

# Preparación, Caracterización y Aplicaciones de Carbones Activados preparados a partir de Lignina Kraft



**WOOD BIOPOLYMERS GROUP**  
Department of Chemical Engineering - CTM-Q - Rovira i Virgili University

**Vanessa Torné Fernández**

Tesis dirigida pels

Dr. Vanessa Fierro y Dr. Daniel Montané


# **PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE CARBONES ACTIVADOS PREPARADOS A PARTIR DE LIGNINA KRAFT**

Memòria de la tesis presentada al  
Departament d'Enginyeria Química de la  
**Universitat Rovira i Virgili**

per a optar al títol de  
Doctor per la Universitat Rovira i Virgili

**Vanessa Torné Fernández**

Tesis dirigida pels  
Dr. Vanessa Fierro y Dr. Daniel Montané  
Tarragona  
Septembre de 2006



*Preparación, caracterización y aplicaciones de carbones activados preparados a partir de lignina Kraft.*

Tesis doctoral

Autora : Vanessa Torné Fernández

Fotografies i il·lustracions: Vanessa Torné Fernández

Disseny i maquetació : Vanessa Torné Fernández

© del text, 2006, Vanessa Torné Fernández

© de les imatges i il·lustracions, 2006, Vanessa Torné Fernández

Primera edició: setembre 2006-09-02

Reservats tots els drets

No està permesa la reproducció total o parcial d'aquest llibre, ni el seu tractament informàtic, ni la transmissió de cap manera o per qualsevol mitjà, ja sigui electrònica, mecànica, per fotocòpies, per registre o altres mètodes, sense el permís previ i per escrit dels titulars del Copyright.

Tirada: 20 exemplars

ISBN: 84-690-0707-6

Nº Registre: 06/66749

A la meva gent.

Al meu passat,  
i al meu present.

El tiempo es al amor  
lo que la vela al viento.  
Si sopla con suavidad lo hará llegar muy lejos.  
Si sopla con brusquedad lo acabará rompiendo.

“León Bocanegra”.  
Alberto Vázquez-Figueroa



UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
PREPARACION, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE CARBONES ACTIVADOS  
PREPARADOS A PARTIR DE LIGNINA KRAFT  
VANESSA TORNÉ FERNÁNDEZ  
ISBN: 978-84-690-7600-2  
DL.T.1387-2007

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
PREPARACION, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE CARBONES ACTIVADOS  
PREPARADOS A PARTIR DE LIGNINA KRAFT  
VANESSA TORNÉ FERNÁNDEZ  
ISBN: 978-84-690-7600-2  
DL.T.1387-2007

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
PREPARACION, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE CARBONES ACTIVADOS  
PREPARADOS A PARTIR DE LIGNINA KRAFT  
VANESSA TORNÉ FERNÁNDEZ  
ISBN: 978-84-690-7600-2  
DL.T.1387-2007

# **PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE CARBONES ACTIVADOS PREPARADOS A PARTIR DE LIGNINA KRAFT**

---

Tribunal de tesis:

Dr. Peter Carrott (Vocal)  
Universidade de Evora (Portugal)

Dr. Ana Lea Cukierman (Vocal)  
Universidad de Buenos Aires (Argentina)

Dr. Xavier Farriol (President)  
Universitat Rovira i Virgili de Tarragona (Catalunya)

Dr. María Martín (Vocal)  
Universitat de Girona (Catalunya)

Dr. Flor Siperstein (Secretaria)  
Universitat Rovira i Virgili de Tarragona (Catalunya)

Dr. Sergi Díez (Suplent)  
CSIC (Catalunya)

Dr. Francesc Ferrando (Suplent)  
Universitat Rovira i Virgili de Tarragona (Catalunya)

Avaluadors externs:

Dr. Lourdes Ballinas Casarrubias  
Universidad Autónoma de Chihuahua (México)

Dr. Guy Furdin  
Université Henri Poincaré (Francia)

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
PREPARACION, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE CARBONES ACTIVADOS  
PREPARADOS A PARTIR DE LIGNINA KRAFT  
VANESSA TORNÉ FERNÁNDEZ  
ISBN: 978-84-690-7600-2  
DL.T.1387-2007

Els sotasignants

FAN CONSTAR

que el present treball, que porta per títol

**PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE CARBONES  
ACTIVADOS PREPARADOS A PARTIR DE LIGNINA KRAFT**

i que presenta na Vanessa Torné Fernández per a optar al grau de Doctor per la Universitat Rovira i Virgili, ha estat realitzat en aquesta universitat sota les seves direccions, i que tots els resultats presentats i l'anàlisi corresponent són fruit de la investigació realitzada per l'esmentat candidat.

I per a que se'n prengui coneixement i als efectes que correspongui, signa aquest certificat,



Dr. Vanessa Fierro Pastor  
Groupe Matériaux Carbonés  
Université Henri Poincaré  
Faculté des Sciences et Techniques  
Nancy (França)



Dr. Daniel Montané i Calaf  
Grupo de Biopolimeros Vegetales  
Departament d'Enginyeria  
Química  
Universidad Rovira i Virgili  
Tarragona (Catalunya)

Tarragona, 05 de juliol de 2006.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
PREPARACION, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE CARBONES ACTIVADOS  
PREPARADOS A PARTIR DE LIGNINA KRAFT  
VANESSA TORNÉ FERNÁNDEZ  
ISBN: 978-84-690-7600-2  
DL.T.1387-2007

## ÍNDICE GENERAL

---





<b>ÍNDICE GENERAL</b>	i
<u>Índice de figuras y tablas</u>	vii
<b><u>AGRAÏMENTS</u></b>	xiii
<b><u>1. RESUMEN GENERAL</u></b>	1
<b><u>2. INTRODUCCIÓN</u></b>	5
<u>2.1. El carbón activado</u>	5
<u>2.1.1. Aplicaciones del carbón activo</u>	6
<u>2.1.2. Obtención de materiales carbonosos</u>	8
<u>2.1.2.1. Activación Física</u>	11
<u>2.1.2.2. Activación Química</u>	13
<u>2.1.3. Química de la activación</u>	17
<u>2.1.3.1. Activación con ácido fosfórico</u>	17
<u>2.1.3.2. Activación con hidróxidos</u>	19
<u>2.1.4. Caracterización de carbones activados</u>	20
<u>2.2. La lignina</u>	24
<u>2.2.1. Estructura química</u>	25
<u>2.2.2. Ligninas técnicas y comerciales</u>	27
<u>2.2.3. Aplicaciones de la lignina</u>	29
<u>2.2.4. Lignina, precursor para carbones activados</u>	31
<b><u>3. OBJETIVOS</u></b>	33
<b><u>4. MATERIALES Y MÉTODOS</u></b>	35
<u>4.1. Materias primas</u>	35
<u>4.2. Preparación de carbones activados</u>	37

<a href="#"><u>4.3. Caracterización de carbones activados</u></a>	41
<a href="#"><u>4.3.1. Composición química y caracterización estructural</u></a>	41
<a href="#"><u>4.3.1.1. Análisis Elemental</u></a>	42
<a href="#"><u>4.3.1.2. Análisis Inmediato</u></a>	43
<a href="#"><u>4.3.1.3. Espectroscopía de infrarrojo</u></a>	44
<a href="#"><u>4.3.2. Morfología y caracterización textural</u></a>	46
<a href="#"><u>4.3.2.1. Adsorción de nitrógeno</u></a>	46
<a href="#"><u>4.3.2.2. Análisis óptico: SEM</u></a>	51
<a href="#"><u>4.3.3. Química de superficie</u></a>	52
<a href="#"><u>4.3.4. Análisis de adsorción</u></a>	58
<a href="#"><u>4.3.4.1. Adsorción de azul de metileno</u></a>	58
<a href="#"><u>4.3.4.2. Adsorción de yodina</u></a>	59
<a href="#"><u>4.3.4.3. Determinación de metales</u></a>	61
<a href="#"><u>4.3.4.4. Determinación de componentes orgánicos</u></a>	62
<a href="#"><u>4.4. Aplicaciones de carbones activados</u></a>	65
<b><a href="#"><u>5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS</u></a></b>	67
<a href="#"><u>5.1. Preparación y caracterización de carbones activados</u></a>	72
<a href="#"><u>5.1.1. Activated carbons from lignin: kinetic modeling of the pyrolysis of Kraft lignin activated with phosphoric acid</u></a>	72
<a href="#"><u>5.1.2. Study of the decomposition of Kraft lignin impregnated with orthophosphoric acid</u></a>	85
<a href="#"><u>5.1.3. Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with orthophosphoric acid: synthesis and textural characterisation</u></a>	93
<a href="#"><u>5.1.4. Influence of the demineralisation on the chemical activation of Kraft lignin with orthophosphoric acid</u></a>	102
<a href="#"><u>5.1.5. Highly microporous carbons prepared by activation of Kraft lignin with KOH</u></a>	130
<a href="#"><u>5.1.6. Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH</u></a>	147
	181

<a href="#"><u>5.2. Aplicaciones de carbones activados</u></a>	
<a href="#"><u>5.2.1. Removal of Cu (II) from aqueous solutions by adsorption on activated carbons prepared from Kraft lignin</u></a>	181
<a href="#"><u>5.2.2. Optimization of the synthesis of highly microporous carbons by chemical activation of Kraft lignin with NaOH</u></a>	194
<a href="#"><u>5.2.3. Sorption study of organic compounds on highly microporous carbons prepared from Kraft lignin</u></a>	236
<a href="#"><u>5.2.4. Polymeric composite membranes based on carbon/PSf</u></a>	278
<a href="#"><u>5.2.5. Removal of lignin and associated impurities from xylo-oligosaccharides by activated carbon adsorption</u></a>	288
 <a href="#"><u>6. CONCLUSIONES GENERALES</u></a>	 299
 <a href="#"><u>7. BIBLIOGRAFÍA</u></a>	 305
 <a href="#"><u>8. NOMENCLATURA</u></a>	 317
 <a href="#"><u>ANEXOS</u></a>	 327
 <a href="#"><u>Anexo A.</u></a>	 329
Use of Kraft lignin for Cu(II) removal in industrial water. 9th Mediterranean Congress (Póster). Barcelona - Catalunya (2002).	
 <a href="#"><u>Anexo B.</u></a>	 333
Activated carbons prepared from Kraft lignin by phosphoric acid impregnation. Carbon (Póster). Oviedo – España (2003).	
 <a href="#"><u>Anexo C.</u></a>	 337
Removal of Cu (II) from aqueous solutions by adsorption on activated carbons prepared from Kraft lignin. Carbon (Póster). Oviedo - España (2003).	

<a href="#"><u>Anexo D.</u></a>	341
Uptake of Cu(II) and Zn from aqueous solution by Kraft lignin. 4th European Congress in Chemical Engineering (Póster). Granada - España (2003).	

<a href="#"><u>Anexo E.</u></a>	345
Highly microporous carbons prepared by activation of Kraft lignin with KOH. 7th International Symposium on the characterization of porous Solids (Póster). Aix-en-Provence - Francia (2005).	

<a href="#"><u>Anexo F.</u></a>	349
Enzymatic composite membranes based on carbon/polysulfone. Engineering with membranes: medical and biological applications (Póster). Camogli - Italia (2005).	

<a href="#"><u>Anexo G.</u></a>	353
Influence of the ash content on the microporosity of activated carbons derived from Kraft lignin. Carbon (Póster). Corea (2005).	

