



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Evaluación del efecto de la torrefacción y la pirólisis lenta en el desarrollo de porosidad de carbones activados especiales obtenidos a partir de biomasa lignocelulósica

Marlon Fabián Córdoba Ramírez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2023



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

On the evaluation of the effect of torrefaction and slow pyrolysis on the porosity development of special activated carbons obtained from lignocellulosic biomass.

Marlon Fabián Córdoba Ramírez

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2023

Evaluación del efecto de la torrefacción y la pirólisis lenta en el desarrollo de porosidad de carbones activados especiales obtenidos a partir de biomasa lignocelulósica

Marlon Fabián Córdoba Ramírez

Tesis presentada como requisito parcial para optar al título de:
Doctorado en Ingeniería – Sistemas Energéticos

Director:

Ph.D., Farid Chejne Janna

Codirector(es):

Ph.D., Jader Darío Aleán Valle

Ph.D., Carlos Andrés Gómez Gutiérrez

Línea de Investigación:

Sistemas Energéticos

Grupo de Investigación:

Termodinámica Aplicada y Energías Alternativas - TAYEA

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Procesos y Energía
Medellín, Colombia
2023

Dedicatoria

A Xinyi, mi esposa. Su apoyo, amor y paciencia han sido invaluableles.

A mis padres, hermanos, y abuelos, que siempre han creído en mí y me han apoyado en todas las etapas de mi vida.

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.



Marlon Fabián Córdoba Ramírez

31/01/2023

Fecha

Agradecimientos

A Dios, porque sin el nada es posible.

Agradezco enormemente a mi director, el profe Farid Chejne y mis codirectores, Jader Aleán y Carlos Gómez por su apoyo incondicional, sus invaluable consejos que me permitieron crecer tanto personal como académicamente, y sobre todo, por toda la paciencia y por confiar en mi aun en momentos muy críticos durante el desarrollo de mi doctorado. Sus conocimientos, experiencia y formas de ver la ciencia y el mundo me inspiraron siempre a seguir adelante.

Quiero agradecer también a Jesús Arauzo, Javier Ábrego, Gloria Gea, José Luis Sánchez y todos los miembros del grupo de Procesos Termoquímicos GPT por abrirme las puertas durante mi estancia de investigación en el I3A de la Universidad de Zaragoza. Sus aportes y apoyo han sido invaluable para la culminación de este trabajo. A África, Raquel, Pedro, Iris, Cesar, Alex, Francis, Víctor, y todos los chiquillos del GPT los llevaré siempre en mi corazón, gracias por brindarme su amistad y hacer de mi estancia una experiencia muy amena.

Al Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI, Universidad de Zaragoza por su colaboración en la realización de los análisis de microscopía FESEM-EDX.

A mis amigos, Albert Deluque y Carlos Martínez, con quienes compartí toda la experiencia de llevar a cabo este doctorado, mis compañeros de batalla.

A los miembros del grupo DESTACAR por su apoyo. Gracias a los miembros del grupo TAYEA, en especial a Fernando Ceballos, Estefanía Orrego, Carlos Valdés, Javier Ordoñez, Mario Sánchez, quienes durante mis largas horas de experimentación me apoyaron con su amistad y me contribuyeron mucho con aportes y charlas muy científicas.

Quiero agradecer al proyecto “Estrategia de Transformación del Sector Energético Colombiano en el Horizonte 2030” financiado por la convocatoria 788 de ecosistemas científicos de Colciencias, contrato número FP44842-210-2018 y a la red “Alliance for Biomass and Sustainability Research (ABISURE), Universidad Nacional de Colombia”, código Hermes 53024, por su apoyo en la realización de este estudio. También quiero agradecer a la Universidad de La Guajira por su invaluable apoyo con la financiación de este doctorado mediante el contrato de comisión de estudios 008 de 2018.

Finalmente, a toda mi familia, en especial a mi esposa, quien se armó de paciencia, coraje y fortaleza para soportar la distancia que nos separó durante 4 largos años y ser mi voz de aliento en los momentos más difíciles.

Resumen

Evaluación del efecto de la torrefacción y la pirólisis lenta en el desarrollo de porosidad de carbones activados especiales obtenidos a partir de biomasa lignocelulósica

En esta tesis se estudió el efecto de la torrefacción y la pirólisis lenta en el desarrollo de porosidad y cambios estructurales orientados a la obtención de carbones activados a partir de un residuo lignocelulósico (cuesco de palma). Para tal fin, se llevó a cabo un análisis del efecto de la torrefacción a diferentes temperaturas como etapa de tratamiento previo, proponiendo una ruta torrefacción – pirólisis lenta – activación. A partir de esto, se encontraron cambios en la dinámica de desvolatilización y recomposición del material, hallando que la torrefacción previa favorece las reacciones de descarbonilación reflejadas en pérdidas de compuestos y grupos funcionales vía CO_2 , que no son evidentes a partir de la pirólisis directa del material. Adicionalmente, Se llevó a cabo una caracterización detallada del biochar obtenido a diferentes temperaturas de pirólisis (220, 250, 280, 350, 550 y 700°C) para tener una visión completa de cómo evoluciona la estructura porosa a medida que se avanza en el proceso de pirólisis lenta. También se evaluó el efecto de las condiciones de activación, tomando en cuenta distintos tiempos de proceso (2-6 horas) y el uso de diferentes atmósferas, como CO_2 y vapor de agua. A partir de este análisis, se pudo determinar que la temperatura de pirólisis tiene un gran impacto en el desarrollo de una matriz porosa previa, que se aclara y se define mejor tras la activación. Finalmente, se analizó cómo estos cambios previamente mencionados afectan el desempeño del biochar y el carbón activado como materiales adsorbentes de CO_2 y H_2S , encontrando importantes diferencias en su comportamiento con cada uno de estos gases, relacionadas tanto con la estructura porosa como con la química superficial.

Palabras clave: Torrefacción, Pirólisis lenta, Carbón activado, biochar, adsorción, CO_2 , H_2S , área superficial.

Abstract

On the evaluation of the effect of torrefaction and slow pyrolysis on the porosity development of special activated carbons obtained from lignocellulosic biomass.

In this thesis, the effect of torrefaction and slow pyrolysis on the development of porosity and structural changes aimed at obtaining activated carbons from a lignocellulosic residue (palm kernel shell) was studied. To this end, a detailed analysis of the effect of torrefaction at different temperatures as a pretreatment stage was carried out, proposing a torrefaction - slow pyrolysis - activation route; the biochar and activated carbon obtained from this route were compared with those obtained by direct pyrolysis. From this, changes in the dynamics of devolatilization and recombination of the material were confirmed, finding as main finding that the previous torrefaction favors more decarbonylation reactions reflected in loss of compounds and functional groups via CO₂ liberation, which are not evident from the direct pyrolysis of the material. Additionally, a detailed characterization of the biochar obtained at different temperatures (220, 250, 280, 350, 550 and 700°C) was carried out to have a complete view of how the porous structure evolves as the slow pyrolysis process progresses. The effect of activation conditions was also evaluated, considering different process times (2-6 hours) and the use of different atmospheres, such as CO₂ and steam. From this analysis, it could be determined that the pyrolysis temperature has a great impact on the development of a porous pre-matrix, which becomes clearer and better defined after activation. Finally, it was analyzed how these previously mentioned changes affect the performance of biochar and activated carbon as CO₂ and H₂S adsorbent materials, finding important differences in their behavior with each of these gases, related to both the porous structure and the surface chemistry.

Keywords: Torrefaction, slow pyrolysis, activated carbon, biochar, adsorption, CO₂, H₂S, surface area.

