIRECCIÓN DE
PROGRAMAS
ESTUDIANTILES



Otorga la presente

Constancia

A:

JOSÉ AURELIO SOSA OLIVIER

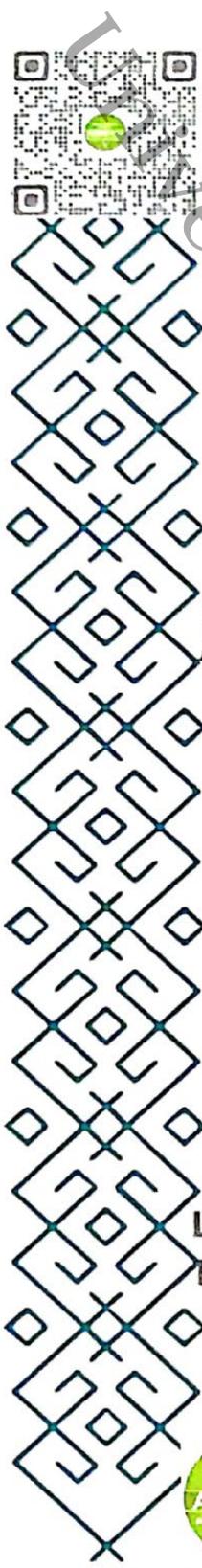
Por hacerse acreedor al Reconocimiento "Manuel Sánchez Mármol 2022" a la Excelencia Estudiantil Universitaria, al obtener el mayor promedio de aprovechamiento académico del Doctorado en Ciencias en Ecología y Manejo de Sistemas Tropicales en la División Académica de Ciencias Biológicas de esta Máxima Casa de Estudios.



LIC. GUILLERMO MARVÁEZ OSORIO
RECTOR

16 de marzo de 2023

Villahermosa, Tabasco, México.



GRAN PREMIO AMÉRICA



GRAN PREMIO AMÉRICA
GPA

OTORGA EL
DIPLOMA

MENTE BRILLANTE

A:

DR. JOSÉ AURELIO SOSA OLIVIER

**POR HABER OBTENIDO EL MEJOR PROMEDIO EN
SU FORMACIÓN DE GRADO DE DOCTORADO**

PRESIDENTE

RECTORA IMAS

**Lic. Miguel Rueda de
León Rueda de León**

**Dra. Patricia del Carmen
Castillo Villegas**

FUNDACION EBSMX, A.C.

Dr. Pedro Linares Manuel



VILLAHERMOSA, TABASCO, A 6 DICIEMBRE DE 2024

Alojamiento de la Tesis en el Repositorio Institucional

Título de Tesis:	Síntesis de carbón activado a partir de residuos lignocelulósicos agroindustriales del estado de tabasco, para el enriquecimiento de biogás
Autor de la Tesis:	José Aurelio Sosa Olivier
ORCID:	https://orcid.org/0000-0001-6786-0521
Resumen de la Tesis:	<p>El presente estudio se basa en el aprovechamiento de residuos lignocelulósicos agrícolas y agroindustriales, para su uso como precursores en la síntesis de carbón activado, el cual se pretende enriquezca la calidad del biogás generado en biodigestores anaerobios. Se realizaron caracterizaciones fisicoquímicas y morfológicas a los materiales seleccionados como: cascarilla de palma aceitera (CPAc), cáscara de cacao (CCa) y pinzote de plátano (PPla). Los materiales fueron pretratados y sometidos a un proceso de pirólisis a 300°C y 30 min, bajo una atmósfera inerte de gas nitrógeno a un flujo de 100 – 300 ml min⁻¹. Los materiales carbonizados fueron sometidos a un proceso de activación física, empleando vapor de agua como agente activador, y diversos rangos de temperatura. Se empleó un método central compuesto para identificar las condiciones óptimas con base en el análisis de superficie de respuesta del área superficial y la capacidad de adsorción, como variables de respuesta. Los materiales fueron sometidos a contacto directo con CO₂ puro. Los resultados de 11 combinaciones distintas mostraron diferencias significativas, siendo la temperatura y tiempos intermedios, las condiciones para una mejor capacidad de adsorción, mientras que, a mayores temperaturas y tiempos, se obtienen las condiciones</p>