<a href="#"><u>NOTAS PARTICULARES</u></a>	357
---	-----

## ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

---



<a href="#"><u>Figura 1.1.</u></a>	Ejemplos de estructuras de: zeolitas (derecha) y materiales carbonosos (derecha) con estructura porosa desarrollada.	2
<a href="#"><u>Figura 2.1.</u></a>	Distribución de la capacidad de producción mundial de carbón activado.	6
<a href="#"><u>Figura 2.2.</u></a>	Estructuras tridimensionales para (a) el ordenamiento cristalográfico del carbón negro con capas hexagonales paralelas pero desordenadas, (b) cristal hexagonal de grafito y (c) estructura microcristalina del carbón activado.	9
<a href="#"><u>Figura 2.3.</u></a>	Representación esquemática típica de la microestructura del AC.	10
<a href="#"><u>Figura 2.4.</u></a>	Monómeros propios de la lignina con sus posibles puntos de enlace entre unidades ( $\rightarrow$ ). Unidad guayacilo abundante en coníferas (izquierda) y unidad siringilo típica en frondosas (derecha).	26
<a href="#"><u>Figura 2.5.</u></a>	Estructura aleatoria de la lignina procedente de madera blanda (“hardwood lignin”) propuesta por W. G. Glasser en 1981.	27
<a href="#"><u>Figura 4.1.</u></a>	Esquema de la etapa de preparación de CA (etapa 1).	36
<a href="#"><u>Figura 4.2.</u></a>	Materias primas utilizadas en la preparación de CA: a) NaOH, b) KOH, c) ácido fosfórico y d) LK, e) LK <sub>d</sub> y f) CA obtenido.	36
<a href="#"><u>Figura 4.3.</u></a>	Detalle del horno empleado en la activación con ácido fosfórico.	37
<a href="#"><u>Figura 4.4.</u></a>	Detalle del reactor horizontal empleado, horno eléctrico y panel de control de las condiciones de operación.	38
<a href="#"><u>Figura 4.5.</u></a>	Tratamiento realizado al CA obtenido: oxidación, lavado y secado.	39
<a href="#"><u>Figura 4.6.</u></a>	Resumen de las condiciones de operación para la producción de CA.	40
<a href="#"><u>Figura 4.7.</u></a>	Esquema de la etapa de caracterización de CA (etapa 2).	41
<a href="#"><u>Figura 4.8.</u></a>	Analizador elemental Carlo Erba modelo CHNS-O EA1108, provisto de automuestreador.	42
<a href="#"><u>Figura 4.9.</u></a>	Proceso térmico para el análisis inmediato ( $\diamond$ ) y termograma ejemplo ( $\Delta$ ).	43
<a href="#"><u>Figura 4.10.</u></a>	Termobalanza Perkin Elmer TGA-7.	44



<a href="#"><u>Figura 4.11.</u></a>	Equipo de infrarrojo Jasco FT/IR-680 Plus y detalle del accesorio ATR.	45
<a href="#"><u>Figura 4.12.</u></a>	Ejemplo de espectro obtenido por IR para CA-Na preparados a temperaturas entre 400°C y 800°C.	46
<a href="#"><u>Figura 4.13.</u></a>	Diferentes tipos de porosidad presente en el carbón activado.	47
<a href="#"><u>Figura 4.14.</u></a>	Isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K según la clasificación BDDT.	48
<a href="#"><u>Figura 4.15.</u></a>	Llenado de poros de moléculas de adsorbato en función de la presión parcial.	49
<a href="#"><u>Figura 4.16.</u></a>	Ejemplo de isoterma experimental de adsorción (●) y desorción (○) para muestras microporosas obtenidas a partir de un carbón activado con hidróxido de sodio a 750°C.	50
<a href="#"><u>Figura 4.17.</u></a>	Equipo de medida de superficie ASAP 2020.	51
<a href="#"><u>Figura 4.18.</u></a>	Equipo de microscopía electrónica de barrido.	52
<a href="#"><u>Figura 4.19.</u></a>	Curva obtenida en la valoración de: a) carbonatos, b) bicarbonatos, c) hidróxido de sodio y d) etóxido sódico.	54
<a href="#"><u>Figura 4.20.</u></a>	Estructuras propuestas para los grupos oxigenados ácidos más representativas de la superficie del CA.	55
<a href="#"><u>Figura 4.21.</u></a>	Posibles estructuras de los grupos oxigenados básicos más representativas de la superficie del CA.	56
<a href="#"><u>Figura 4.22.</u></a>	Valorador automático CRISON Compact Titrator Versión D.	57
<a href="#"><u>Figura 4.23.</u></a>	Equipo para análisis de TPD Termo Finnigan modelo TPDR 1100 (izquierda) conectado a un analizador de masas Pfeiffer Vacuum Omnistar GSD 301 O (derecha).	57
<a href="#"><u>Figura 4.24.</u></a>	Espectrofotómetro Dinko Instruments UV-VIS 8500 y detalle de su interior.	59
<a href="#"><u>Figura 4.25.</u></a>	Ejemplo de isoterma de adsorción de yodo en CA.	60
<a href="#"><u>Figura 4.26.</u></a>	Equipo de Absorción Atómica para la determinación de cobre (II) y lámpara específica.	61
<a href="#"><u>Figura 4.27.</u></a>	Sistema de análisis empleado para la adsorción de metales.	62
<a href="#"><u>Figura 4.28.</u></a>	HPLC: Cromatógrafo de líquidos Agilent 1100 Series.	63
<a href="#"><u>Figura 5.1.</u></a>	Resumen de los reports realizados a partir de la obtención de datos en las etapas 1, 2 y 3.	68

<a href="#"><u>Tabla 2.1.</u></a>	Condiciones de operación del proceso de activación química para la obtención de AC.	15
<a href="#"><u>Tabla 2.2.</u></a>	Condiciones de operación del proceso de activación física para la obtención de AC.	16
<a href="#"><u>Tabla 2.3.</u></a>	Relación de técnicas empleadas en la caracterización estructural.	21
<a href="#"><u>Tabla 2.4.</u></a>	Relación de técnicas empleadas en la caracterización textural.	22
<a href="#"><u>Tabla 2.5.</u></a>	Relación de técnicas empleadas en el estudio de la química de superficie.	22
<a href="#"><u>Tabla 2.6.</u></a>	Contenido de la pared celular de diversas materias vegetales (expresado como materia seca).	24
<a href="#"><u>Tabla 4.1.</u></a>	Condiciones de operación para el AC-K, AC-Na y AC-P base.	39



## AGRAÏMENTS

---

Els agraïments són una de les parts més complicades d'escriure però, sense cap dubte, també és una de les parts més boniques.

En primer lloc vull donar les gràcies als meus dos tutors de tesi. A la Dr. Fierro, pel temps dedicat en aquesta tesi. Al Dr. Montané, per fer l'esforç en pujar-se a un tren que ja estava en marxa i quasi arribant a la fi del trajecte. Això sí, segurament, l'estació d'arribada hagués estat una altra de no ser per vostè. Gràcies per animar-me quan em van entrar els nervis finals.

També vull donar les gràcies a la Universitat Rovira i Virgili per la beca concedida per a la realització d'aquesta tesis i gràcies a tots els projectes involucrats d'on han sortit equips vitals per finalitzar-la.

Als membres del grup de Biopolímers Vegetals, que tots han col·laborat, directa o indirectament, en acabar aquests quatre anys, en especial al Dr. García. Ricard, tu vas ser el que em vas convèncer a començar aquest període

de la meva vida i tot i que han hagut moments per a tot, mai m'he penedit d'haver començat. He après a saber com és la gent i a estar al meu lloc, tenint en compte les circumstàncies, i segurament mai ho hagués après d'una altra manera.

També vull fer menció al Dr. Bonet, al Dr. Medina i a la Dr. Vega amb els qui he pogut parlar sempre que ho he necessitat des d'un punt de vista forà. Gràcies per preguntar sense que ho hagués demanat. Gràcies Dr. Castells i Dr. Mateo per sempre anar amb un somriure a la cara i fer el dia a dia més feliç.

No pot faltar la gent amb qui he investigat. Des del començament fins ara, ha passat molta gent per la meva vida. La Cati Casals, el Guillermo, la Lulu amb qui vaig mantenir llargues converses sense que perdés el somriure, la Xiao, el Dayong amb qui encara no estic gaire segura de que entengués bé de què parlàvem, el Carles que sempre ha estat amb la mà estesa i desinteressada quan ho he necessitat, a tots els que han aguantat els meus maldecaps en els pitjors moments, el meu gran amic i conversador İu..., la Jorgelina, el Luizildo, Camilo, la Debora, la Pepa, el Jose Antonio i el Nour-Eddine. I als grans profes que tenim: Ricard, Joan, Farriol, Dani, Francesc, i Marta, que primer de tot són persones.

Però també a altra gent del programa de doctorat que m'ha ajudat tant als moments menys fàcils: la Maria Eugenia, la Alicia, la Maretva i l'Esther que han estat sempre per recolzar-me i preguntar-me com anaven les coses. I al Xavi per les estones de riure per la ramoni.

La Clara, la Sònia i la Ilham de qui he après moltes coses, de les que s'ensenyen als llibres i de les que no. I com no, a tots els estudiants que han passat durant aquest temps pel laboratori fent-me preguntes de tot tipus i descobrint-me nous perquè del que feiem: el Jordi (de las Heras), l'Eva (Baba), la Gemma i la Mireia, el Rubén, la Juvantený, el JoanJo, la Montse i l'Ana i per una altra banda, el Sergi B., l'altre Sergi Q., la Ivanka, la Gemma i la Maite. I les meves darreres companyes d'experiments: la Vero i la Pili.

I també companys i excompanys de despatx i de docència: Isabela, Haydée, Paula, Gaval, Teresa, Restrepo, Ricardo Chimentao, Roni, Noe, Eva, Isabel, Iouliana, Henry, Antonio... i segur que em deixo a més d'un... gràcies pel dia a dia.

Gràcies també al Servei de Recursos Científics i Tecnològics per ensenyar-me els "intrínfulis" de les màquines que he pogut utilitzar. Especialment a Francesc Guirado que m'ha ajudat durant tant de temps.

Fora d'aquest ambient, també voldria agrair els constants intents d'entendre el que feia per part de la gent que m'envolta.

Als de la penya: la Horten i el Raul, el Dani, Sue i Ivan, Susi, Fernando i companyia, la Viki i Roberto, la Mari i l'Esteban, l'Esther i Ana.

A la meva "família postissa", els meus sogres, Josefa i Julian, i cunyants (la Rosi i el Joan, l'Olga i Delfín, Belinda i Diego, Alberto i Rosa, Yuli, Armando i Eva) i nebots (Aleix i Laia, Arnau i Sara, Martina i el nou vingut Albert) que encara ara em pregunteu com van els polímers...

I també a la gent del basquet: els del C.B. Valls i els del C.B.T. Al Manolo, al Lluís, a la Isa, la Nuria, les meves Moni i Miriam, la Devi, la Lu, a l'Aleix i l'Esther, a Claudia, a Rosalia, a la Borrell, a Vicky i a Eva. Aquests anys hi han hagut ascensos a lliga femenina 2 i un manteniment in extremis. Emocions que ensenyen i motiven i que sobretot, et formen com a persona i aprens qui realment mereix la pena en aquesta vida. Us estimo a tots i a totes.

Finalment, i com a part molt important, a la meva família. Als meus pares, el Josep i la Nandi, als meus germans, Yoli i Txema, als meus abuelos, Manolo (†) i Fina (†), i avis, el Sr. Joan i la Sra. Antònia i als oncles i cosins. Al Rintín (†)... Aquests darrers anys han estat molt difícils per a tots. Hi han hagut moltes pujades i baixades i sembla que no hi ha una bona sense una dolenta... M'agradaria dedicar especialment aquesta tesi a tots vosaltres que sempre heu estat al meu costat i als que ja no estan físicament però que sempre estaran als nostres cors. Tots heu marcat la meva vida. Sóc com sóc gràcies a vosaltres i a algunes petites aportacions personals i en cada bateig del meu cor us sento dins meu i us estimo com si fos el darrer dia tot i que no us ho sàpiga demostrar.

Per acabar, aquesta tesi també està dedicada a en Jesús. El meu dia a dia. No és fàcil ser-hi en els mals moments i tu has aguantat estoïcament. Espero saber fer el mateix per tu si cap dia ho necessites. TQM. Sempre busco les millors paraules per dedicar-te i potser mai se trobar la més adient per a tu. Potser no et puc donar cap que estigu a l'alçada del que et mereixes però crec que són millor els fets. Fets que espero i desitjo poder-te donar tota la vida. Ets el meu company, el meu amic i el meu somni.

Segurament, estic oblidant a molta gent. Gent que ha estat al meu costat no només aquests darrers quatre anys, sino mes temps inclús o potser menys. Ja saveu com sóc d'oblidadissa i tot i que no m'en recordi de les dades senyalades o de les petites coses, sempre us porto al pensament. Gràcies per fer-me viure la vida que tinc...











UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI  
PREPARACION, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES DE CARBONES ACTIVADOS  
PREPARADOS A PARTIR DE LIGNINA KRAFT  
VANESSA TORNÉ FERNÁNDEZ  
ISBN: 978-84-690-7600-2  
DL.T.1387-2007

## 1. RESUMEN GENERAL

---

La creciente demanda de productos altamente purificados requiere el desarrollo tecnológico de métodos de separación cada vez más selectivos y el entendimiento de los procesos físicos y químicos que tienen lugar. Actualmente, los materiales que se usan principalmente en los métodos de separación y purificación son los adsorbentes porosos basados en zeolitas y los de naturaleza carbonosa.

En ambos casos, su estructura microporosa permite la separación basada en el tamaño y/o forma de las moléculas de los componentes que se pretenden separar. A pesar de ello, los materiales carbonosos tienen algunas ventajas respecto a los tamices moleculares desarrollados a partir de zeolitas: selectividad por la forma (moléculas planas), alta hidrofobicidad, alta resistencia en medios alcalinos y ácidos y estabilidad térmica a temperaturas más altas en atmósferas inertes.



**Figura 1.1.** Ejemplos de estructuras de zeolitas (derecha) y materiales carbonosos (derecha) con estructura porosa desarrollada.

Los materiales carbonosos se pueden obtener a partir de carbones minerales, materiales biomásicos y sintéticos. El uso de productos secundarios en diferentes procesos industriales es una opción recomendada, no únicamente desde el punto de vista medioambiental, sino también en el económico. La lignina Kraft es un subproducto muy abundante en la industria de fabricación de papel que puede ser utilizado como precursor en la producción de carbones activos.