Contenido

	Pág.
Resumen	XI
Lista de figuras	XV
Lista de tablas	XVIII
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Contribuciones científicas.....	8
1.2 Productos y publicaciones.....	9
1.3 Referencias.....	11
2. Metodología general de la tesis	16
2.1 Materiales y métodos	17
2.1.1 Estrategia experimental.	17
2.1.2 Obtención del carbón activado.....	19
2.1.3 Caracterización de las muestras.....	20
2.1.4 Evaluación del desempeño en la adsorción de CO ₂ y H ₂ S	22
Referencias	24
3. Estudio de la torrefacción como tratamiento previo a la pirólisis lenta de cuesco de palma para la obtención de biochar y carbón activado de alta área superficial	27
3.1 Análisis próximo y último.....	28
3.2 Análisis termogravimétrico	31
3.3 Análisis de porosidad.	33
3.4 Espectroscopía FTIR.....	40
3.5 CONCLUSIONES PARCIALES.....	42
REFERENCIAS	43
4. Estudio del efecto de la pirólisis lenta en los parámetros texturales y propiedades del biochar y carbón activado obtenido a partir de cuesco de palma. ...3	3
4.1.1 Análisis elemental.....	3
4.1.2 Análisis de porosidad del biochar y carbón activado.....	6
4.1.3 FTIR	11
4.1.4 Imágenes FE-SEM	13
4.2 Conclusiones Parciales	17
Referencias	18

5. Efecto de la temperatura de pirólisis en el desempeño del biochar y carbón activado obtenidos a partir de cuesco de palma en la adsorción de CO₂ y H₂S.	21
5.1 Desempeño en la adsorción de CO ₂	22
5.2 Análisis del desempeño en la adsorción de H ₂ S	31
5.3 Conclusiones parciales	38
Referencias	38
6. Conclusiones y recomendaciones	43
6.1 Conclusiones generales.....	43
6.2 Trabajos futuros.....	44
A. Anexo 1. Curvas de ganancia de masa obtenidas durante los ensayos de adsorción de CO₂ en balanza termogravimétrica	46
B. Anexo 1. Registro fotográfico muestras obtenidas.....	49
C. Anexo 2. Equipos utilizados.....	51
D. Anexo 3. Análisis EDX biochar antes y después de la adsorción del H₂S.....	53
E. Anexo 4. Parámetros obtenidos de las isothermas Langmuir y Freundlich.....	55

Lista de figuras

	Pág.
Figura 2-1. Metodología general de la tesis.....	16
Figura 2-2. Estrategia experimental propuesta para la obtención de biochar y carbón activado a partir de diferentes rutas.....	18
Figura 2-3. Esquema flujos de CO ₂ durante los ciclos de adsorción y desorción en TGA.	22
Figura 3-1. Diagrama de Van Krevelen de las muestras de cuesco virgen y torrefactadas antes y después de la pirólisis lenta a 700°C	29
Figura 3-2. Análisis próximo del biochar obtenido a partir de cuesco de palma virgen y torrefactado.	31
Figura 3-3. Resultados del análisis termogravimétrico del cuesco de palma virgen y torrefactado. A) Curva de pérdida de masa (TG) y B) Curva DTG.....	32
Figura 3-4. Evolución del área superficial de microporos (barras rojas) y volumen de microporos (barras azules) del cuesco de palma virgen y torrefactado antes y después de la pirólisis lenta a 700°C.....	34
Figura 3-5. Evolución del área superficial de microporos con el cambio de a) contenido de carbono fijo y b) contenido de material volátil del biochar obtenido.	35
Figura 3-6. Distribución de tamaño de poros (zona microporosa medida con CO ₂) del biochar obtenido a partir de cuesco de palma virgen y torrefactada.	36
Figura 3-7. A) Isotermas de adsorción del carbón activado obtenido a partir de biochar de cuesco de palma virgen y torrefactado. B) Distribución de tamaño de poros de los carbones activados obtenidos.	38
Figura 3-8. Evolución del área Superficial BET (barras rojas) y el volumen total de poros (barras azules) del carbón activado obtenido a partir de biochar de cuesco de palma virgen y torrefactado.....	39
Figura 3-9. Espectros FTIR de las muestras a) cuesco de palma virgen y b) biochar obtenido a partir de la pirólisis del cuesco de palma virgen y torrefactado.....	40
Figura 3-10. Relación entre a) cambio en la composición de hidrógeno con intensidad del pico -OH y b) cambio en la composición de oxígeno con la intensidad del pico -OH.....	41
Figura 4-1. Evolución de la composición elemental del biochar obtenido a partir de pirólisis lenta de cuesco de palma.....	4
Figura 4-2. Diagrama de Van Krevelen del proceso de pirólisis.....	5
Figura 4-3. a) Cambios en el área superficial y volumen de microporos del biochar obtenido respecto al aumento de la temperatura de pirólisis lenta. b) distribución de tamaño de poros de las muestras de biochar obtenidas a través de pirólisis lenta.	8

Figura 4-4. Efecto de la temperatura de pirólisis lenta en: a) área superficial BET y volumen total de poros; b) distribución de tamaño de poros; en los carbones activados obtenidos a partir de biochar de cuesco de palma.	9
Figura 4-5. a) Área superficial y volumen total de poros; b) distribución de tamaño de poros; de los carbones activados obtenidos en atmósferas de dióxido de carbono y vapor de agua.....	10
Figura 4-6. a) área superficial y volumen total de poros b) distribución de tamaño de poros, de los carbones activados obtenidos a diferentes tiempos de activación con CO ₂	11
Figura 4-7. Espectros FTIR de a) biochar obtenido de pirólisis lenta de cuesco de palma y b) carbones activados obtenidos a partir del char de pirólisis a 350, 550 y 700°C.	12
Figura 4-8. Imágenes SEM de las muestras de biochar obtenidas a 220°C (a), 250°C (b), 280°C (b), 350°C (d), 550°C (e y f) y 700°C (g y h).....	14
Figura 5-1. a) Isotermas de adsorción de CO ₂ a 25°C de las muestras obtenidas. b) distribución de tamaño de poros (0-2 nm) de las muestras de biochar y carbón activado obtenidas.	23
Figura 5-2. Relación entre los grupos funcionales O-H y la capacidad de adsorción (a), relación entre los grupos funcionales C=O y la capacidad de adsorción (b), relación entre el área superficial de microporos y el volumen de microporos con la capacidad de adsorción	25
Figura 5-3 Relación entre los grupos funcionales O-H y la capacidad de adsorción (a), relación entre los grupos funcionales C=O y la capacidad de adsorción (b), relación entre el área superficial BET y el volumen total de poros con la capacidad de adsorción (c y d)	26
Figura 5-4 a) cantidad de CO ₂ adsorbida a p/p ₀ = 0,83 y ganancia de masa durante la etapa de enfriamiento. b) ganancia de masa durante el enfriamiento y porcentaje de humedad de las muestras obtenidas.....	28
Figura 5-5 Efecto de la torrefacción previa en a) CO ₂ adsorbido a p/p ₀ = 0.83; Isotermas de adsorción muestras de biochar y carbón activado (b)	29
Figura 5-6 Efecto de la torrefacción previa en la relación entre los grupos funcionales O-H y la capacidad de adsorción (a), relación entre los grupos funcionales C=O y la capacidad de adsorción (b), relación entre el área superficial de microporos y la capacidad de adsorción	31
Figura 5-7 Capacidad de remoción de H ₂ S para las muestras de biochar y carbón activado.	32
Figura 5-8 Relación entre los grupos funcionales O-H y C=O con la capacidad de adsorción de H ₂ S (a y b), y entre el área superficial de microporos y volumen de microporos (c y d) de las muestras de biochar obtenidas a partir de pirólisis lenta.	33
Figura 5-9 Curvas de saturación de H ₂ S respecto al tiempo de proceso.	34
Figura 5-10. Mecanismo de reacción durante el proceso de adsorción de H ₂ S en materiales carbonosos. Elaboración propia.....	36

Figura 5-11 Micrografía SEM por medio de electrones retrodispersados. Mapas de elementos detectados en la superficie de la muestra PKS-700 antes del ensayo de adsorción.....	36
Figura 5-12 Micrografía SEM por medio de electrones retrodispersados. Mapas de elementos detectados en la superficie de la muestra PKS-700 posterior al ensayo de adsorción.....	37

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 2-1. Nomenclatura utilizada para las muestras de biochar obtenidas	20
Tabla 3-1. Composición elemental de las muestras precursoras (cuesco virgen y torrefactado) y el biochar obtenido de pirólisis.	28
Tabla 5-1. Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de CO ₂ en las muestras de biochar y carbón activado.	24
Tabla 5-2 Cambios en el contenido de azufre de las muestras antes y después del proceso de adsorción de H ₂ S.	36

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo que ha experimentado la humanidad durante el último siglo, sobre todo durante las últimas décadas ha representado un aumento en el consumo de recursos naturales y, en consecuencia, un aumento en la producción de todo tipo de residuos. En los últimos años se han desarrollado diversas políticas en torno al cuidado y la conservación del medio ambiente, que exigen entre otras cosas, una menor generación de residuos en procesos industriales y un mayor control sobre los que se generen. Uno de los sectores económicos con un problema importante de disposición de residuos es el sector agroindustrial [1]. La disposición inadecuada de los residuos derivados de la producción agroindustrial es una constante en el sector, propiciando alteraciones en medios bióticos y abióticos, y pudiendo representar además pérdidas económicas para las empresas productoras.