	<p>óptimas para mejorar el área superficial. Los resultados finales mostraron una mayor capacidad de adsorción de CO₂ en las condiciones intermedias (460°C / 56 – 66 min) para CPAC y CCA, 0.2216±0.0996 y 0.2632±0.1308 mmol CO₂ g⁻¹ CA, mientras que el PPla, mostró mayores capacidades (0.3275 ± 0.1382 mmol CO₂ g⁻¹ CA) a mayores temperaturas y tiempos (600 °C / 102.42 min). Tanto los materiales empleados, como los procesos de síntesis y caracterización, fueron funcionales para la obtención de los materiales óptimos.</p>
<p>Palabras claves de la Tesis:</p>	<p>Biocarbón, Digestión anaerobia, Dióxido de carbono, Pirólisis, Residuos.</p>
<p>Referencias citadas:</p>	<p>Abd, A. A., Naji, S. Z., Hashim, A. S., & Othman, M. R. (2020). Carbon dioxide removal through physical adsorption using carbonaceous and non-carbonaceous adsorbents: A review. <i>Journal of Environmental Chemical Engineering</i>, 8(5), 104142. https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104142</p> <p>Abdulrasheed, A. A., Jalil, A. A., Triwahyono, S., Zaini, M. A., Gambo, Y., & Ibrahim, M. (2018). Surface modification of activated carbon for adsorption of SO₂ and NO_x: A review of existing and emerging technologies. <i>Renewable and Sustainable Energy Reviews</i>, 94, 1067–1085. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.011</p> <p>Ahmad, F., Ashri, W. M., Ahmad, M. A., Radzi, R., & Azmi, A. A. (2013). The effects of CO₂ activation, on porosity and surface functional groups of cocoa (<i>Theobroma cacao</i>) - Shell based activated carbon. <i>Journal of Environmental Chemical Engineering</i>, 1(3), 378–388. https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.06.004</p> <p>Ahmad, T., & Danish, M. (2018). Prospects of banana waste utilization in wastewater treatment: A review. <i>Journal of Environmental Management</i>, 206, 330–348. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.061</p> <p>American Society of Testing Methods. (2002). Standard test methods for moisture, ash, and organic matter of peat and organic soils. ASTM D-2974. https://www.astm.org/d2974-14.html</p>

- American Society of Testing Methods. (2015). Standard Test Method for Gross Calorific and Ash Value of Waste Materials. ASTM D-5468. <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D5468-02.htm>
- ASTM. (2006). Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon 1. ASTM International, 94(Reapproved), 1–5. <https://doi.org/10.1520/D4607-14.2>
- Bai, B. C., Kim, E. A., Lee, C. W., Lee, Y. S., & Im, J. S. (2015). Effects of surface chemical properties of activated carbon fibers modified by liquid oxidation for CO₂ adsorption. *Applied Surface Science*, 353, 158–164. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.06.046>
- Baker, M. J., Trevisan, J., Bassan, P., Bhargava, R., Butler, H. J., Dorling, K. M., Fielden, P. R., Fogarty, S. W., Fullwood, N. J., Heys, K. A., Hughes, C., Lasch, P., Martin-Hirsch, P. L., Obinaju, B., Sockalingum, G. D., Sulé-Suso, J., Strong, R. J., Walsh, M. J., Wood, B. R., ... Martin, F. L. (2014). Using Fourier transform IR spectroscopy to analyze biological materials. *Nature Protocols*, 9(8), 1771–1791. <https://doi.org/10.1038/nprot.2014.110>
- Campbell, Q. P., Bunt, J. R., Kasaini, H., & Kruger, D. J. (2012). The preparation of activated carbon from South African coal. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 112(1), 37–44. <http://www.scielo.org.za/pdf/jsaimm/v112n1/v112n1a10.pdf>
- Cao, L., Yu, I. K., Liu, Y., Ruan, X., Tsang, D. C., Hunt, A. J., Ok, Y. S., Song, H., & Zhang, S. (2018). Lignin valorization for the production of renewable chemicals: State of the art review and future prospects. *Bioresource Technology*, 269, 465–475. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.08.065>
- Chang, C.-F., Chang, C.-Y., & Tsai, W.-T. (2000). Effects of Burn-off and Activation Temperature on Preparation of Activated Carbon from Corn Cob Agrowaste by CO₂ and Steam. *Journal of Colloid and Interface Science*, 232(1), 45–49. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7171>
- Chen, B., Zhou, D., & Zhu, L. (2008). Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures. *Environmental Science & Technology*, 42(14), 5137–5143. <https://doi.org/10.1021/es8002684>
- Chen, P. A., Cheng, H. C., & Wang, H. P. (2018). Activated carbon recycled from bitter-tea and palm shell wastes for

capacitive desalination of salt water. *Journal of Cleaner Production*, 174, 927–932. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.034>

Chen, S., Liu, Z., Jiang, S., & Hou, H. (2020). Carbonization: A feasible route for reutilization of plastic wastes. *Science of the Total Environment*, 710, 136250. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136250>

Farooq, M., Bell, A. H., Almustapha, M. N., & Andresen, J. M. (2017). Bio-methane from anaerobic digestion using activated carbon adsorption. *Anaerobe*, 46, 33–40. <https://doi.org/10.1016/j.anaerobe.2017.05.003>

Figueiredo, L., Pereira, M., Freitas, M., & Orfaó, J. (1999). Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37, 1379–1389.