De esta manera, el uso de lignina Kraft como precursor de carbón activado preparado por activación física con dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y por activación química con cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ ) y ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), ha sido objeto de estudio en diversos trabajos anteriores<sup>[1-7]</sup>. Estos carbones aunque tienen una alta microporosidad pueden presentar también una mesoporosidad muy desarrollada a condiciones de operación determinadas.

El objetivo de este estudio es la obtención de carbones esencialmente microporosos por activación química con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e hidróxidos ( $\text{NaOH}$  y  $\text{KOH}$ ). Las variables de operación que se han estudiado son la relación agente activante / lignina Kraft, la temperatura de carbonización, el tiempo de activación, el caudal de la atmósfera durante el proceso de pirólisis y la velocidad de calentamiento. Estas condiciones de trabajo afectan a las propiedades físicas y químicas del carbón obtenido. Los parámetros que se han tenido en cuenta en este estudio para caracterizar los carbones activados preparados han sido diversos. Entre ellos están el rendimiento a carbón, análisis de superficie (área superficial y tamaño y distribución de poros), los grupos funcionales de superficie, análisis ópticos (microscopía electrónica de barrido (SEM)), análisis termogravimétricos, el análisis elemental e inmediato y adsorción de azul de metileno. Estos análisis se han realizado mediante

diferentes técnicas como valoración modificada de Boehm, análisis de área superficial por adsorción de gas, espectroscopía por infrarrojo, etc.

Como consecuencia de este estudio, se han elaborado conclusiones relacionadas con las reacciones que tienen lugar debido a la presencia de diferentes tipos de agentes activantes, los productos de las reacciones producidas y las condiciones de operación del proceso. Esto ha permitido entender la razón por la cual algunas variables tienen un efecto más importante en las características finales del carbón, con el fin de poder controlar el desarrollo de estas propiedades y, por tanto, la aplicación final del producto.

Los resultados obtenidos muestran la complementación de los métodos de análisis en la explicación de las hipótesis que se presentan, que han permitido explicar la relación entre las condiciones de operación y el desarrollo de las propiedades físico-químicas del carbón activo.

En el caso de la activación con ácido fosfórico, el aumento de la relación entre la cantidad de ácido añadido y la de lignina Kraft favorece el desarrollo de la estructura interna del CA hasta valores de relación másica de 1.0, a partir del cual no se producen cambios en el proceso de pirólisis que afecten a sus propiedades más importantes. A relaciones mayores de 1.4 comienza a disminuir el área superficial BET y el volumen total de poros promovido por el agresivo ataque del ácido fosfórico. El uso de ácido fosfórico en exceso produce óxidos de fósforo que protegen la estructura del carbón de la oxidación externa y cuando esta especie se evapora a temperaturas mayores de 580°C, el carbón se oxida totalmente en aire mientras que en presencia de nitrógeno, la producción de carbón se mantiene constante. Por otro lado, el aumento de la temperatura de activación produce un decremento en el volumen de ultramicroporos pero un aumento en la microporosidad total. Sin embargo, a partir de 600°C, seguir aumentando la temperatura conlleva la reducción del volumen total de poros y de área superficial BET debido al colapso y al exceso de oxidación del material.

En el caso de la activación con hidróxidos, tanto la relación agente activante – lignina Kraft como la temperatura de carbonización producen un descenso en el rendimiento a carbón, debido principalmente a que se favorece la reacción de activación, obteniendo productos de reacción volátiles. El incremento de caudal de nitrógeno produce un aumento del rendimiento debido a la eliminación de reactivo mientras que el tiempo de activación y la velocidad de calentamiento no afectan de forma significativa a este parámetro. La mayor influencia sobre el rendimiento se encuentra cuando el carbón se activa con

grandes proporciones de agente activante, propiciando el colapso de la estructura y con variaciones en el caudal de nitrógeno, que afectan de manera diferente a las muestras activadas con diferentes hidróxidos. Los grupos ácidos y básicos de superficie experimentan un mayor desarrollo al aumentar la relación agente activante / lignina y temperatura de carbonización. Los análisis de adsorción de nitrógeno ( $N_2$ ) han confirmado la obtención de carbones esencialmente microporosos con superficies específicas de hasta  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$  que unidos a la fuerte acidez de la superficie los convierten en materiales adsorbentes muy atractivos.

## 2. INTRODUCCIÓN

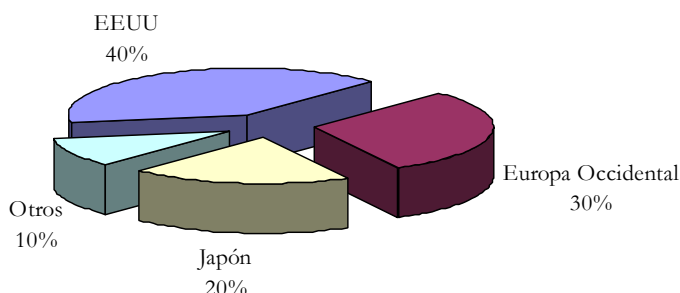
---

### 2.1. El carbón activado

Los materiales de origen vegetal forman carbones al ser calentados en una atmósfera inerte. Éstos pueden activarse para producir carbón activo (CA). Las materias primas que se utilizan principalmente para producir CA son carbones naturales, materiales sintéticos y diferentes tipos de biomasa como turba, y cáscaras de diferentes tipos de materiales biomásicos (coco, maíz, arroz, corcho y huesos de fruta).

En la actualidad, se preparan de manera global cada año, alrededor de 40000 toneladas de carbón activo que se producen principalmente en E.E.U.U. (ver *Figura 2.1*), los cuales requieren aproximadamente un millón de toneladas de materia prima<sup>[8]</sup>.





**Figura 2.1.** Distribución de la capacidad de producción mundial de carbón activado<sup>[9]</sup>.

En el mundo, existen unas 150 compañías que fabrican carbones activos y entre las que producen mayor cantidad están Calgon Carbon Corporation (19%), American Noria (12%), MeadWestvaco (7%), Pica S.A. (7%) y Ceca S.A. (6%).

### 2.1.1. Aplicaciones del carbón activado

La importancia del CA estriba en sus numerosas aplicaciones<sup>[8, 10, 11]</sup> en campos tan diversos como en la industria alimenticia, farmacéutica, química, nuclear, petrolífera, tratamiento de aguas de consumo y depuración de efluentes industriales tanto líquidos como gaseosos, tratamiento de aire y otros gases, entre otros.

El carbón activo tiene una gran capacidad de adsorción y se utilizan en la purificación y separación de líquidos y gases. Existe una flexibilidad considerable en el proceso de preparación de carbones activos, favoreciendo la variación de sus propiedades y su capacidad de adsorción, utilizándose generalmente en forma granular o en polvo, aunque también se puede preparar en forma de fibras de carbón activo (ACF).

Los casos más generales de aplicación de CA se encuentran en sistemas de fluidos, por ejemplo, el tratamiento de aguas potables y de uso doméstico, la purificación de antibióticos, vitaminas y otros productos farmacéuticos, en la industria alimenticia en la decoloración de azúcares y la mejora de las propiedades de color, olor y sabor de bebidas y aceites comestibles. También en la purificación del aire en museos para evitar el dióxido sulfúrico perjudicial para las pinturas, en la recirculación de aire desde el exterior en aeropuertos y en hospitales y en diversos filtros que se utilizan para los

vapores de fundición, en campanas extractoras, respiradores industriales y militares, etc. Comúnmente, también se puede encontrar CA para desodorizar neveras, paquetes que contengan productos farmacéuticos con fuerte olor, en áreas relacionadas con la higiene en artículos deportivos y en los filtros de los cigarrillos de tabaco y pipas de fumar con el objetivo de reducir el contenido de alquitrán y nicotina en el humo.

A nivel industrial, el CA puede ser utilizado de manera muy eficiente para la eliminación de vapores orgánicos de gases incluso a presiones relativas bajas, siendo muy útil para la producción de gases muy puros y en la protección del medio ambiente. Por ejemplo, pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno se pueden convertir en sulfuro elemental en presencia de oxígeno mediante un CA activado químicamente con yoduro de potasio en un proceso conocido como proceso Sulfosorbon<sup>[11]</sup>. Al igual que éste, hay diferentes procesos comerciales que se utilizan a nivel industrial con el propósito expuesto, como es el caso del proceso Sulfren o el proceso Desorex<sup>[11]</sup>.

Otra aplicación industrial muy extendida es el uso de CA como catalizador, por ejemplo, en la síntesis de fosgeno a partir de monóxido de carbono y clorina y en la producción de cloruro de surfurilo a partir de dióxido de sulfuro y clorina, entre muchos procesos conocidos.

Además el CA también se utiliza en plantas nucleares en la separación de xenón y criptón, en la producción de baterías de mercurio e incluso en la protección de componentes electrónicos.

Particularmente, el CA se utiliza en algunos países para evitar la contaminación atmosférica de vapores de gasolina en los vehículos a motor, donde se utilizan filtros de CA que adsorbe este vapor en el puerto de ventilación de los tanques de gasolina cuando el automóvil se deja al sol y provoca la evaporación del combustible.

Son varias las tecnologías<sup>[12]</sup> que se están desarrollando para sustituir la gasolina en motores de combustión interna debido a la disminución de las reservas de combustibles fósiles y la tendencia a utilizar combustibles cada vez más limpios y menos costosos.

En este campo, una aplicación interesante de los CA es el desarrollo de una tecnología y un proceso para almacenar metano en carbón activado con gran capacidad de adsorción. El metano es un combustible mucho más limpio que el carbón o los derivados del petróleo, sin embargo, su transporte es problemático ya que es muy difícil de licuar. El gas natural adsorbido en los carbones microporosos a 4 MPa y 298 K es una alternativa prometedora al gas natural comprimido (20 MPa y 298 K) como combustible limpio para

vehículos para transporte de mercancías a granel. Entre los adsorbentes disponibles, los carbones activados tienen la mayor capacidad adsorptiva.

Además del almacenamiento de metano, el CA puede ser utilizado para almacenar hidrógeno. La problemática es fruto de la dificultad de almacenarlo en el menor volumen posible: en estado líquido a bajas temperaturas (21 K)<sup>[13]</sup>, como gas comprimido, como hidruros metálicos<sup>[13-16]</sup> o como gas adsorbido en sólidos porosos en sistemas criogénicos<sup>[17]</sup> o adecuando las propiedades del adsorbente<sup>[12, 18-20]</sup>. Este último caso es factible a temperatura ambiente y permite almacenar cantidades de hidrógeno mayores que como gas comprimido.

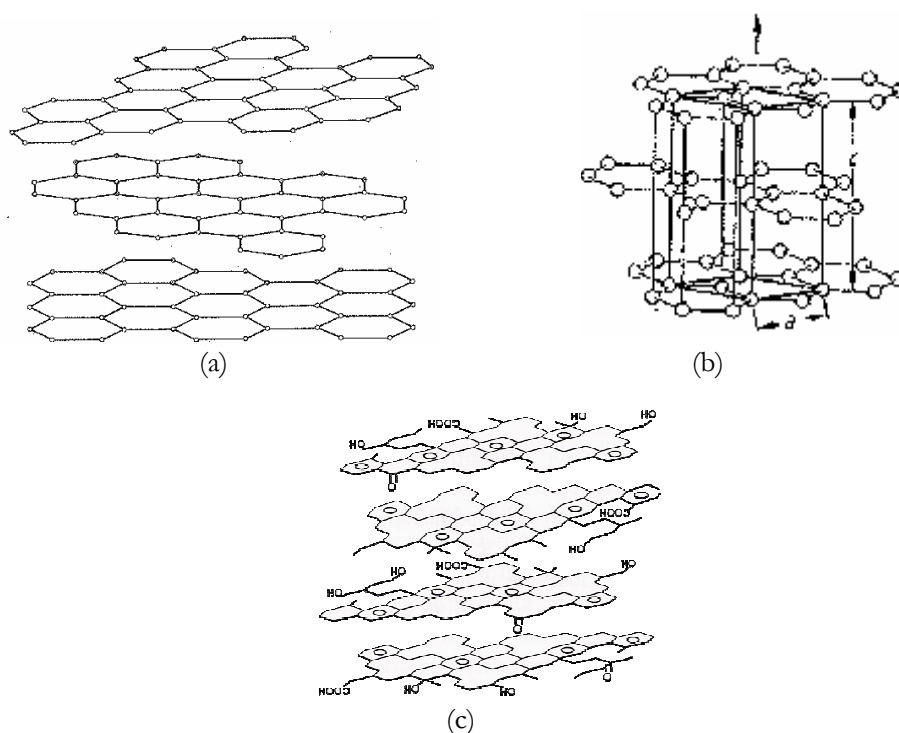
En la industria alimentaria, química y farmacéutica se consume aproximadamente el 40%<sup>[21]</sup> de la producción mundial de carbono activo en forma granular, de regeneración fácil, y en polvo, generalmente desechable, ya que la adsorción/desorción principalmente suele ser en fase líquida. En las aplicaciones en fase gas se emplea principalmente carbón granular aunque su uso en polvo está aumentando debido al mejor contacto gas/sólido que se produce. En la catálisis se produce un consumo inferior al 5%<sup>[21]</sup> en procesos muy específicos, como soporte para catalizadores. Otro 40%<sup>[21]</sup> de la producción de carbón activo, se consume en el tratamiento de aguas, tanto en su potabilización como en el tratamiento de aguas residuales, en combinación con otros procesos físico-químicos o biológicos, en polvo o granular dependiendo de la reactivación, el tipo de compuesto a adsorber, el estado de la tecnología disponible o la necesidad de mayor o menor área de contacto.