En el contexto de Colombia, se siembran aproximadamente 3 millones de hectáreas de cultivos permanentes y estacionarios de los cuales se destacan el café, plátano, palma africana, maíz, arroz y caña de azúcar de las cuales se producen alrededor de 72 millones de toneladas de residuos orgánicos por año [2]. Esta biomasa tiene el potencial de ser transformada en productos de alto valor agregado mediante rutas biológicas o termoquímicas convirtiéndose en un tema de alto interés para la comunidad científica y para el país debido a que permitiría suplir la demanda de combustibles fósiles, mitigar problemas medioambientales y mejorar la cadena productiva derivada de los cultivos y la correspondiente disposición de residuos. Los residuos de biomasa lignocelulósica están compuestos por tres componentes primarios ligados a las paredes celulares, tales como la hemicelulosa (20 a 30 wt%) celulosa (35 – 50 wt%) y lignina (10 – 25 wt%) unidas a la estructura vegetal mediante distintas interacciones químicas y entrecruzamientos de dichos macro polímeros. Estos macro-polímeros pueden descomponerse en diversos tipos de componentes tales como azúcares (celulosa y hemicelulosa) y compuestos fenólicos (lignina) [3].

El procesamiento termoquímico de la biomasa ha demostrado ser una alternativa eficiente para la obtención de múltiples productos de valor agregado. Entre estos procesos, la pirólisis ha ganado un alto interés en la comunidad científica. La pirólisis es la descomposición térmica de la biomasa en un ambiente inerte (con ausencia de oxígeno), de la cual se puede obtener diversos productos como sólidos, líquidos y gases no condensables con alto contenido energético. Aunque la conversión termoquímica de la biomasa a partir de pirólisis no es selectiva en cuanto al producto específico deseado, dependiendo de los parámetros empleados, se puede tener mayor o menos concentraciones dependiendo del producto deseado. En la tabla 1 se resumen las diferentes rutas de pirólisis en relación con el producto de interés.

Tabla 1. Tipos de pirólisis y distribución de productos principales a partir de esta. Adaptado de [4].

Tipo	Condiciones			Producto		
	Temperatura (°C)	Tasa de calentamiento	Tiempo residencia	Líquido (%)	Sólido (%)	Gas (%)
Torrefacción	200 - 290	1 – 10 °C/min	Hasta 1 hora	0-5	77	23
Lenta	350 - 800	1 – 10 °C/min	Horas, días	30	35	35
Intermedia	400 - 500	1 – 1000 °C/s	1 – 10 segundos	50	25	25
Rápida	500-600	Mas de 1000°C/s	Hasta 1 segundo	75	12	13

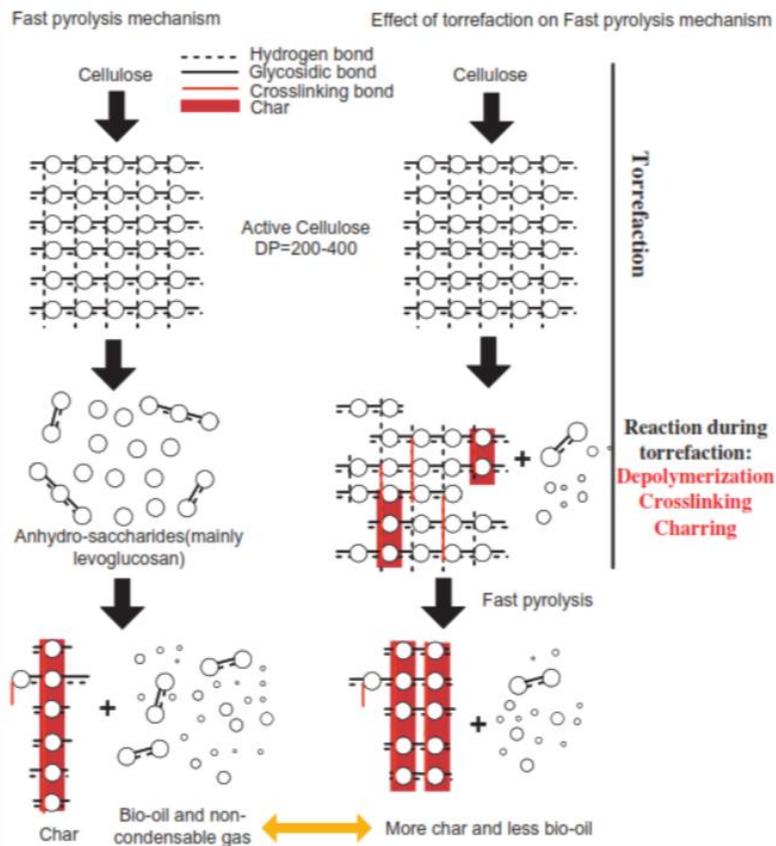
Como se observa en la tabla 1, la torrefacción y la pirólisis lenta son procesos mas apropiados con el objetivo de obtener productos sólidos, destacándose entre estos el biochar. Según la European Biochar Foundation [5] el biochar se define como un material carbonoso y poroso obtenido a partir de la pirólisis de la biomasa y sea aplicado como una manera de retener C a largo plazo (decenas de años), o bien, reemplazar combustibles en la industria manufacturera evitando su uso directo en la combustión para producción de energía. El biochar presenta características interesantes como un alto contenido de C

(superior a 80%), estructura porosa bien definida, química superficial y Ph típicamente alcalino, y resistencia a la degradación [6] que lo convierten en un material atractivo para diversidad de aplicaciones relacionadas con el medio ambiente como la remediación de suelos [7]–[10], tratamiento de aguas [11]–[15] y limpieza de gases [16]–[20]. Estas propiedades juegan un rol importante en las aplicaciones descritas anteriormente, por tanto, el control preciso de los parámetros involucrados en el proceso de obtención y el entendimiento del efecto de estos son fundamentales a la hora de obtener un material con excelente desempeño. La temperatura durante el proceso de obtención del biochar ha sido sometida a extensos estudios en aras de comprender su mecanismo de acción y comprender los cambios que esta produce en el biochar obtenido. Existen diferencias importantes entre la composición de los sólidos obtenidos a partir de la torrefacción y la pirólisis. Para mayor claridad, la torrefacción es definida como el tratamiento térmico de la biomasa en una atmosfera inerte en rangos específicos de temperatura que van entre 200-300°C [21], conocida también como un proceso de pirólisis parcial cuyo objetivo principal es tener una mejor densidad energética del sólido derivado de la eliminación de compuestos ligados principalmente a la hemicelulosa y la celulosa, que se descomponen en este rango de temperaturas. Dentro de las ventajas de la torrefacción, se resalta el aumento de la capacidad calorífica del sólido, una mejorada capacidad de molienda y una reducción en el contenido de agua, ácidos y contenido de oxígeno de los líquidos obtenidos posteriormente en la pirólisis [22], [23].

Estas particularidades han despertado interés en la torrefacción como pretratamiento para diversos usos (gasificación, pirólisis rápida para la obtención de bioaceites) que pueden llegar a verse beneficiados por los cambios estructurales que genera la pérdida de algunos de estos compuestos. Chen et al. [24] estudiaron la influencia de la torrefacción en las características fisicoquímicas del char durante la pirolisis de paja de arroz lavada con agua ultrapura, y sin lavar. Los resultados obtenidos demuestran que a mayor temperatura de torrefacción se obtienen rendimientos de sólidos más elevados luego de la pirólisis, atribuido principalmente al incremento de la fracción de carbono fijo producto del aumento de temperatura de torrefacción. Esto puede atribuirse a una carbonización severa de algunas macromoléculas con el aumento de la temperatura durante la torrefacción; esto concuerda con lo demostrado por Zheng et al. [22] quienes propusieron un mecanismo simplificado que muestra el efecto de la torrefacción en la pirólisis rápida de celulosa (ver figura 1). Durante la torrefacción, la celulosa se despolimeriza para formar celulosa activa,

que sucesivamente sufre reacciones de polimerización y “crosslinking” para dar paso a la formación de char. Esto resulta además, en una reducción en el contenido de agua, ácidos y contenido de oxígeno de los líquidos obtenidos posteriormente en la pirólisis [22], [23]. A su vez, es posible obtener bioaceites con mayor contenido de compuestos fenólicos derivados de la lignina [25], [26].

Figura 1. Efecto de la torrefacción en el mecanismo de pirólisis rápida de la celulosa. Adaptado de [22].