Florian, T. D., Villani, N., Aguedo, M., Jacquet, N., Thomas, H. G., Gerin, P., Magali, D., & Richel, A. (2019). Chemical composition analysis and structural features of banana rachis lignin extracted by two organosolv methods. *Industrial Crops and Products*, 132, 269–274. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.02.022>

García, E. V. (2014). *Desarrollo de materiales para adsorción*. Universidad de Málaga.

Garg, D., Kumar, S., Sharma, K., & Majumder, C. B. (2019). Application of waste peanut shells to form activated carbon and its utilization for the removal of Acid Yellow 36 from wastewater. *Groundwater for Sustainable Development*, 8, 512–519. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.01.010>

Ghani, Z. A., Yusoff, M. S., Zaman, N. Q., Zamri, M. F., & Andas, J. (2017a). Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. *Waste Management*, 62, 177–187. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.026>

Ghani, Z. A., Yusoff, M. S., Zaman, N. Q., Zamri, M. F. M. A., & Andas, J. (2017b). Optimization of preparation conditions for activated carbon from banana pseudo-stem using response surface methodology on removal of color and COD from landfill leachate. *Waste Management*, 62, 177–187. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.026>

Goertzen, S. L., Thériault, K. D., Oickle, A. M., Tarasuk, A. C., & Andreas, H. A. (2010). Standardization of the Boehm titration.

Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon*, 48(4), 1252–1261. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.200>

Grillo, G., Boffa, L., Binello, A., Mantegna, S., Cravotto, G., Chemat, F., Dizhbite, T., Lauberte, L., & Telysheva, G. (2019a). Analytical dataset of Ecuadorian cocoa shells and beans. *Data in Brief*, 22, 56–64. <https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.11.129>

Grillo, G., Boffa, L., Binello, A., Mantegna, S., Cravotto, G., Chemat, F., Dizhbite, T., Lauberte, L., & Telysheva, G. (2019b). Cocoa bean shell waste valorisation; extraction from lab to pilot-scale cavitation reactors. *Food Research International*, 115, 200–208. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.08.057>

Mahmood, N., Yuan, Z., Schmidt, J., & Xu, C. (2016). Depolymerization of lignins and their applications for the preparation of polyols and rigid polyurethane foams: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 317–329. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.037>

Malik, R., Ramteke, D. S., & Wate, S. R. (2007). Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management*, 27(9), 1129–1138. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2006.06.009>

Pino, L., Italiano, C., Vita, A., Fabiano, C., & Recupero, V. (2016). Sorbents with high efficiency for CO₂ capture based on amine-supported carbon for biogas upgrading. *Journal of Environmental Sciences (China)*, 48, 138–150. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2016.01.029>

Plaza, M. G., Pevida, C., Arenillas, A., Rubiera, F., & Pis, J. J. (2007). CO₂ capture by adsorption with nitrogen enriched carbons. *Fuel*, 86(14), 2204–2212. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.06.001>

Shafeeyan, M. S., Daud, W. M. A. W., Houshmand, A., & Shamiri, A. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(2), 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2010.07.006>

Sosa, J. A., Laines, J. R., Guerrero, D., González, A., Figueiras, D. A., Osorio, H. K., & Evia, B. (2022). Bioenergetic valorization of *Sargassum fluitans* in the Mexican Caribbean: The determination of the calorific value and washing mechanism. *AIMS Energy*, 10(1), 45–63. <https://doi.org/10.3934/energy.2022003>

Wu, X. X., Zhang, C. Y., Tian, Z. W., & Cai, J. J. (2018). Large-surface-area carbons derived from lotus stem waste for efficient

	<p>CO₂ capture. Xinxing Tan Cailiao/New Carbon Materials, 33(3), 252–261. https://doi.org/10.1016/S1872-5805(18)60338-5</p> <p>Yahya, M. A., Al-Qodah, Z., & Ngah, C. W. Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 46, 218–235. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051</p> <p>Zhang, X., Zhang, Y., Wang, S., Zhang, J., & Zhou, W. (2010). Effect of activation agents on the surface chemical properties and desulphurization performance of activated carbon. Science China Technological Sciences, 53(9), 2515–2520. https://doi.org/10.1007/s11431-010-4058-5</p> <p>Zhang, Y. N., Ye, Z. F., Yang, K., & Dong, S. L. (2014). Antenna-predominant and male-biased CSP19 of <i>Sesamia inferens</i> is able to bind the female sex pheromones and host plant volatiles. Gene, 536(2), 279–286. https://doi.org/10.1016/j.gene.2013.12.011</p>
--	--