### 2.1.2. Obtención de materiales carbonosos

Los carbones activos se obtienen después de extraer los componentes volátiles de los materiales carbonosos, mediante un calentamiento en atmósfera inerte. Posteriormente se puede activar con diferentes gases (dióxido de carbono o vapor) y a veces por la adición de agentes químicos (cloruro de zinc, ácido fosfórico, hidróxidos, etc.) antes, durante o después del proceso de carbonización con el fin de incrementar sus propiedades adsorbentes. Los CA se pueden preparar a partir de cualquier precursor orgánico de origen natural o sintético. El parámetro que rige de manera más severa la elección de la materia prima es el económico que se basa tanto en la disposición del material como en el bajo coste de suministro. Ejemplos de suministros de estas materias primas son los materiales de origen botánico (madera, cáscara de coco y huesos de frutas) y material biomásico degradado o carbonizado (turba, lignitos y todo tipo de carbones). En porcentajes, la

distribución de precursores<sup>[18]</sup> se estima en el 35% para madera, 28% de carbón, 14% de lignitos, 10% de cáscara de coco, 10% de turba y 3% de otros. Los precursores obtenidos a partir de biomasa no degradada son la fuente más económica ya que son fuentes renovables, abundantes y de bajo coste donde los residuos obtenidos de la agricultura se utilizan extensamente. Cabe reseñar que el uso de cáscara de coco está retomando importancia, por delante de las cáscaras de almendra y los huesos de melocotón, albaricoque, ciruela, cereza y nuez<sup>[22]</sup>.

En la carbonización de cualquier precursor orgánico se genera una determinada distribución de tamaño de poro (PSD) debido principalmente a que gran parte de los elementos unidos al carbono se gasifican por la descomposición pirolítica. Simultáneamente, el carbón se agrupa en formaciones microcristalinas que se organizan entre sí de manera irregular creando huecos intersticiales libres que se bloquean como consecuencia de la descomposición y deposición de alquitranes<sup>[23]</sup>, tal y como se puede observar en la *Figura 2.1-c*.



**Figura 2.2.** Estructuras tridimensionales para (a) el ordenamiento cristalográfico del carbón negro con capas hexagonales paralelas pero desordenadas<sup>[10]</sup>, (b) cristal hexagonal de grafito<sup>[11]</sup> y (c) estructura microcristalina del carbón activado.

La estructura química del carbón activado suele ser estudiada por comparación de la estructura microcristalina del grafito (ver *Figura 2.2-b*) que es una forma alotrópica del carbono que presenta un apilamiento de láminas planas de átomos de carbono en sistemas de anillos hexagonales condensados. Los enlaces químicos que existen entre los átomos de cada lámina son covalentes, mientras que los enlaces entre láminas son por fuerzas débiles de van der Waals. Ello determina que la distancia entre átomos contiguos de una misma lámina (0.14 nm) sea menor que la correspondiente entre los átomos más próximos de las láminas adyacentes (0.34 nm). En realidad existen dos modificaciones del grafito que difieren en la ordenación de las capas: en la forma hexagonal la secuencia de apilamiento es del tipo ABAB (*Figura 2.1-a*) mientras que en la forma rombohédrica el orden de apilado es ABCABC.

El carbón activado también presenta una estructura tridimensional de átomos de carbonos en láminas planas de anillos hexagonales pero, a diferencia del grafito, no existe ningún orden cristalográfico en la tercera dimensión, pudiendo darse el entrecruzamiento de las láminas. Por otro lado, las imperfecciones estructurales en las capas bidimensionales son mucho más frecuentes en los carbones activados que en el grafito, existiendo incluso ciclos de cinco y siete átomos de carbono, así como numerosos anillos aromáticos (ver *Figura 2.1-c*). Ésto da lugar a una estructura microcristalina muy desordenada denominada estructura turboestática que es la que confiere a los carbones activados una mayor superficie accesible a las fases gaseosa y líquida que el propio grafito. Además, las imperfecciones del carbón activado favorecen la reactividad de los átomos de carbono situados en las partes periféricas de los cristales.

También es usual encontrar el modelo de estructura presentado para carbones activados típicos en la *Figura 2.3* desarrollada de acuerdo con las observaciones realizadas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) [18].



**Figura 2.3.** Representación esquemática típica de la microestructura del AC.

Aunque este carbón puede utilizarse en determinadas aplicaciones, sus propiedades físicas pueden ser mejoradas mediante el uso de un agente activante. El uso de determinados agentes químicos sobre el precursor utilizado en el proceso de carbonización, actúa como agente deshidratante y restringe la formación de alquitranes modificando la química de pirólisis en una sola etapa. Como resultado, se pierde menos carbón con los volátiles y se obtiene una PSD diferente dependiendo del activador utilizado.

Otras modificaciones de la PSD se pueden producir por la gasificación del material con vapor o dióxido de carbono eliminando selectivamente átomos de carbono de las paredes de los poros originales. El oxígeno no es un agente físico activante adecuado ya que es una molécula muy reactiva que actúa principalmente en la superficie del carbón sin incrementar por tanto su PSD y únicamente se utiliza en casos particulares. Por otro lado, se pueden utilizar otras especies químicas fuertemente oxidantes para variar la PSD, que se depositan en la entrada de los poros y, al ser grupos de gran tamaño, reducen las dimensiones de éstos.

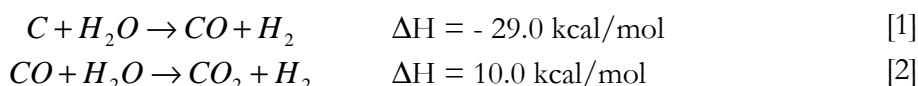
En resumen, el carbón natural, la biomasa o los materiales sintéticos proveen la materia prima para la preparación de carbón activo el cual se trata para desarrollar la estructura porosa interna, tanto para aumentar su volumen como para incrementar el diámetro de los poros creados, durante el proceso de carbonización y crear nuevos<sup>[18]</sup> mediante procesos de activación tales como los presentados a continuación.

### 2.1.2.1. Activación Física

La activación física tiene lugar en dos etapas. En primer lugar el material se carboniza en un producto intermedio, cuyos poros son demasiado pequeños como para que sea un absorbente útil. El desarrollo de la estructura porosa para producir un área de superficie interna accesible, se logra favoreciendo la reacción del producto carbonizado con una atmósfera de vapor, CO<sub>2</sub>, aire o una mezcla de estos gases (gasificación parcial) a temperaturas entre los 800°C y los 1100°C. Dicha temperatura se consiguen mediante la combustión de gas natural, cuando es posible, ya que es el más económico pues el calor requerido y el agente de la activación se proveen simultáneamente. La reacción ocurre en toda la estructura del carbón aumentando el tamaño del poro. El control de la temperatura es crítico ya que si está fuera del rango mencionado, la velocidad de la reacción es demasiado lenta, produciendo la reducción del tamaño de partícula y dejando el interior inactivo. Lo que se consigue en este tipo de activación es que se desprendan las partes más reactivas de la matriz del carbón como óxido y

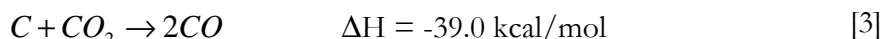
dióxido de carbono dependiendo de la naturaleza del gas empleado y de la temperatura de activación (reacción [1] para la activación con vapor de agua y reacción [3] en la activación por CO<sub>2</sub>) mientras que paralelamente pueden tener lugar reacciones de formación de dióxido de carbono e hidrógeno (reacción [4]).

La activación con vapor<sup>[18]</sup> se lleva a cabo a temperaturas entre 850-950°C en ausencia de oxígeno ya que su presencia provoca una disminución en el rendimiento a carbón y en la porosidad. La reacción de vapor con el carbón es catalizada por óxidos y carbonatos de metales alcalinos, hierro, cobre y otros metales. La gasificación del material carbonizado con vapor tiene lugar mediante la reacción endotérmica [1] y paralelamente, el vapor se cataliza exotérmicamente por la superficie del carbón mediante la reacción [2].



El hidrógeno formado se adsorbe en los centros activos de la superficie del carbón reduciendo la activación del material producida, a la vez que disminuye la velocidad de reacción

La activación con CO<sub>2</sub><sup>[18]</sup> (reacción [3]) implica una reacción menos energética en comparación con la del vapor (reacción [1]) y requiere temperaturas mayores (850-1100°C). Al ser el CO<sub>2</sub> una molécula de mayor tamaño que la del agua, se produce una difusión más lenta a través de la estructura porosa del carbón, disminuyendo así la cantidad de microporos. En este caso, la reacción de activación es:

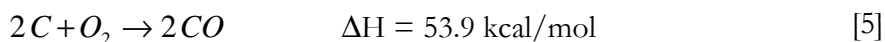
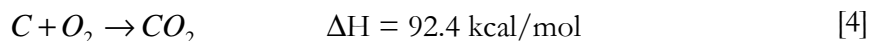


La formación de CO puede aumentar la velocidad de su quimisorción en los centros activos, tal y como sucede con el hidrógeno en la activación física por vapor, aunque está documentado que la presencia de CO favorece una activación más uniforme<sup>[24]</sup> proporcionando más homogeneidad al CA final.

Debido a que las reacciones entre el carbón y el vapor o el dióxido de carbono son endotérmicas, el proceso de activación necesita un control adecuado de la temperatura, donde un aporte externo es necesario en el horno en el que se lleve a cabo la activación. En los procesos industriales utilizados en la actualidad, el agente activante usado es generalmente un gas al

que se le añade una cierta cantidad de vapor obteniendo una activación combinada entre vapor y  $\text{CO}_2$ .

El uso de oxígeno<sup>[18]</sup> como agente de activación es menor que en los casos anteriores debido a la dificultad de mantener unas condiciones de operación estacionarias en el horno ya que la reacción es extremadamente exotérmica (reacción [4]) y produce sobrecalentamientos locales que disminuyen la homogeneidad del carbón activo final.



Por otro lado, la acción del oxígeno no se limita a la oxidación de los poros sino que también produce una gran cantidad de óxidos sobre la superficie y una disminución en el rendimiento a carbón. Por estas razones, este tipo de activación raramente es utilizada.

### 2.1.2.2. Activación Química

La activación química se realiza normalmente con precursores de base orgánica, aunque tal y como se ha visto anteriormente, también se utiliza carbón, coque, y derivados del petróleo, de los que se produce CA con altas áreas superficiales. El material precursor se somete a una impregnación con un agente químico activante que degrada el material orgánico. En la impregnación, generalmente se utiliza una solución concentrada que se mezcla con el material inicial y se deja actuar durante un tiempo determinado a una temperatura inferior a  $100^\circ\text{C}$ . En algunos casos, la mezcla se realiza cuando el agente activante está en estado sólido, y por tanto, no es necesaria la impregnación. Transcurrido este período, se aplica un proceso pirolítico donde la carbonización y la activación se dan a la vez en ausencia de aire en un rango de temperaturas entre  $400^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$ . En esta etapa, la impregnación química deshidrata la materia prima y aromatiza el carbón creando una estructura porosa tridimensional rígida favorecida por el entrecruzamiento de la matriz del AC. Posteriormente, el producto pirolizado se enfría y se lava para eliminar el exceso de agente activante.

Los agentes químicos activantes más utilizados son el hidróxido de sodio y potasio, ácido fosfórico, cloruro de zinc y ácido sulfúrico, aunque también se utiliza el sulfuro de potasio, hidróxido de tiocianato de potasio, carbonatos metálicos y cloruros de calcio, magnesio y hierro. Estos activantes tienen en



común que son agentes deshidratantes que influyen en la descomposición que tiene lugar durante el proceso de pirólisis a la vez que inhiben la formación de alquitranes, ácido acético y metanol, entre otras especies, y aumentan la producción de carbón.

De esta manera, se ha observado que la forma de los poros de los carbones activados químicamente es diferente a los obtenidos mediante activación física. En el primer caso, los poros tienen forma de cuello de botella mientras que con la activación física, los poros son cónicos<sup>[18]</sup>. Los poros de cuello de botella se forman durante la activación química a temperaturas alrededor de 500°C y se asocia a que el material carbonoso pirolizado está en un estado plástico. Así pues, cuando los gases que se forman durante la descomposición térmica escapan de la estructura crean unos agujeros en el material plástico por donde escapan a través de pequeños pasillos.

Por otro lado, durante la activación física con vapor de agua a temperaturas entre 850-950°C, se produce un gradiente de concentración entre la entrada y el centro de los poros. Por tanto, el proceso de oxidación que tiene lugar, que es la causa de la activación, ocurre de manera más importante alrededor de la entrada del poro, donde se concentra la mayor cantidad de agente activante, en comparación con el centro de éste y por tanto, es más usual obtener poros cónicos con amplias entradas.