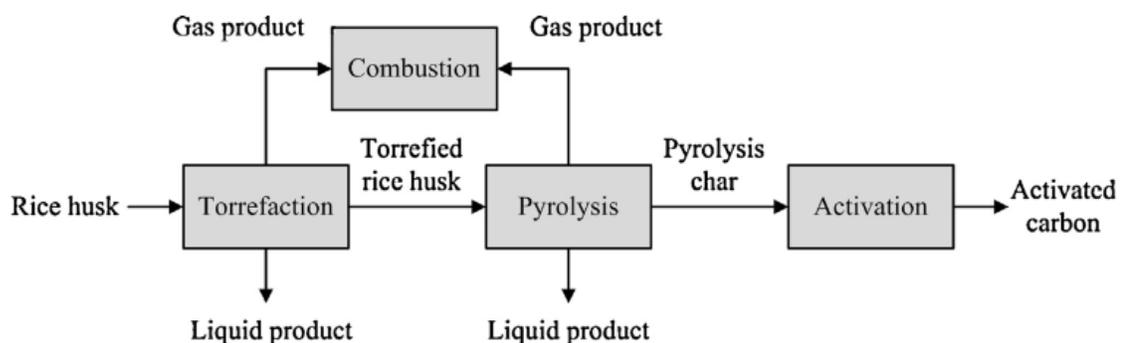


Los cambios derivados de la torrefacción afectan también el desempeño del sólido en la producción de gases por medio de la gasificación; Sibiya et al. [27] investigó el efecto de diferentes pretratamientos, entre los cuales se incluyen la torrefacción seca y húmeda, en las propiedades de gasificación de biomasa herbácea. Los resultados muestran un aumento significativo de la densidad energética de la biomasa torrefactada, a expensas

del rendimiento de gases; por otro lado, la torrefacción permite reducir el tiempo de la gasificación en comparación con la efectuada a la biomasa virgen, gracias a los cambios en la reactividad del sólido durante el pretratamiento. He et al. [28] confirmó que la reactividad durante la gasificación puede ser reducida a mayor severidad de la torrefacción; estos cambios se relacionan a la evolución de la estructura del biochar y el cambio en el contenido de minerales presentes en la superficie.

Una atención más a fondo se debe centrar en cómo afecta el uso del sólido previamente tratado a partir de torrefacción en otras aplicaciones no orientadas a obtener nuevos subproductos, y en los cuales la estructura porosa juega un papel importante; en este sentido, como Zhang et al. [29] estudiaron los efectos de la torrefacción en el rendimiento y calidad del biochar pirolizado con aplicaciones en la producción de carbón activado; estos autores proponen una ruta “torrefacción – pirólisis – activación (química)” (ver figura 2) para así evaluar los rendimientos de char, líquidos y gases, y las propiedades texturales del carbón activado. Encontraron que la torrefacción mejoró las propiedades del precursor (cascarilla de arroz) como combustible; se evidencia, además, que luego de la pirólisis y la activación, la torrefacción tuvo efectos significativos en las características finales del carbón activado, pero no es claro que influencia pudo tener el agente de activación (NaOH) en el aumento de área superficial que obedece inicialmente al aumento de la temperatura de torrefacción.

Figura 2. Diagrama de flujo proceso de preparación de carbón activado a partir de cascarilla de arroz. Adaptado de [29].



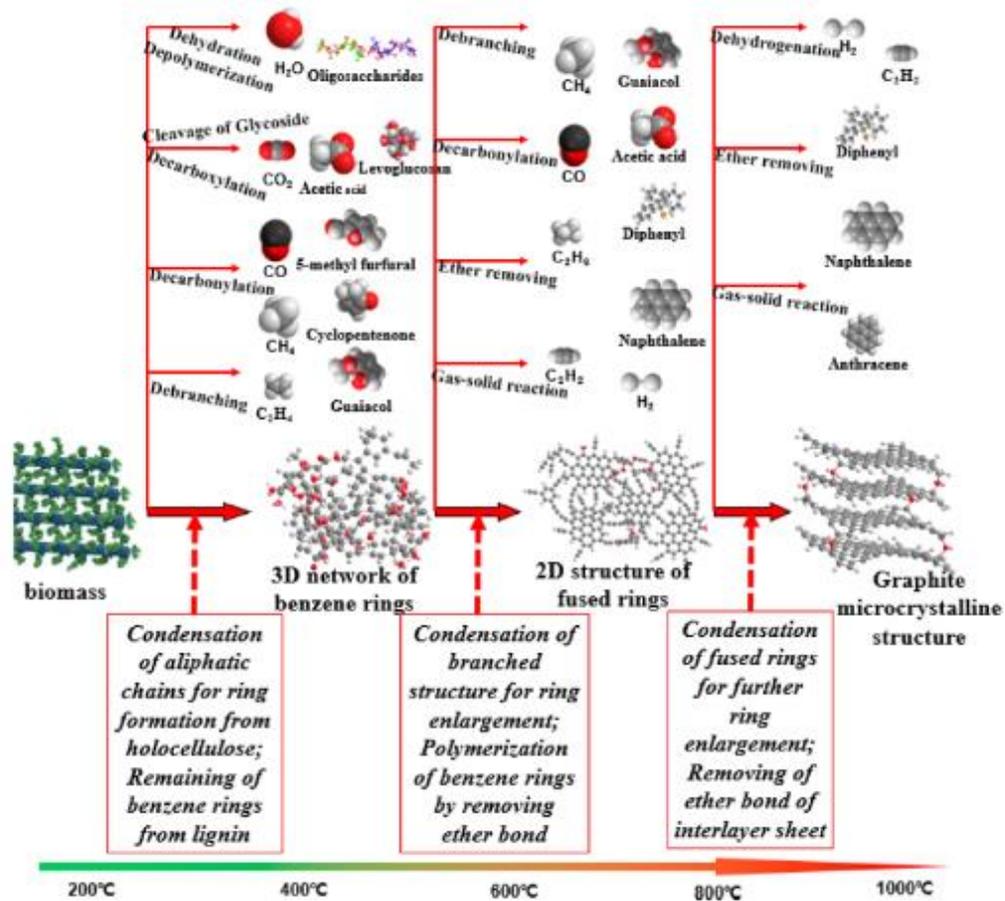
Chen et al. [24] estudiaron la influencia de la torrefacción en las características fisicoquímicas del char durante la pirólisis de paja de arroz lavada con agua ultrapura, y

sin lavar. Los resultados obtenidos demuestran que a mayor temperatura de torrefacción se obtienen rendimientos de sólidos más elevados luego de la pirólisis, atribuido principalmente al incremento de la fracción de carbono fijo producto del aumento de temperatura de torrefacción. Esto puede atribuirse a una carbonización severa de algunas macromoléculas con el aumento de la temperatura durante la torrefacción. Aunque se ha demostrado el impacto que presenta en la composición física y química del biochar derivado del tratamiento previo a partir de torrefacción, pocos detalles existen acerca de cómo cambia a nivel de composición durante dicho proceso.

Luego de una pirólisis más severa, los crosslinking y el char obtenido, resultan en la obtención de más estructuras sólidas provocando mayor producción de sitios activos de carbono, que hace propenso al biochar a reaccionar con las moléculas del agente gasificante durante la activación [30]. También encontraron al igual que Zhang et al. [29], que el área superficial disminuye con el aumento de la temperatura de torrefacción luego del proceso de pirólisis; este fenómeno puede atribuirse a los cambios del contenido de material volátil entre la biomasa virgen y la torrefactada. Los resultados obtenidos en el análisis próximo indican una fracción de material volátil más baja a temperaturas de torrefacción más altas.

Por otro lado, la temperatura del proceso de pirólisis lenta es un factor fundamental a la hora de tener un biochar con excelentes características. Durante todo el proceso, la biomasa sufre cambios importantes que se ven reflejados en la estructura del char. Yang et al. [31] propusieron un mecanismo detallado que describe la evolución estructural del char durante el proceso de pirólisis (ver figura 3). A medida que se aumenta la temperatura de pirólisis, diversas reacciones de deshidratación, descarboxilación, descarbonilación y de descomposición de cadenas débiles asociadas a la celulosa y la hemicelulosa ocurren; por otro lado, durante el aumento de la temperatura del proceso, la macroestructura de la biomasa se descompone y se convierte en una estructura de redes conectadas de anillos de benceno, que se va reconstruyendo fuertemente a medida que la temperatura se eleva gracias a distintos procesos de condensación y repólimerización. Estas reconstrucciones se reflejan directamente en el desarrollo de porosidad del biochar obtenido a partir de pirólisis, lo cual beneficia el aumento de microporos y área superficial de manera general [32].

Figura 3. Mecanismo de pirólisis de biomasa basado en la evolución de la estructura del char [31].



La activación física es ampliamente utilizada como una alternativa para mejorar de manera importante la estructura porosa y el desempeño del biochar previamente obtenido a partir de pirólisis. Varios autores han estudiado el efecto de diferentes parámetros del proceso en las características de los carbones activados obtenidos a partir de residuos lignocelulósicos [33]–[39]. Pallarés et al. [40] reportaron de manera sistemática que parámetros como la temperatura y tasa de calentamiento durante la etapa de carbonización son los factores más relevantes en el aumento de la estructura porosa; así mismo, durante la etapa de activación, el control de la temperatura final y tiempo de residencia fue clave en el desarrollo de una porosidad bien definida. Estos parámetros fueron medidos de manera independiente en el producto final, el carbón activado. Zhu et al. [41] confirmaron que la temperatura de carbonización y el tiempo de activación son claves en el desarrollo de porosidad en el carbón activado y que, a su vez, un control

preciso de estos parámetros puede conducir a generar estructuras porosas más ordenadas y jerárquicas.

Los estudios citados anteriormente nos permiten confirmar que la torrefacción como proceso térmico previo tiene efectos importantes en el producto final deseado, sin embargo, es necesario analizar a detalle el efecto de dicho proceso en materiales sólidos como el biochar y el carbón activado, materiales que tienen alto interés científico y comercial. Para llegar a esto, falta más detalle en relacionar los cambios en la composición estructural, elemental y grupos funcionales que sufre el biochar derivado de la torrefacción previa. Por lo tanto, en esta tesis se presenta una estrategia para evaluar el efecto de la torrefacción y la pirólisis lenta en la estructura porosa y la composición del biochar y carbón activado obtenidos a partir de residuos lignocelulósicos. Esta metodología consiste en analizar distintas rutas de producción de los materiales sólidos en aras de analizar los cambios en el desarrollo del área superficial, distribución de tamaño de poros y su desempeño en ciertas aplicaciones específicas.

1.1 Contribuciones científicas

Las principales hallazgos y aportes derivados del desarrollo de esta tesis doctoral se enumeran a continuación:

- Se determinó que el aumento de la temperatura durante la pirólisis lenta, promueve reacciones tanto de deshidratación como de desoxigenación que derivan en la liberación de compuestos oxigenados e hidrogenados y a su vez, propicia el desarrollo de más estructuras carbonosas traducido en un aumento del %C.
- El desarrollo de porosidad en el biochar se ve favorecido a temperaturas superiores a los 350°C. A partir de estas temperaturas, ocurren procesos de desvolatilización con mayor severidad debido a la degradación o transformación casi completa de la celulosa y la hemicelulosa.

- Se determinó que el biochar obtenido a partir de altas temperaturas de pirólisis (700°C) es altamente recomendable para su posterior activación. Esto debido a la reorganización de las estructuras de carbono a altas temperaturas y la disponibilidad de nuevos sitios activos permiten el desarrollo de mayores áreas superficiales.
- Se comprobó que el vapor y el dióxido de carbono presentan diferencias marcadas en su mecanismo de acción. El vapor, promueve un ensanchamiento de los poros a expensas del desarrollo de área superficial, demostrando su alta reactividad durante la activación. El dióxido de carbono favorece el desarrollo de más microporos con una mayor área superficial, a su vez que permite ensanchar un poco más los microporos previamente formados en el biochar.
- Durante la torrefacción, si bien ocurren reacciones tanto de deshidratación como de desoxigenación, son más rápidas y efectivas las reacciones de desoxigenación. Esto se traduce en un aumento paulatino de la intensidad de los grupos funcionales -OH en el biochar a medida que se aumenta la temperatura de torrefacción previa. La torrefacción, promueve la disminución de grupos funcionales C=O contenidos en la superficie del biochar. La pérdida de compuestos volátiles vía CO₂ es favorecida durante la torrefacción.
- Se comprobó que en términos generales el desarrollo de porosidad resulta en una mayor capacidad de adsorción, pero hay particularidades que orientan a un mayor desempeño con cada uno de los gases: Por un lado, la adsorción de CO₂ se ve favorecida por áreas superficiales más altas y microporos más definidos (menores a 1 nm) implicando que el proceso es puramente físico. Por su parte para el H₂S, existe un efecto combinado entre la estructura porosa desarrollada y la química superficial, revelando que dicho proceso no es puramente físico.

1.2 Productos y publicaciones

Trabajos en eventos científicos.

- “El biocarbon aplicado en sólidos como estrategia de economía circular en la agroindustria”. En 7° Congreso Internacional de Ingeniería Agroindustrial – Agroindustria y sostenibilidad – Colombia, 2021. Presentación oral.
- “Biochar applied to soils as a strategy of circular economy in agribusiness”. En 9TH International Forum on Industrial Bioprocessing – Mexico, 2021. Presentación Oral.
- “Efecto de la pirólisis lenta en las características texturales del biochar y carbón activado obtenidos a partir de hueso de palma” en IV Workshop of adsorption, Catalysis and porous materials – Bogotá, Colombia. 2022. Presentación oral

Artículos sometidos

Marlon Cordoba-Ramirez, Farid Chejne, Jader Alean & Carlos Gómez, Gloria-Gea, Javier-Ábrego, Africa Navarro-Gil. *Torrefaction prior to pyrolysis as a pre-treatment of palm kernel shell to obtain biochar and high-surface-area activated carbon: analysis of the effects on the physicochemical properties and CO₂ adsorption performance*. En Bioresource Technology Reports

Marlon Cordoba-Ramirez, Farid Chejne, Jader Alean & Carlos Gómez. *Study on the effect of slow pyrolysis and activation conditions on the physical and textural characteristics of biochars and activated carbons obtained from palm kernel shell*. Sometido en revista Environmental Science and Pollution Research.

Artículos en preparación.

Marlon Cordoba-Ramirez, Gloria-Gea, Javier-Ábrego, Jader Aleán, Carlos Gómez / Farid Chejne. Efficiency of biochar and activated carbon obtained from palm kernel shell on the removal of CO₂ and H₂S.

Formación de estudiantes de pregrado.

Dirección de trabajo de pregrado titulado: “*Obtención de compuestos fenólicos y carbón activado como estrategia de valoración de residuos de arroz y palma de aceite*”. Modalidad: Pasantía de investigación. Nombre del orientado: Nicolas Andrés Peñaranda Mikan. Programa: Ingeniería Mecánica. Universidad de La Guajira. Fecha de graduación: 27 de agosto de 2022

1.3 Referencias

- [1] Y. A. Vargas Corredor and L. I. Pérez Pérez, “Aprovechamiento De Residuos Agroindustriales En El Mejoramiento De La Calidad Del Ambiente,” *Revista facultad de ciencias básicas*, vol. 14, no. 1, pp. 59–72, 2018, doi: 10.18359/rfcb.3108.
- [2] UPME, *Atlas de potencial energetico de la biomasa residual en Colombia*. 2010.
- [3] J. A. Ordoñez Loza, “Understanding bio-oil droplets microexplosions in oxyfuel combustion,” PhD Thesis, Universidad Nacional de Colombia, Medellin, 2021.
- [4] F. Chejne, J. Montoya, C. Gomez, and E. Castillo, *Pirólisis rápida de biomasa*, 1st ed., no. December. Universidad Nacional de Colombia, Ecopetrol., 2013. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/281976634_Pirolisis_rapida_de_biomasa
- [5] European Biochar Foundation (EBC), “European Biochar Certificate - Guidelines for a sustainable production of biochar,” Arbaz, Switzerland, Jan. 2022. Accessed: Jan. 28, 2023. [Online]. Available: <http://european-biochar.org>
- [6] A. Tomczyk, Z. Sokołowska, and P. Boguta, “Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects,” *Rev Environ Sci Biotechnol*, vol. 19, no. 1, pp. 191–215, 2020, doi: 10.1007/s11157-020-09523-3.
- [7] J. Tang, W. Zhu, R. Kookana, and A. Katayama, “Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil,” *J Biosci Bioeng*, vol. xx, no. xx, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1016/j.jbiosc.2013.05.035.
- [8] Z. Dai *et al.*, “Potential role of biochars in decreasing soil acidification - A critical review,” *Science of the Total Environment*, vol. 581–582, pp. 601–611, 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2016.12.169.
- [9] S. Sohi, E. Lopez-capel, E. Krull, and R. Bol, “Biochar , climate change and soil : A review to guide future research,” no. February, 2009.

- [10] H. Muhammad *et al.*, "Study of soil microorganisms modified wheat straw and biochar for reducing cadmium leaching potential and bioavailability," *Chemosphere*, vol. 273, p. 129644, 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129644.
- [11] M. Kamali, L. Appels, E. E. Kwon, T. M. Aminabhavi, and R. Dewil, "Biochar in water and wastewater treatment - a sustainability assessment," *Chemical Engineering Journal*, vol. 420, no. P1, p. 129946, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2021.129946.
- [12] L. Li, M. Yang, Q. Lu, W. Zhu, H. Ma, and L. Dai, "Oxygen-rich biochar from torrefaction: A versatile adsorbent for water pollution control," *Bioresour Technol*, vol. 294, no. July, p. 122142, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122142.
- [13] M. B. Ahmed, J. L. Zhou, H. H. Ngo, W. Guo, and M. Chen, "Progress in the preparation and application of modified biochar for improved contaminant removal from water and wastewater," *Bioresour Technol*, vol. 214, pp. 836–851, 2016, doi: 10.1016/j.biortech.2016.05.057.
- [14] P. A. da S. Veiga *et al.*, "Production of high-performance biochar using a simple and low-cost method: Optimization of pyrolysis parameters and evaluation for water treatment," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 148, no. February, p. 104823, 2020, doi: 10.1016/j.jaap.2020.104823.
- [15] Z. Z. Chowdhury, S. M. Zain, and R. A. Khan, "Preparation , characterization and adsorption performance of the KOH-activated carbons derived from kenaf fiber for lead (II) removal from waste water," vol. 6, no. 29, pp. 6185–6196, 2011, doi: 10.5897/SRE11.1436.
- [16] S. Li, X. Yuan, S. Deng, L. Zhao, and K. B. Lee, "A review on biomass-derived CO₂ adsorption capture: Adsorbent, adsorber, adsorption, and advice," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 152, p. 111708, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111708>.
- [17] B. R. Patra, A. Mukherjee, S. Nanda, and A. K. Dalai, "Biochar production, activation and adsorptive applications: a review," *Environ Chem Lett*, vol. 19, no. 3, pp. 2237–2259, 2021, doi: 10.1007/s10311-020-01165-9.