En la activación química llevada a cabo con cloruro de zinc ( $\text{ZnCl}_2$ )<sup>[18]</sup>, la temperatura óptima está en 600-700°C, por debajo de las temperaturas utilizadas en la activación física, favoreciendo el desarrollo de la estructura porosa. La distribución de tamaño de poros en el CA final está fuertemente influenciada por el grado de impregnación. Generalmente, al aumentar el grado de impregnación aumenta el diámetro de poro del carbón. Sin embargo, debido a los problemas medioambientales que genera el uso de cloruro de zinc, este agente activante cada vez se utiliza menos, en pro de otros como los ácidos y los hidróxidos.

En el caso de la activación con ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )<sup>[18]</sup>, la temperatura de activación desciende a 350-500°C produciendo carbones de características similares a los anteriores. Por ejemplo, este agente activante es el más utilizado cuando el precursor es serrín. En este caso, el serrín se seca y se mezcla con una solución concentrada de ácido fosfórico formando una pasta que se piroliza dentro del rango de temperaturas mencionado produciendo un carbón de granulometría muy pequeña. Este tipo de CA que tienen aspecto de polvo, tienen una alta capacidad de adsorción y se utilizan para capturar grandes moléculas en procesos de decolorización.

Cuando se utilizan hidróxido de potasio hidratado (KOH)<sup>[18]</sup> como agente activante, la preparación del CA es similar a los anteriores. Una de las formas de preparar este tipo de CA es mediante la impregnación del material previamente calcinado en un rango de temperaturas entre 300°C y 450°C durante más de 4 horas aunque la forma más común de prepara este tipo de CA es mediante un proceso de activación y pirólisis simultánea. La temperatura de proceso en este caso aumenta hasta 700-750°C y posteriormente el CA obtenido se enfría en una atmósfera inerte y se lava con agua destilada para eliminar el agente activante presente en exceso. De esta manera, se obtienen carbones altamente microporosos de área superficial del orden de 1800-4000 m<sup>2</sup>/g.

Son autores diversos los que han estudiado desde hace tiempo la activación de diferentes tipos de precursores con diferentes sales de potasio como hidróxido de potasio, o sulfatos, cloruros, carbonatos o bicarbonatos de potasio. En estos casos, se obtienen de igual manera CA de áreas superficiales altas. Por ejemplo, la activación de carbón con cloruro de potasio<sup>[25]</sup> a 900°C en presencia de nitrógeno da como resultado CA de 1100-1500 m<sup>2</sup>/g y cuando el precursor es carbón y se activa con compuestos alcalinos como hidróxidos de sodio o potasio<sup>[26]</sup> se alcanzan áreas de 1600 m<sup>2</sup>/g y volúmenes de microporo de 0.63 cm<sup>3</sup>/g.

En las siguientes tablas, se puede ver una comparativa de estos datos para CA preparados a partir de diferentes materias primas y agentes activantes en activación física (*Tabla 2.1*) y activación química (*Tabla 2.2*)

**Tabla 2.1.** Condiciones de operación del proceso de activación física para la obtención de AC<sup>[18]</sup>.

Material	R (Agente Activante/MP) <sup>4</sup>	Ta (°C) <sup>5</sup>	tp (h) <sup>6</sup>	Atm <sup>7</sup>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>8</sup>	V <sub>microporo</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>9</sup>
Lignito	1.4/1	900	-	Vapor	920	0.83
	1.4/1	900	-	CO <sub>2</sub>	900	0.36
	2/1	900	-	O <sub>2</sub>	750	0.27

<sup>4</sup> R: relación entre agente activante y materia prima en peso.

<sup>5</sup> Ta: temperatura de activación.

<sup>6</sup> tp: tiempo de activación.

<sup>7</sup> Atm: atmósfera durante la pirólisis.

<sup>8</sup> S<sub>BET</sub>: área superficial efectiva.

<sup>9</sup> V<sub>microporo</sub>: volumen de microporos.

**Tabla 2.2.** Condiciones de operación del proceso de activación química para la obtención de AC.

Material	R (Agente Activante/MP) <sup>10</sup>	Ta (°C) <sup>11</sup>	tp (h) <sup>12</sup>	Atm <sup>13</sup>	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) <sup>14</sup>	V <sub>microporo</sub> (cm <sup>3</sup> /g) <sup>15</sup>
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b> [1, 3, 22, 27]						
Carbón Comercial	1.87/1	700	-	Argón	1688	0.70
Carbón Natural	2/3	500	3	Nitrógeno	850	0.40
Biomasa	1/1	700	2	-	945	0.35
Lignina	1/1	600	-	Nitrógeno	1000	0.40
<b>KOH</b> [2, 28-33]						
Carbón Comercial	3/1	700	2	Nitrógeno	3646	1.35
Carbón Natural	3/1	800	1	Nitrógeno	3900	1.17
Biomasa	4/1	750	2	Nitrógeno	3302	1.73
Lignina	0.25/1	700	1	Nitrógeno	514	0.21
<b>NaOH</b> [1, 28, 34-37]						
Carbón Comercial	8/1	750	1	Nitrógeno	3033	1.02
Carbón Natural	3/1	750	1	Nitrógeno	2193	0.60
Biomasa	3/1	750	1.5	Nitrógeno	2952	>1.60
Lignina	1	800	-	Nitrógeno	1400	0.55

Como se puede observar en las tablas anteriores, las condiciones de activación más severas se utilizan en las activaciones físicas en cuanto a temperatura de carbonización. El uso de diferentes tipos de activación favorece ciertas propiedades del producto final adecuándolo a una determinada aplicación. La activación que más favorece el desarrollo del área superficial es la activación con hidróxidos, debido en parte, al desarrollo más acentuado de la microporosidad. La activación física en un determinado rango de temperaturas, favorece el desarrollo de la mesoporosidad y por

<sup>10</sup> R: relación entre agente activante y materia prima en peso.

<sup>11</sup> Ta: temperatura de activación.

<sup>12</sup> tp: tiempo de activación.

<sup>13</sup> Atm: atmósfera durante la pirólisis.

<sup>14</sup> S<sub>BET</sub>: área superficial efectiva.

<sup>15</sup> V<sub>microporo</sub>: volumen de microporos.

tanto, la utilización de este tipo de carbones será diferente a los obtenidos por activación química.

Dependiendo del agente activante utilizado y de las condiciones de pirólisis aplicadas, se obtendrán diferentes tipos de carbones con propiedades físicas y químicas diferentes. Así, por ejemplo, los carbones más mesoporosos se utilizarán en tratamientos de efluentes líquidos contaminados con metales pesados, colorantes, componentes orgánicos no iónicos (NOC), etc. y los carbones más microporosos, en efluentes tanto líquidos como gaseosos, en la eliminación de contaminantes, almacenamiento de gases, etc. De igual manera, la química de superficie del carbón es importante determinando su campo de aplicación final.

### 2.1.3. Química de la activación

A continuación, se presentan en detalle los procesos de activación química de los CA que se han preparado para la realización de esta memoria y que corresponden a la preparación de CA procedentes de lignina Kraft activados por un lado con ácido fosfórico y por el otro con hidróxidos de sodio y de potasio.

#### 2.1.3.1. Activación con ácido fosfórico

En la bibliografía se encuentran algunos modelos<sup>[38-42]</sup> que intentan explicar la cinética de la descomposición térmica de la biomasa y sus fracciones cuando se activan químicamente con ácido fosfórico. La aproximación más común es en la que asume que los componentes que forman parte de la biomasa, tales como celulosa, hemicelulosa y lignina, reaccionan simultánea e independientemente de los otros componentes presentes mediante una serie de reacciones paralelas.

El proceso de activación de maderas “hardwood”<sup>[42]</sup> puede ayudar a entender la activación de la lignina. Este proceso se puede dividir en dos etapas.

La primera se desarrolla a temperaturas inferiores a 150°C y en ella se observa, según diferentes técnicas de análisis, los diferentes fenómenos relacionados con la reacción entre la materia prima con el ácido fosfórico. El análisis elemental muestra una disminución del contenido en hidrógeno y oxígeno que continua hasta los 500°C que corresponde a la deshidratación de la muestra y conlleva una disminución de la producción de carbón. En los estudios en esta etapa con resonancia magnética nuclear y espectroscopía por infrarrojo, se observa la pérdida de carboxilos y grupos metilo de la

hemicelulosa y cambios en la composición de la lignina. A partir de 100°C la celulosa reacciona para formar cetonas, aumenta la aromaticidad y disminuyen los grupos alifáticos, carbonilos y carboxilos comenzando así el entrecruzamiento de la materia.

La segunda etapa de la activación se da a temperaturas por encima de los 150°C. Principalmente, de los análisis microscópicos se desprende que se produce una depolimerización parcial de los biopolímeros y se redistribuye el material, especialmente en el caso de la lignina. En las pruebas de adsorción de gases se observa un aumento de la microporosidad a partir de 150°C y de la mesoporosidad a partir de 250°C. A temperaturas elevadas, se produce una disminución de la porosidad provocada por una contracción estructural. A partir de 300°C incrementa la producción de carbón debido al entrecruzamiento de la estructura que se produce y la retención de ciertos volátiles. A partir de 450°C y mediante resonancia magnética nuclear y espectroscopía de infrarrojo, se comprueba una disminución acusada de la aromaticidad de la muestra, cetonas y ésteres debido a la disminución del reordenamiento estructural.

Estas etapas se corresponden al modelo presentado a continuación, aplicado a la activación de lignina, aunque tal y como se ha comentado con anterioridad, es complicada la predicción exacta de un modelo para la activación de una macromolécula tan compleja.

Si se aplican estos modelos a la activación de lignina con ácido fosfórico, éste se reduce básicamente a dos reacciones paralelas e independientes. Mientras que en la primera se produce la volatilización del agua presente en la muestra y en la solución de activante utilizada, en la segunda se carboniza la mezcla entre el ácido fosfórico y la lignina para dar el CA y volátiles.

Debido a la complejidad de la molécula de lignina es muy difícil detallar todas las reacciones que tienen lugar, pero se puede presentar un modelo<sup>[43]</sup> de la activación química usando ácido fosfórico como agente activante y describir los pasos que tienen lugar como una serie de pasos simplificados que describen los múltiples procesos reactivos involucrados. Este modelo se presenta en detalle en el apartado 5.1.

En primer lugar, la mezcla entre la lignina y el ácido fosfórico dan lugar a un complejo generado por la reacción entre el ácido y los sitios reactivos de la lignina, que puede durar aproximadamente una hora a temperatura ambiente, y que se finaliza antes de comenzar el proceso térmico.

Posteriormente y una vez se comienza con la pirólisis de la muestra, se produce la conversión del exceso de ácido en  $P_2O_5$  mediante la progresiva pérdida de las moléculas de agua. Este proceso se lleva a cabo mediante

diferentes transformaciones de los derivados de ácido fosfórico. Por una parte, cuando el ácido fosfórico se calienta se deshidrata y forma ácido pirofosfórico ( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) como resultado de la condensación de dos moléculas de ácido fosfórico. El calentamiento sucesivo conlleva la generación de una mezcla formada por ácidos ortofosfórico y polifosfórico llamada ácido superfosfórico. A altas temperaturas se forma ácido metafosfórico ( $\text{HPO}_3$ ) que posteriormente se descompone para formar el  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Este proceso comporta que se produzca una pérdida de peso a  $170^\circ\text{C}$  hasta  $580^\circ\text{C}$  que se puede atribuir a las reacciones sucesivas de la deshidratación del  $\text{P}_2\text{O}_5$ . A temperaturas mayores de  $580^\circ\text{C}$ , el óxido de fósforo se sublima, lo que conlleva que se produzcan pérdidas de peso menores. La formación de este compuesto ayuda al desarrollo de la estructura interna de la muestra actuando como un protector y cuando seguidamente se evapora, constituye el primer paso del desarrollo de su porosidad. Finalmente, la pirólisis completa del complejo generado en el primer paso, da lugar al CA definitivo y volátiles, con lo que se acaba de desarrollar la estructura interna del producto final.

### 2.1.3.2. Activación con hidróxidos

El efecto de los hidróxidos en la activación de materiales carbonosos se rige principalmente por la formación de sodio o potasio metálico, dependiendo del proceso, hidrógeno y carbonatos. Los mecanismos descritos en la literatura en los que especifica la activación química mediante hidróxidos son equivalentes tanto para hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) como para hidróxido potásico ( $\text{KOH}$ ).

Por tanto, a continuación se detalla el mecanismo para un tipo de hidróxido, el de sodio, extendiendo esta cinética al uso de los dos activantes estudiados.

La reacción principal de obtención de los productos mencionados se da entre el hidróxido sódico y el material carbonoso estudiado (reacción [6]), teniendo lugar a partir de  $730^\circ\text{C}^{[37]}$  para las reacciones con  $\text{NaOH}$  y a partir de  $630^\circ\text{C}^{[37]}$  para la activación con  $\text{KOH}$  a presiones atmosféricas de nitrógeno.