- [18] V. Gasquet, B. Kim, L. Sigot, and H. Benbelkacem, "H₂S Adsorption from Biogas with Thermal Treatment Residues," *Waste Biomass Valorization*, vol. 11, no. 10, pp. 5363–5373, Oct. 2020, doi: 10.1007/s12649-020-00998-3.
- [19] X. J. Tong, J. Y. Li, J. H. Yuan, and R. K. Xu, "Adsorption of Cu(II) by biochars generated from three crop straws," *Chemical Engineering Journal*, vol. 172, no. 2–3, pp. 828–834, 2011, doi: 10.1016/j.cej.2011.06.069.
- [20] T. N. T. Izhar *et al.*, "Adsorption of hydrogen sulfide (H₂s) from municipal solid waste by using biochars," *Biointerface Res Appl Chem*, vol. 12, no. 6, pp. 8057–8069, Dec. 2022, doi: 10.33263/BRIAC126.80578069.
- [21] A. D. Granados Morales, "Studies of the Torrefaction of Sugarcane Bagasse and Poplar Wood Study of the Torrefaction of Sugarcane Bagasse and Poplar Wood," 2017.
- [22] A. Zheng *et al.*, "Effect of torrefaction on structure and fast pyrolysis behavior of corncobs," *Bioresour Technol*, vol. 128, pp. 370–377, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.10.067.
- [23] D. Chen *et al.*, "Combined pretreatment with torrefaction and washing using torrefaction liquid products to yield upgraded biomass and pyrolysis products," *Bioresour Technol*, vol. 228, pp. 62–68, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2016.12.088.
- [24] H. Chen, X. Chen, Y. Qin, J. Wei, and H. Liu, "Effect of torrefaction on the properties of rice straw high temperature pyrolysis char: Pore structure, aromaticity and gasification activity," *Bioresour Technol*, vol. 228, pp. 241–249, 2017, doi: 10.1016/j.biortech.2016.12.074.
- [25] J. Park, J. Meng, K. H. Lim, O. J. Rojas, and S. Park, "Transformation of lignocellulosic biomass during torrefaction," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 100, pp. 199–206, 2013, doi: 10.1016/j.jaap.2012.12.024.
- [26] M. R. Pelaez-Samaniego, V. Yadama, M. Garcia-Perez, E. Lowell, and A. G. McDonald, "Effect of temperature during wood torrefaction on the formation of lignin liquid intermediates," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 109, pp. 222–233, 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2014.06.008.
- [27] N. T. Sibiya *et al.*, "Effect of different pre-treatment methods on gasification properties of grass biomass," *Renew Energy*, vol. 170, pp. 875–883, 2021, doi: 10.1016/j.renene.2021.01.147.

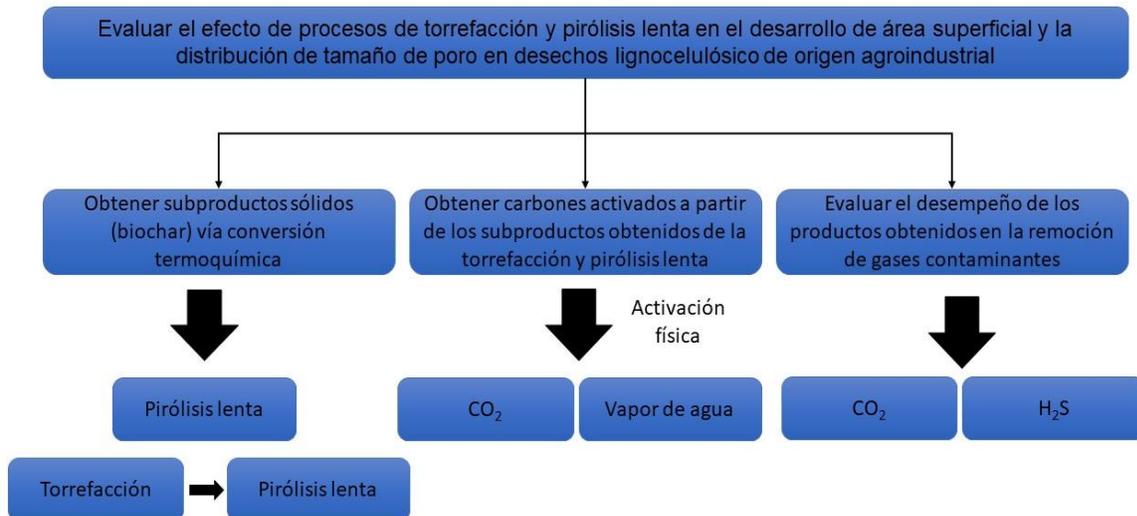
- [28] Q. He, Q. Guo, L. Ding, J. Wei, and G. Yu, "CO₂ gasification of char from raw and torrefied biomass: Reactivity, kinetics and mechanism analysis," *Bioresour Technol*, vol. 293, no. August, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122087.
- [29] S. Zhang, B. Hu, L. Zhang, and Y. Xiong, "Effects of torrefaction on yield and quality of pyrolysis char and its application on preparation of activated carbon," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 119, pp. 217–223, 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2016.03.002.
- [30] P. Wang, Y. Su, Y. Xie, S. Zhang, and Y. Xiong, "Influence of torrefaction on properties of activated carbon obtained from physical activation of pyrolysis char," *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, vol. 00, no. 00, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1080/15567036.2018.1555628.
- [31] H. Yang, B. Huan, Y. Chen, Y. Gao, J. Li, and H. Chen, "Biomass-Based Pyrolytic Polygeneration System for Bamboo Industry Waste: Evolution of the Char Structure and the Pyrolysis Mechanism," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 8, pp. 6430–6439, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00732.
- [32] Z. Ma *et al.*, "Evolution of the chemical composition, functional group, pore structure and crystallographic structure of bio-char from palm kernel shell pyrolysis under different temperatures," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 127, pp. 350–359, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.07.015.
- [33] W. Li, K. Yang, J. Peng, L. Zhang, S. Guo, and H. Xia, "Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars," *Ind Crops Prod*, vol. 28, no. 2, pp. 190–198, 2008, doi: 10.1016/j.indcrop.2008.02.012.
- [34] T. Kan, V. Strezov, and T. J. Evans, "Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 57, pp. 126–1140, 2016, doi: 10.1016/j.rser.2015.12.185.
- [35] S. Aninda Dhar, T. Us Sakib, and L. Naher Hilary, "Effects of pyrolysis temperature on production and physicochemical characterization of biochar derived from coconut fiber biomass through slow pyrolysis process," *Biomass Convers Biorefin*, vol. 12, pp. 2631–2647, 2022, doi: 10.1007/s13399-020-01116-y/Published.

- [36] E. Scapin *et al.*, “Activated carbon from rice husk biochar with high surface area,” *Biointerface Res Appl Chem*, vol. 11, no. 3, pp. 10265–10277, 2021, doi: 10.33263/BRIAC113.1026510277.
- [37] M. Gayathiri, T. Pulingam, K. T. Lee, and K. Sudesh, “Activated carbon from biomass waste precursors: Factors affecting production and adsorption mechanism,” *Chemosphere*, vol. 294. Elsevier Ltd, May 01, 2022. doi: 10.1016/j.chemosphere.2022.133764.
- [38] C. Bouchelta, M. S. Medjram, M. Zoubida, F. A. Chekkat, N. Ramdane, and J. P. Bellat, “Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 94, pp. 215–222, 2012, doi: 10.1016/j.jaap.2011.12.014.
- [39] P. González-García, “Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 82, no. August 2017, pp. 1393–1414, 2018, doi: 10.1016/j.rser.2017.04.117.
- [40] J. Pallarés, A. González-Cencerrado, and I. Arauzo, “Production and characterization of activated carbon from barley straw by physical activation with carbon dioxide and steam,” *Biomass Bioenergy*, vol. 115, no. April, pp. 64–73, 2018, doi: 10.1016/j.biombioe.2018.04.015.
- [41] X. Zhu, R. Zhang, S. Rong, L. Zhang, and C. Ma, “A systematic preparation mechanism for directional regulation of pore structure in activated carbon including specific surface area and pore hierarchy,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 158, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jaap.2021.105266.