En casos determinados, en la activación con  $\text{NaOH}$ , la reacción [6] puede darse a temperaturas alrededor de  $570^\circ\text{C}^{[37]}$  debido a que el uso de la corriente de nitrógeno produce que la presión de los volátiles que se gasifican sea inferior a 1 bar.

Aunque hay autores que presentan otras reacciones como principales<sup>[28, 37, 44, 45]</sup> en las que el hidróxido de sodio reacciona con dióxido de carbono para dar carbonato de sodio y agua y, por otro lado, reacciona con el carbono de la estructura para dar sodio metálico, dióxido de carbono y agua, desde el punto de vista termodinámico<sup>[37]</sup> es más factible que se de la reacción [6].

Por otro lado, se consideran las reacciones secundarias<sup>[28, 44, 46, 47]</sup> de la descomposición del hidróxido de sodio y la reducción del carbón, simultáneamente (reacciones [7] a [13]).



La formación de carbonatos (reacción [10]) es una reacción competitiva con la activación por NaOH o KOH (reacción [6]), y no sólo se forman por el proceso de activación, sino también por la pirólisis previa del material. Cuando la temperatura supera los 750°C, se da la descomposición del Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> formando óxidos de carbono (CO y CO<sub>2</sub>) que son también activantes y restos de sodio metálico que, junto a las reacciones [11], [12] y [13], explicaría la presencia de esta sustancia en la muestra carbonizada.

De esta manera, y operando con un calentamiento continuado hasta 750°C, manteniendo una isoterma de 1 hora en atmósfera de nitrógeno y trabajando con una relación de agente activante / materia prima de 3 se pueden conseguir valores de 3000 m<sup>2</sup>/g de área superficial y volúmenes de microporos mayores de 1.6 cm<sup>3</sup>/g, cuando se trabaja con cáscara y paja de arroz y carbones sintéticos y naturales<sup>[28, 34, 36, 37, 48-51]</sup>.

#### 2.1.4. Caracterización de carbones activados

La caracterización de sólidos que se conoce actualmente comprende tres bloques de técnicas bien definidas con las que se puede estudiar la estructura, la textura y la superficie de sólidos.

Por un lado, se haya el grupo de técnicas para el estudio de la composición química y la caracterización estructural, que son aquellas que determinan la distribución en el espacio de los átomos o iones de la parte material del sólido, según la IUPAC. En particular, aplicado a un sólido poroso, la distribución en/o próxima a la superficie.

**Tabla 2.3.** Relación de técnicas empleadas en la caracterización estructural.

Tipo de análisis	Técnicas
Químicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Absorción atómica (AA)</li> <li>○ Fluorescencia de rayos X (XRF)</li> </ul>
Contenido en agua y volátiles	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Termogravimetría (TG y ATD)</li> </ul>
Estudio de la estructura química	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Difracción de rayos X (DRX)</li> <li>○ Espectroscopía de infrarrojos (IR)</li> </ul>
Perfiles de materiales no homogéneos, monocapas y superficies	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Raman</li> <li>○ Espectroscopía XPS</li> </ul>
Coordinación de cationes	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Resonancia magnética nuclear (RMN)</li> </ul>

El segundo bloque de técnicas es el que estudia la morfología y la caracterización textural de sólidos, es decir, la geometría detallada del espacio de huecos y poros, según la IUPAC.

La textura es una propiedad de las sustancias que poseen una matriz de material sólido que rodea a un sistema de poros que tienen dimensiones coloidales (de unos amstrongs a un micrómetro). La textura se caracteriza por una gran superficie interna, y en la mayoría de los casos, por una irregularidad marcada del sistema de poros, de tal modo que muchas partes de la red de poros pueden alcanzarse solamente a través de constricciones estrechas. Las técnicas incluidas en este segundo bloque realizan:



**Tabla 2.4.** Relación de técnicas empleadas en la caracterización textural.

Tipo de análisis	Técnicas
Ópticos	<ul style="list-style-type: none"> <li>Microscopía electrónica (SEM y TEM)</li> </ul>
Estudio de la distribución de tamaños	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sedimentación</li> <li>Scattering</li> <li>Coulter</li> </ul>
Área superficial	<ul style="list-style-type: none"> <li>Diferentes métodos, el más conocido el de la teoría de Brunauer-Emmett-Teller (BET)</li> </ul>
Determinación de volumen y distribución de tamaños de poros	<ul style="list-style-type: none"> <li>Densidad real y aparente (volumen total)</li> <li>Intrusión de mercurio (macroporosidad)</li> <li>Adsorción física de nitrógeno, dióxido de carbono y/o argón (meso y microporosidad)</li> <li>Calorimetría de inmersión (meso y microporosidad)</li> </ul>

Por último, el tercer bloque de técnicas estudia la química de superficie, tal y como se observa en la siguiente tabla.

**Tabla 2.5.** Relación de técnicas empleadas en el estudio de la química de superficie.

Tipo de análisis	Técnicas
Hidroxilos	<ul style="list-style-type: none"> <li>TG</li> <li>IR</li> <li>RMN</li> <li>Raman</li> </ul>
Centros ácidos	<ul style="list-style-type: none"> <li>adición de aminas</li> <li>IR</li> <li>desorción de amoniaco</li> <li>técnicas de desorción a temperatura controlada (TPD)</li> </ul>
Dispersión metálica y no metálica	<ul style="list-style-type: none"> <li>TEM</li> <li>quimisorción selectiva</li> </ul>
Cationes de cambio y centros redox	<ul style="list-style-type: none"> <li>Valoración</li> </ul>
Valencias superficiales	<ul style="list-style-type: none"> <li>XPS</li> </ul>
Especies adsorbidas	<ul style="list-style-type: none"> <li>TPD</li> </ul>

Por lo general, la caracterización de un sólido conlleva la medida de varios parámetros o magnitudes fisicoquímicas, recogiendo información a través de varias técnicas experimentales por lo que hay que diagnosticar qué es lo que se busca para decidir qué técnicas y en qué orden se van a aplicar.

En el caso de la caracterización de los CA preparados para la realización de esta memoria, se han utilizado diversas técnicas de las mencionadas anteriormente y que se detallan en el apartado de “Materiales y Métodos”.

2.2. La lignina

En esta memoria se realizan CA a partir de lignina Kraft, por eso es importante conocer las características de esta materia prima con el fin de poder entender mejor las modificaciones que se producen debidas a su activación química y las propiedades finales del carbón obtenido.

La lignina es el segundo componente mayoritario en la madera, en una proporción que oscila entre el 7.2%, en el caso de la alfalfa, y el 24.1%, en madera de abeto, presente en la pared celular de diversas materias primas (Tabla 2.6)<sup>[52]</sup>. La lignina está localizada en las paredes celulares y en los espacios intracelulares, donde funciona como un agente adhesivo que entrelaza las matrices de las fibras de celulosa formando una estructura rígida.

La lignina realiza múltiples funciones que son esenciales para la vida de las plantas, como en el transporte interno de agua, nutrientes y metabolitos, proporciona rigidez a la pared celular actuando como puente de unión entre las células de la madera, creando un material que es notablemente resistente a los impactos, compresiones y flexiones y proporciona resistencia al ataque de los microorganismos, impidiendo la penetración de las enzimas destructivas en la pared celular<sup>[53]</sup>.

**Tabla 2.6.** Contenido de la pared celular de diversas materias vegetales (expresado como materia seca).

Tipo de biomasa vegetal	Contenido (%)			
	Hemicelulosa	Celulosa	Lignina	Otros
Alfalfa (maduración media)	6.0	25.0	7.2	61.8
Dáctilo apelotonado <sup>16</sup>	40.0	32.0	4.7	23.3
Paja de centeno	27.2	34.0	14.2	24.6
Madera de abedul	25.7	40.0	15.7	18.6
Madera de abeto	20.9	46.0	24.1	9.0

La fuente más importante de obtención de materias lignicas está en la fabricación de pastas químicas de celulosa<sup>[10, 11]</sup> donde se generan como producto secundario en los procesos hidrolíticos que se llevan a cabo en la separación de la fibra celulósica del resto de constituyentes de la madera. El tratamiento de la madera en diferentes etapas de cocción o lejiado dan como resultado una pasta de celulosa y una disolución residual llamada licor negro que contiene una elevada concentración de solutos entre los que predominan

<sup>16</sup> Dáctilo apelotonado: *Dactylis glomerata*, de la familia de las gramíneas.

los de naturaleza lignica en una proporción entre 38-45%<sup>[11]</sup>. Dependiendo del tratamiento que se realiza al licor negro se obtienen diferentes tipos de lignina entre los que destacan el proceso al bisulfito y el proceso al sulfato, este último, el más utilizado ya que se obtiene la llamada pasta kraft, que es la más importante a nivel comercial.

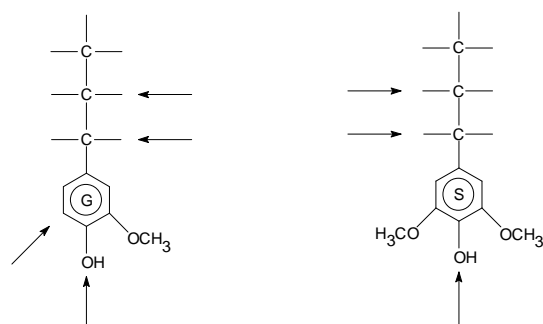
Por otro lado, la obtención de lignina también está presente en los procesos de conversión de madera en hidrocarburos<sup>[10, 54]</sup>. Estos procesos se están desarrollando debido a que hoy en día se dependen en gran medida de productos petroquímicos derivados de hidrocarburos fósiles, líquidos y gaseosos como materias primas para la producción de fibras, plásticos, cauchos, adhesivos, etc. Tanto el petróleo como el gas natural son fuentes no renovables que aumentan su precio a medida que van escaseando y por tanto el uso de otras fuentes de carbono, tales como el carbón de leña o la madera, pueden utilizarse como materias primas alternativas, tal y como se lleva a cabo en una planta piloto de estas características en Oregón desde 1978.

### 2.2.1. Estructura química

En su forma natural, la lignina es un polímero tridimensional constituido principalmente por unidades fenilpropano polimerizadas al azar (C<sub>9</sub>). Ésta naturaleza polimérica ha favorecido el desarrollo de aplicaciones en las cuales se ha explotado sus características estructurales, como por ejemplo, su uso como materia prima en la obtención de carbones activos, en resinas, etc.

La molécula de lignina es una macromolécula, con un elevado peso molecular (840-880 g/mol)<sup>[55]</sup>, que resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico). La lignina puede estar unida física y/o químicamente a las hemicelulosas y a la propia  $\alpha$ -celulosa conociéndose, en este caso, como protoligninas.

El acoplamiento aleatorio de los radicales<sup>[11, 56, 57]</sup> presentados en la *Figura 2.4* da origen a una estructura tridimensional, un polímero amorfo característico de la lignina. La lignina es el polímero natural más complejo con relación a su estructura y heterogeneidad. Por esta razón no es posible describir una estructura definida de la lignina como una combinación simple de uno o más unidades monoméricas o unos pocos tipos de enlaces, como en el caso de la celulosa o las hemicelulosas (poliosas), sino como una serie de modelos que la “aproximan”. La dificultad de determinar una única estructura de la lignina reside en el proceso de extracción de la madera ya que, aún empleando el mismo procedimiento de síntesis, se producen variaciones en la molécula, incluso llegando a afectar el tratamiento inicial que se le da a la madera.



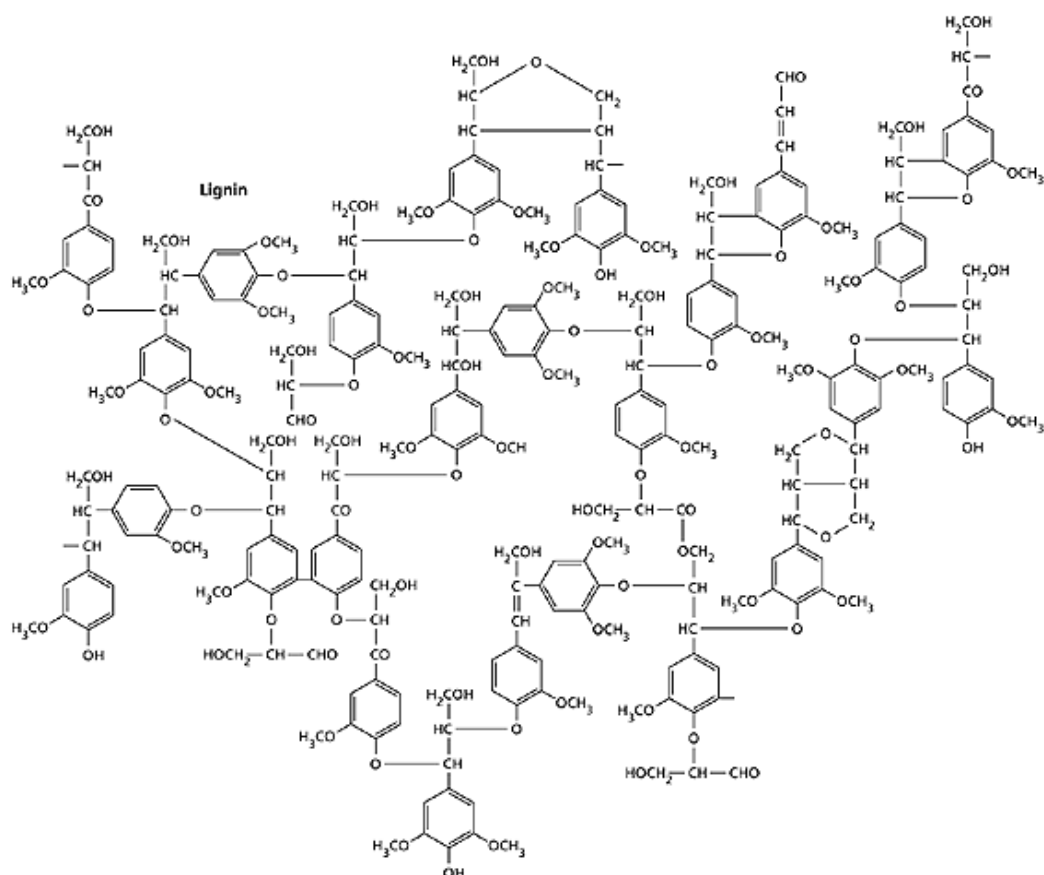
**Figura 2.4.** Monómeros propios de la lignina con sus posibles puntos de enlace entre unidades ( $\rightarrow$ ). Unidad guayacilo abundante en coníferas (izquierda) y unidad siringilo típica en frondosas (derecha).

El primer modelo de la lignina fue descrito por Freudenberg en el año 1964 y se basó en el concepto de polimerización deshidrogenativa. Este modelo representa 18 unidades fenilpropano como una sección de toda la molécula que se asumía mayor de 100 unidades. En 1977, Adler propuso un modelo diferente basado en la presencia de 16 unidades formadas por cadenas de C<sub>9</sub>, principalmente derivadas de los experimentos de degradación oxidativa. Posteriormente, en 1980, Sakakibara describió un modelo para las ligninas “softwood” basada en la evaluación de la degradación de productos derivados de hidrólisis poco agresivas y de hidrogenólisis. De esta manera, presentaba una estructura de 28 unidades C<sub>9</sub> con diversos elementos estructurales alternativos que coincidía con los datos analíticos existentes. Finalmente, la mayor estructura modelada para una lignina “softwood” obtenida por ordenador a partir de la combinación aleatoria de varias subestructuras, grupos funcionales y de enlaces conocidos y presentada por primera vez por Glasser y Glasser en 1974 (ver *Figura 2.5*).

Esta estructura se obtuvo al modelizar las reacciones radicalarias del alcohol p-hidroxicinámico y estaba compuesta por 80 unidades fenilpropano. Posteriormente, este modelo fue optimizado a partir de numerosos datos experimentales obtenidos serrín de *Pinus Taeda*, en el que 94 unidades formaban la estructura proporcionando un peso molecular mayor a 170.000.

La estructura de la lignina también varía entre las maderas duras (“hardwoods” o “grass”) y las maderas blandas (“softwoods”). En general, los grupos fenilo en las ligninas procedentes de “hardwoods”, están más substituidos por grupos metoxilos que los de procedencia “softwood”. La consecuencia principal de esta característica es que las ligninas de origen

“hardwood” están menos entrelazadas y por tanto se disuelven mejor en el proceso de pulpación.



**Figura 2.5.** Estructura aleatoria de la lignina procedente de madera blanda (“hardwood lignin”) propuesta por W. G. Glasser<sup>[58]</sup> en 1981.

## 2.2.2. Ligninas técnicas y comerciales

Las ligninas industriales son subproductos generados en la industria de la madera y la celulosa. Los lignosulfonatos y la lignina Kraft son los principales tipos de ligninas comerciales disponibles en grandes cantidades. En el caso de los primeros, la producción anual en el mundo occidental se sitúa en  $500 \cdot 10^9$  Tm, de las cuales, el 46.3% se produce en Europa y el 25.1% en Estados Unidos. En el caso de la lignina Kraft, la capacidad anual es menor que para los lignosulfonatos, siendo de  $100 \cdot 10^3$  Tm repartidas entre Europa (52.6%) y

Estados Unidos (47.4%) principalmente<sup>[10, 59, 60]</sup>. Las ligninas Organosolv son disponibles en cantidades limitadas.

- Ligninas Kraft (ligninas al sulfato o alcalinas): obtenidas de la precipitación del licor negro generado durante el proceso de pulpación con hidróxido de sodio y sulfuro de sodio en digestores batch aunque éstos están siendo reemplazados por digestores continuos. Las condiciones de temperatura, agitación y acidez del medio influyen significativamente en las propiedades finales de la lignina. Este proceso se aplica en una gran variedad de tipos de maderas ya que se obtiene una pulpa más blanca en comparación a la resultante en el proceso del sulfito. En contraposición, presenta como desventajas el olor que se genera debido a tioles y sulfuros y el contenido de óxidos de azufre en las aguas del proceso con un pH que oscila entre 8 y 9. éste polímero tiene un peso molecular de 1100 g/mol<sup>[61]</sup> aproximadamente.
- Lignosulfonatos (ligninas sulfonadas o ligninas al sulfito): se generan durante el proceso Howard al añadir hidróxido de calcio al licor negro en tres etapas batch en las que se generan y se recirculan en cada una: sulfito de calcio, lignosulfonato cálcico y lignosulfonato con exceso de cal. Posteriormente, los lignosulfonatos se someten a un proceso de calentamiento en presencia de calcio o hidróxido de sodio mediante el cual se produce la desulfonación. Principalmente, la lignina se recupera mediante la hidrólisis y la oxidación del precipitado obtenido debido al medio básico, aunque otro tipo de separaciones se basan en la ultrafiltración y la osmosis inversa. Éste proceso es menos contaminante que el anterior ya que no se producen ni tioles ni sulfuro y admite más variaciones en las condiciones de operación. Sin embargo, el proceso es sensible al estado de la materia prima (ramas, cortezas y resina) que no se disuelve de igual manera que la madera. El polímero de lignosulfonato tiene un peso molecular de 1300 g/mol<sup>[61]</sup>.
- Lignina Organosolv: procede de tratamientos con solventes orgánicos en el proceso de deslignificación como el metanol, etanol, ácido acético, y ácido fórmico. Las ligninas derivadas de pulpación con alcoholes son comercialmente disponibles en cantidades limitadas. Éste polímero puede alcanzar pesos moleculares de 2800 g/mol<sup>[61]</sup> aproximadamente.

- “Furafil”: Los restos de cereales son ricos en pentosanos y son fuentes comerciales de furfurales. Los pentosanos son hidrolizados con catalizadores ácidos a pentosas de la cual se obtiene el furfural<sup>17</sup> que se separa por destilación. El residuo de la hidrólisis de la cáscara de mazorca de maíz, arroz y avena contiene entre el 30-40% de lignina y se comercializa bajo el nombre de “furafil”. Se han desarrollado varios usos del “furafil” tales como abonos y fertilizantes, adsorbentes, ingredientes en las arenas para moldear en las fundiciones y como suplementos para varias resinas.
- Productos de la corteza: La corteza de los árboles contienen además de fibras de celulosa y otros componentes propios, una cantidad considerable de materiales lignicos que se denominan ácidos fenólicos de corteza. Durante muchos años, se producían preparados que contenían este material y se vendían como aditivos en las perforaciones petrolíferas, pegamento, aditivos de las resinas, dispersantes, etc. La tecnología de manufactura de estos productos es escasa y cara y se basa en la producción de derivados del petróleo para resinas y adhesivos aunque actualmente están siendo más utilizados en la agricultura o como agente energético para ser quemado.
- Lignina hidrolizada: La hidrólisis de la madera para producir glucosa ha sido estudiada durante muchos años y se han desarrollado varios procesos, en especial para la producción de azúcares y sus productos de fermentación. Estas ligninas son conocidas como ligninas Scholler y pueden ser modificadas por cloración, nitración, etc., de forma similar a las ligninas alcalinas, formando nitroligninas y cloroligninas que se utilizan en la fabricación y tratamiento de componentes para mantener su resistencia. Este tipo de ligninas se utiliza como abono para el suelo, como aditivo en resinas y gomas y como agente adhesivo en paneles de conglomerado.

### 2.2.3. Aplicaciones de la lignina

Los productos derivados de la lignina son utilizados principalmente como combustible interno para la recuperación de la energía y reactivos inorgánicos restantes en la producción de papel. La problemática viene dada por la creciente producción de papel que aumenta la producción de lignina que a su

---

<sup>17</sup> Furfural: compuesto utilizado en la producción de pesticidas, en resinas fenolfurfural y en la producción de tetrahydrofurano, el cual se utiliza como un disolvente comercial y como materia prima en la producción de nylon.



vez incrementa los costes de los hornos de recuperación, lo cual no es una inversión rentable en el caso de la pequeña y mediana empresa papelera. La separación de la lignina y su uso en diferentes campos podrían ser una alternativa a la incineración. Algunas de éstas aplicaciones alternativas<sup>[11, 56, 57, 60, 62-65]</sup> a la valorización energética de la lignina son:

- estabilizante en emulsiones de líquidos inmiscibles
- secuestrante de iones metálicos para evitar que reaccionen con otros compuestos y permanezcan disueltos en la solución, manteniéndolos disponibles en plantas de tratamiento de agua y previniendo depósitos en sistemas acuosos
- dispersante, ya que el lignosulfonato es útil en mezclas de cemento, arcilla y cerámica, tintes y pigmentos, tableros de yeso, fangos de perforación petrolífera, pesticidas e insecticidas, etc.
- adhesivo. Muy eficaz y económico (resinas fenólicas), actúa como agente astringente en pellets, lo que es útil en briquetas del carbón, tableros de chapado y de partícula, cerámicas, granos de pienso, aislamiento de fibra de vidrio, fertilizantes y herbicidas, goma del linóleo, estabilizadores del suelo, etc.
- producción de tableros de aglomerado llamados presdwood<sup>[11]</sup> a partir de la alteración con vapor a altas temperaturas de la lignina de la madera
- materia prima para la producción de carbón activo<sup>[5-7]</sup> como adsorbente en el campo de la electrónica, la catálisis, el almacenamiento de gases<sup>[28, 34, 48, 49, 66]</sup> y principalmente en procesos de separación, purificación de afluentes líquidos y gaseosos y en procesos de recuperación debido a la textura porosa y gran capacidad de adsorción del carbón activo.

El uso de materiales de bajo coste y de base carbonosa o lignocelulósica para su utilización como precursores en la producción de carbones activos es la tendencia actual en el campo de investigación de materiales carbonosos. La utilización de la lignina como precursor para la producción de carbón activo ha sido estudiado anteriormente mediante la activación física por gasificación parcial de  $\text{CO}_2$ <sup>[6, 7]</sup> en lignina Kraft procedente de eucalipto y en activaciones químicas mediante el uso de  $\text{ZnCl}_2$ <sup>[5]</sup>,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ <sup>[1, 3, 4]</sup> e hidróxidos como el  $\text{KOH}$  o el  $\text{NaOH}$ <sup>[1, 2]</sup>.

## 2.2.4. Lignina, precursor para carbones activados

Tal y como se ha mencionado, los subproductos lignocelulósicos obtenidos de la agricultura y de otras fuentes, son de gran interés para la producción de carbones activos. De hecho, la madera es un material ampliamente utilizado como materia prima y entre sus componentes básicos está la celulosa, hemicelulosa y lignina, así que el uso de cualquiera de estos componentes como precursor para CA es más interesante que su utilización como combustible.

Los agentes activantes más utilizados en los procesos de activación de la lignina son principalmente el ácido fosfórico y, en menor escala, el cloruro de zinc.

Desde la perspectiva económica y medioambiental y comparando los procesos de activación química y física, el ácido fosfórico es mejor método de activación ya que la temperatura de proceso es ligeramente menor, del orden de 400-500°C, comparado con la temperatura mínima de 850°C que se necesita en los procesos físicos, con la ventaja añadida que el ácido fosfórico es recuperable.

La activación física de la lignina con dióxido de carbono<sup>[6]</sup> permite obtener CA con una microporosidad bien desarrollada y una alta mesoporosidad a temperaturas moderadas (a 550°C el área superficial es de 496 m<sup>2</sup>/g con una microporosidad de 0.224 cm<sup>3</sup>/g). A medida que aumenta la temperatura de carbonización, se crean macroporos que permite obtener CA aplicables en diferentes usos dependiendo de las condiciones de preparación (a 800°C se obtiene un área superficial de 1360 m<sup>2</sup>/g con una microporosidad de 0.528 cm<sup>3</sup>/g, una mesoporosidad de 0.992 cm<sup>3</sup>/g y una macroporosidad de 0.510 cm<sup>3</sup>/g). En este caso, la influencia del contenido en ceniza de la materia prima es importante ya que evita la aparición de la fase plástica en la lignina y por tanto, aumenta la activación física.