2. Metodología general de la tesis

Esta tesis tiene como objetivo principal evaluar el efecto de procesos de torrefacción y pirólisis lenta en el desarrollo de área superficial y distribución de tamaño de poro en desechos lignocelulósicos de origen agroindustrial. En la figura 1, se presenta un diagrama de flujo que resume la estrategia ejecutada para lograr el objetivo de este trabajo:

Figura 2-1. Metodología general de la tesis



La primera etapa, consiste en obtener subproductos sólidos (biochar) vía conversión termoquímica a partir del residuo lignocelulósico. Para tal fin, se propusieron dos rutas: una que consiste en obtener el biochar a partir de pirólisis lenta de manera directa a diferentes temperaturas en aras de observar el efecto de esta en las características del sólido, y una segunda ruta torrefacción – pirólisis lenta con el objetivo de estudiar el efecto de la temperatura de torrefacción previa en las propiedades y el desarrollo de porosidad del material sólido.

La segunda etapa consiste en obtener carbones activados a partir de los subproductos sólidos obtenidos durante la primera etapa; para tal fin, las muestras de biochar obtenidas fueron sometidas a activación física en atmósfera de CO₂ a una temperatura de 850°C. Adicionalmente, con el objetivo de determinar el efecto del agente gasificante, se realizaron pruebas de activación con vapor de agua en algunas muestras de biochar obtenidas.

Los resultados obtenidos a partir de las estrategias planteadas en estas dos primeras etapas se presentan en el capítulo 3 ***“Estudio de la torrefacción como tratamiento previo a la pirólisis lenta de cuesco de palma para la obtención de biochar y carbón activado de alta área superficial”*** y el capítulo 4 ***“Estudio del efecto de la pirólisis lenta en los parámetros texturales y propiedades del biochar y carbón activado obtenido a partir de cuesco de palma.”***

En la tercera etapa se evaluó el desempeño de los productos obtenidos a diferentes condiciones en la remoción de gases contaminantes tales como el CO₂ y el H₂S con el fin de determinar su mejor uso a partir de sus características físicas, utilizando balanzas termogravimétricas y espectrómetro de masas como equipos de medición volumétrica. Los resultados obtenidos en la ejecución de esta etapa se presentan en el capítulo 5 ***“Efecto de la temperatura de pirólisis en el desempeño del biochar y carbón activado obtenidos a partir de cuesco de palma en la adsorción de CO₂ y H₂S.”***

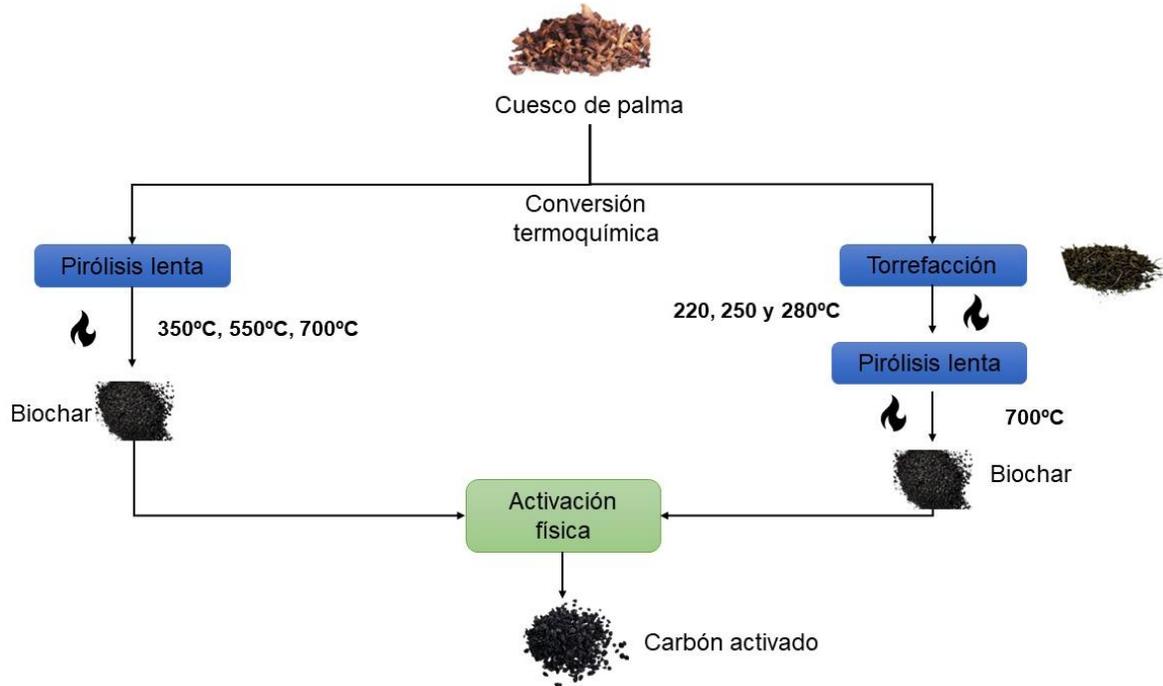
2.1 Materiales y métodos

Se utilizó cuesco de palma africana obtenido de Norte de Santander (Colombia). El material, fue secado en una mufla a 110°C durante 24 horas con el fin de remover la humedad contenida en el material. Después, la biomasa seca fue sometida a molienda, hasta reducir a un tamaño de partícula entre 1 – 2mm.

2.1.1 Estrategia experimental.

En la figura 2 se presenta la estrategia experimental seguida para la obtención de las muestras de biochar y carbón activado estudiadas. La estrategia consiste en obtener biochar a partir de cuesco de palma africana por dos rutas: una ruta de pirólisis directa a diferentes temperaturas, y otra ruta donde se aplica una etapa previa de torrefacción a temperaturas entre 220 – 280°C.

Figura 2-2. Estrategia experimental propuesta para la obtención de biochar y carbón activado a partir de diferentes rutas.



A partir de las muestras de biochar obtenidas, se prepararon carbones activados mediante activación física. A continuación, se describe de manera detallada el procedimiento experimental presentado previamente.

Obtención del biochar

- Con el fin de analizar el efecto de la temperatura de torrefacción previa a la pirólisis, se realizaron experimentos de torrefacción y pirólisis lenta en un horno horizontal de lecho fijo a escala de laboratorio, compuesto por un reactor tubular de cuarzo. Para cada experimento de torrefacción, se cargaron 10 g de cuesco de palma en una cuchara metálica colocada posteriormente en el centro del tubo de cuarzo utilizado como reactor. Previo a la prueba, el interior del tubo de cuarzo fue purgado con un flujo constante de nitrógeno durante 10 minutos, con el objetivo de asegurar la eliminación de aire remanente en el mismo. Finalmente, el horno fue calentado a temperaturas de 220, 250 y 280°C a una tasa de calentamiento de 10°C/min manteniendo un flujo de nitrógeno de 100 mL/min STP. La temperatura deseada

fue sostenida durante 1 hora. Las temperaturas de torrefacción fueron seleccionadas con base a trabajos previos [1] que sugieren que en este rango se presentan cambios significativos durante el proceso. El cuesco de palma virgen y las muestras previamente torrefactadas fueron sometidas a pirólisis lenta en el mismo montaje experimental. Para tal fin, se calentó el horno hasta una temperatura de 700°C con un tasa de calentamiento de 10°C/min. Luego de alcanzar esta temperatura, se mantuvo un tiempo de residencia de 1 hora. Al finalizar el tiempo definido para el proceso, las muestras fueron colocadas en la parte externa del horno dentro del mismo tubo de cuarzo, manteniendo el flujo de nitrógeno hasta enfriarse completamente, con el fin de evitar combustión espontánea de las mismas.

- Para analizar el efecto de la temperatura de pirólisis lenta, se obtuvieron muestras de biochar a diferentes temperaturas en un horno horizontal de lecho fijo; posterior al proceso de purga con flujo de nitrógeno, el horno fue calentado a diferentes temperaturas (350, 550 y 700°C) a una tasa de calentamiento de 10°C/min manteniendo un flujo de nitrógeno de 100 mL/min STP; las temperaturas previamente seleccionada fueron seleccionadas teniendo en cuenta reportes previos [2], [3] que confirman que en este rango de temperaturas la estructura del sólido sufre cambios importantes durante la pirólisis. Las diferentes temperaturas del proceso fueron sostenidas durante 1 hora. Al finalizar el tiempo definido para el proceso, las muestras fueron colocadas en la parte externa del horno dentro del mismo tubo de cuarzo, manteniendo el flujo de nitrógeno hasta enfriarse completamente, con el fin de evitar combustión espontánea de las mismas.