Desde el punto de vista de la aplicación, el uso de ácido fosfórico<sup>[67]</sup> aumenta el rendimiento a carbón y favorece el desarrollo de la acidez superficial lo cual es de gran utilidad en usos como la adsorción de metales pesados que se encuentran en bajas concentraciones en efluentes líquidos además de ser carbones muy estables química y térmicamente.

En los carbones desarrollados a partir de la lignina y activada con ácido fosfórico, las condiciones de preparación, especialmente la relación de impregnación y la temperatura de activación tienen gran incidencia en el desarrollo de la porosidad, principalmente, de la mesoporosidad (volumen de

microporos de  $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$  y de mesoporos de  $0.59 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) pudiendo obtener CA de  $1459 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $500^\circ\text{C}$ <sup>[4, 67]</sup>.

El desarrollo de la acidez superficial se rige por la presencia de grupos sensibles y los insensibles a la temperatura. El primer grupo consiste en grupos carbonilos de acidez variable mientras que el segundo grupo está compuesto principalmente por grupos fosforosos y en mucho menor grado, otro tipo de grupos carbonilo de menor acidez<sup>[67]</sup>.

Relaciones de impregnación bajas favorecen la formación de los grupos superficiales ácidos, especialmente carbonilos y el aumento de la relación agente activante – lignina<sup>[67]</sup> los grupos fosforosos.

La activación con cloruro de zinc<sup>[5]</sup> permite alcanzar CA de áreas superficiales de hasta  $1800 \text{ m}^2/\text{g}$ , a  $500^\circ\text{C}$  y una relación cloruro de zinc – lignina de 2.3, esencialmente microporosos (volumen de microporos de  $1.039 \text{ cm}^3/\text{g}$ , mesoporos de  $0.586 \text{ cm}^3/\text{g}$  y macroporos de  $0.143 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). La estructura porosa se desarrolla incluso con relaciones altas entre el cloruro de zinc y la lignina, lo que indica que la distribución del agente activante sobre la lignina es muy homogénea. Incluso cuando la lignina entra en la fase plástica debido al incremento de temperatura, la activación del cloruro de zinc ayuda al desarrollo de la porosidad. Esta etapa plástica puede ser omitida cuando se utiliza lignina con alto contenido en cenizas, de tal manera que el desarrollo de la porosidad que se produzca será diferente aunque sin generar grandes cambios. Los CA obtenidos de esta manera tienen buenas propiedades mecánicas aún cuando la microporosidad es elevada y por tanto se esperase lo contrario.

La activación de lignina con hidróxidos de potasio o de sodio ha sido desarrollada recientemente y con ella se consiguen materiales con áreas superficiales más altas y de mayor microporosidad, comparado con las logradas mediante activación con ácidos. En la activación con KOH se alcanzan áreas superficiales de  $2930 \text{ m}^2/\text{g}$  con volúmenes total de poros de  $1.656 \text{ cm}^3/\text{g}$  y de microporos de  $1.197 \text{ cm}^3/\text{g}$ , a  $750^\circ\text{C}$  temperatura de carbonización. Si el agente activante es NaOH, los valores son ligeramente inferiores a las mismas condiciones de carbonización: áreas superficiales de  $2340 \text{ m}^2/\text{g}$  con volúmenes total de poros de  $1.338 \text{ cm}^3/\text{g}$  y de microporos de  $0.954 \text{ cm}^3/\text{g}$ <sup>[68]</sup>. De igual manera, el desarrollo de la acidez y la basicidad superficial se lleva a cabo de manera más marcada que en los casos anteriores debido a las condiciones de operación utilizadas donde generalmente se usa una atmósfera de nitrógeno en lugar de una atmósfera oxidante.

### 3. OBJETIVOS

---

El estudio presentado en esta memoria pretende conducir a conclusiones relacionadas con las reacciones que tienen lugar debido a la presencia de diferentes tipos de agentes activantes, los productos de las reacciones producidas y las condiciones de operación de los diferentes procesos de activación química investigados. Esto, a la vez, permitirá determinar las variables que tienen un efecto más importante en las características finales del CA obtenido con el fin de poder controlar el desarrollo de estas propiedades y, por tanto, la aplicación final del producto.

Por tanto, el objetivo principal de este trabajo es controlar perfectamente el desarrollo de la estructura porosa de los carbones preparados a partir de lignina Kraft. Para llevar a cabo este objetivo general, se deben tener en cuenta una serie de objetivos secundarios tales como:

- ❑ En primer lugar, desarrollar CA microporosos, a partir de un subproducto de la producción de papel, la lignina Kraft, por activación química con ácidos e hidróxidos. Para ello, se realizarán una serie de CA partiendo de unas condiciones de carbonización determinadas y realizando variaciones de una sola de ellas.
- ❑ Posteriormente, entender los procesos reactivos que tienen lugar durante la activación química de la lignina Kraft con tres agentes activantes diferentes (ácido fosfórico, hidróxido de sodio e hidróxido de potasio), para poder controlar el proceso de carbonización que tiene lugar y así, entender el desarrollo de las propiedades finales del producto.
- ❑ También se realizará la caracterización estructural, textural y de superficie de la materia prima y de los CA y se establecerá una relación entre las propiedades finales de los carbones activos con las diferentes condiciones de operación, con el fin de adecuarlas para desarrollar un producto final que se ajuste a las necesidades de su uso en efluentes líquidos.
- ❑ Finalmente, se emplearán los mejores CA obtenidos en los tres tipos de activación química estudiada, en la adsorción de diferentes tipos de contaminantes.  
Por un lado, se estudiará la eliminación de cobre (II) en sistemas líquidos por parte de los CA obtenidos por activación con ácido fosfórico.  
Por el otro lado, se probarán los tres tipos de CA obtenidos en la adsorción de fenol y benceno, contaminantes típicos en aguas procedentes de industrias.  
Por último, como aplicación específica, se participará en el estudio de la incorporación de los CA obtenidos a partir de ácido fosfórico como aditivo en membranas para la obtención de reactores enzimáticos de membrana (EMR), a partir de una matriz polimérica (polisulfona), el cual se usa para adsorber una enzima específica directamente o a partir de un metal con el propósito de purificar oligómeros.  
Paralelamente a estos estudios, también se participará en estudios que estriban los pasos previos a aplicaciones de los carbones producidos para esta tesis. En este caso, se utilizarán carbones comerciales para la purificación de xilo-oligosacáridos que contiene como impurezas principales productos derivados de la lignina.

## 4. MATERIALES Y MÉTODOS

---

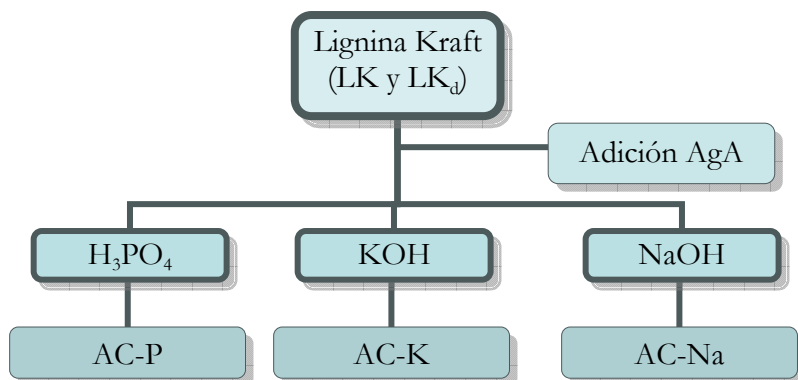
Para la consecución de los objetivos de este trabajo, se han seguido tres etapas bien definidas basadas en:

- 1) Preparación de CA a partir de la lignina Kraft como materia prima y su activación con diferentes agentes químicos (apartado 4.2).
- 2) Caracterización de los CA preparados en 1) (apartado 4.3).
- 3) Aplicaciones previas de los CA a partir de los datos obtenidos en su caracterización (apartado 4.4).

### 4.1. Materia primas

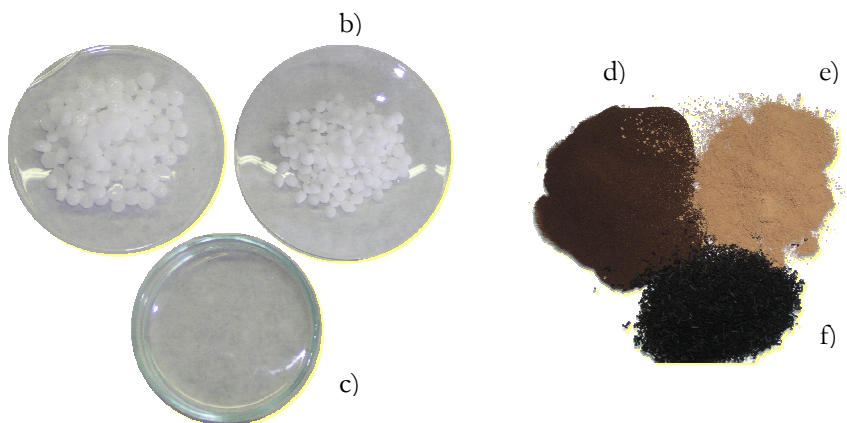
La materia prima de la que se parte en la primera etapa, la lignina Kraft, ha sido utilizada de dos formas diferentes: tal y como llegó del proveedor Lignotech Ibérica S.A. (LK) y después de someterla a un tratamiento ácido para la reducción de cenizas (LK<sub>d</sub>).

A partir de estas dos materias primas, se ha realizado su activación química a partir de diferentes tipos de agentes activantes (AgA).



**Figura 4.1.** Esquema de la etapa de preparación de CA (etapa 1).

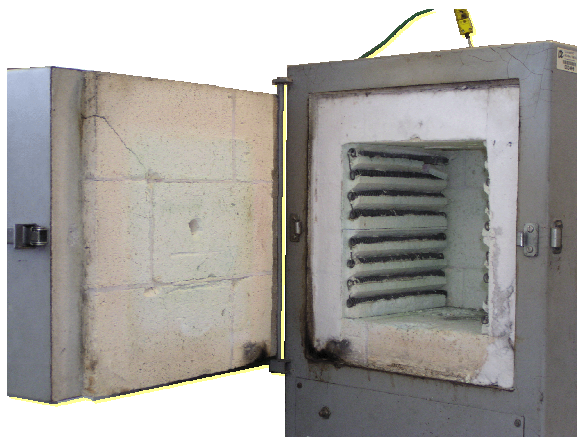
Para el caso de la LK, se ha procedido a la activación química con ácido fosfórico e hidróxido de potasio. En el caso de la LK<sub>d</sub>, se ha utilizado como agentes activantes ácido fosfórico, hidróxido de potasio e hidróxido de sodio. El usar las dos materias primas con el mismo agente activante tiene como objetivo el estudio del contenido en cenizas de la materia prima en los CA obtenidos. En principio, para los carbones obtenidos con ácido fosfórico (AC-P) se ha utilizado LK y tan solo algún CA se ha preparado a partir de LK<sub>d</sub>. En el caso de la activación con hidróxidos (AC-K y AC-Na), la materia prima era fundamentalmente LK<sub>d</sub> y tan solo algún experimento comparativo se ha realizado a partir de LK.



**Figura 4.2.** Materias primas utilizadas en la preparación de CA: a) NaOH, b) KOH, c) ácido fosfórico, d) LK, e) LK<sub>d</sub> y f) CA obtenido.

## 4.2. Preparación de carbones activados

La preparación de los CA se ha realizado de la siguiente manera. En los carbones activados con ácido fosfórico, en primer lugar se realiza una etapa de impregnación donde se mezcla una cantidad determinada de lignina con una solución de ácido fosfórico al 85% acorde con la relación P/L que se desea obtener. Esta mezcla se deja a temperatura ambiente en atmósfera de aire durante un tiempo determinado, llamado tiempo de activación, antes de pasar a la segunda etapa. Transcurrido este período, se procede a iniciar la etapa de pirólisis, bajo atmósfera de aire, en la cual se introduce la muestra en un horno DUM modelo 10CAF (ver *Figura 4.3*). El horno se calienta a 10°C/min hasta 150°C, temperatura a la que se mantiene constante durante una hora permitiendo así una evolución libre del agua. Posteriormente, el horno se calienta de nuevo a la misma velocidad de calentamiento hasta una temperatura de carbonización entre 400°C y 650°C manteniéndola durante dos horas.



**Figura 4.3.** Detalle del horno empleado en la activación con ácido fosfórico.

Para eliminar el exceso de ácido fosfórico después de la carbonización, el AC-P se lava repetidamente con agua destilada hasta pH neutro, medido con un pH-ímetro CyberScan PC 510 con un electrodo Hamilton “Flushtrode”. Finalmente, las muestras se dejan secar durante 12 horas en una estufa a 110°C.

Para la preparación de AC-K o AC-Na se dispone de hidróxido de potasio o hidróxido de sodio en lentejas suministradas por Scharlau. Estas lentejas se muelen y se mezclan con la LK<sub>d</sub> de acuerdo con la relación R que se desee.