2.1.2 Obtención del carbón activado.

Se obtuvieron carbones activados a partir de las muestras de biochar previamente preparadas mediante las diferentes rutas definidas. El carbón activado se produjo mediante activación física en atmosfera de CO₂ a una temperatura de 850°C. Para esto, se programó el calentamiento del horno a 850°C en atmosfera de N₂, con la muestra ubicada fuera del mismo; luego de alcanzar la temperatura requerida, se realiza el cambio de gas de N₂ a CO₂ y se introduce el biochar durante un tiempo de 6 horas para realizar

el proceso de activación. Al finalizar el proceso, se deja enfriar la muestra en atmósfera de nitrógeno para evitar la combustión espontánea de la misma.

Adicionalmente, con el objetivo de analizar el efecto del tiempo de activación en el desarrollo de área superficial y volumen de poros de los carbones activados, se realizaron pruebas adicionales con variaciones de tiempo entre las 2 y 6 horas.

Nomenclatura de las muestras.

En la tabla 2-1 se presenta la nomenclatura utilizada para identificar las diferentes muestras de biochar obtenidas

Tabla 2-1. Nomenclatura utilizada para las muestras de biochar obtenidas

Nomenclatura	Interpretación
RawPks	Cuesco de palma virgen
T220	Torrefacto obtenido a 220°C
T250	Torrefacto obtenido a 250°C
T280	Torrefacto obtenido a 280°C
Char350	Biochar obtenido de pirólisis a 350°C
Char550	Biochar obtenido de pirolisis a 550°C
Char700	Biochar obtenido de pirólisis a 700°C
T220Char	Biochar obtenido de pirólisis a 700°C a partir del torrefacto a 220°C
T250Char	Biochar obtenido de pirólisis a 700°C a partir del torrefacto a 250°C
T280Char	Biochar obtenido de pirólisis a 700°C a partir del torrefacto a 280°C

Para identificar los carbones activados obtenidos a partir de las muestras descritas previamente, se agregará las siglas “**AC**”

2.1.3 Caracterización de las muestras.

Análisis termogravimétrico

Para conocer el comportamiento térmico de las muestras de cuesco de palma torrefactadas sometidas a pirólisis lenta se llevó a cabo un análisis termogravimétrico. El análisis termogravimétrico (TGA) fue llevado a cabo usando una balanza termogravimétrica Linseis STA PT 1600. Los experimentos fueron llevados a cabo en una atmosfera inerte con un flujo continuo de nitrógeno a una tasa de 50 mL/min y calentadas a una tasa de 10°C/min. Las muestras fueron calentadas en un rango entre la temperatura ambiente (20°C aprox.) y los 700 °C.

Propiedades superficiales

La estructura porosa de las muestras fue caracterizada mediante isothermas de N₂ a 77K e isothermas de CO₂ a 273K en un sistema analizador de área superficial y porosidad (Micromeritics TrisTar II Plus). Previo a las mediciones de adsorción, las muestras fueron desgasificadas a una temperatura de 250°C por un periodo de 24 horas, con el fin de liberar la humedad contenida en los poros. Las isothermas de adsorción de nitrógeno fueron medidas en un rango de presión relativa (p/p_0) entre 0.04 hasta 0.99. El área superficial BET fue calculada a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno, empleando la ecuación de Brunauer – Emmett – Teller (BET), asumiendo un área seccional de 0.162 nm para la molécula de N₂ [4]. El volumen total de poros fue calculado a partir de la cantidad de nitrógeno adsorbida a $p/p_0 = 0.99$, convertida a su volumen líquido. El diámetro medio de poros fue calculado a partir de la relación $4000 \cdot V_t / A_{(bet)}$ donde V_t corresponde al volumen total de poros y $A_{(bet)}$ al área superficial BET. El área superficial y volumen de microporos fueron calculadas a partir del modelo de Dubinin Raduskevich. La distribución de tamaño de poros fue calculada mediante la teoría del funcional de densidad no local (NLDFT).

Grupos funcionales.

La caracterización de la estructura química de las muestras de char fue llevada a cabo usando un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) marca Shimadzu, modelo IRTracer-100. Se prepararon pastillas de KBr con un 2% de muestra diluida; para cada muestra, se tomaron 60 espectros en el rango de numero de muestra; para cada prueba, fueron tomados 60 espectros en el rango de numero de onda entre 4000 – 400 cm⁻¹. Estas pruebas fueron realizadas por triplicado para cada una de las muestras de char. Los resultados fueron presentados en absorbancia, como el promedio de cada una de las pruebas correspondientes a cada muestra de char obtenida.

Morfología de las muestras

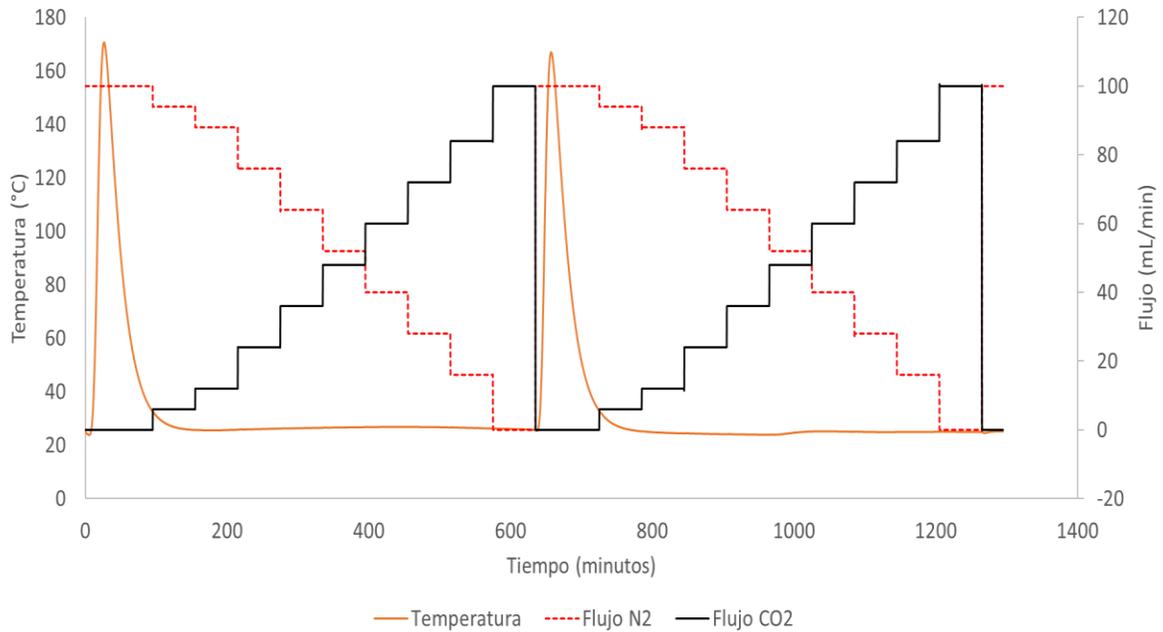
El análisis de los cambios en la morfología de las muestras de biochar y carbón activado obtenidas se realizó mediante la técnica de microscopía FE-SEM. Para tal fin, se utilizó un microscopio FE-SEM Carl Zeiss® Merlin aplicando un voltaje acelerado de 5 kV; Previo al análisis, las muestras fueron impregnadas con un recubrimiento de oro con el fin de garantizar una buena conductividad de los átomos en la superficie.

2.1.4 Evaluación del desempeño en la adsorción de CO₂ y H₂S

Procedimiento de adsorción de CO₂

La capacidad de adsorción de las muestras de biochar y carbón activado obtenidas fue analizada mediante análisis termogravimétrico (TGA) utilizando una termobalanza Netzsch STA 449 Jupiter siguiendo la metodología propuesta por Gil-Laguna et al., [5]. Las pruebas de adsorción fueron realizadas a 298 K (25°C) y presión atmosférica. Para cada prueba, aproximadamente 70 – 80 mg de muestra fueron previamente desgasificados a 150°C durante 1 hora con un flujo de N₂ 100 mL/min STP. Posteriormente, al enfriar el reactor hasta los 25°C, las muestras fueron expuestas a distintas concentraciones de mezclas N₂/CO₂ cuya fracción volumétrica de CO₂ oscilaba en rangos de presiones parciales entre 0.05 – 0.83 (ver Figura 2-3). Se mantuvo un flujo adicional constante de 20 mL/min de N₂ como flujo de purga de la termobalanza para proteger sus componentes, el cual impidió la medición de la adsorción de CO₂ al 100% de concentración.

Figura 2-3. Esquema flujos de CO₂ durante los ciclos de adsorción y desorción en TGA.



Las muestras fueron expuestas a cada concentración de CO₂ durante 1 hora con el objetivo de asegurar el equilibrio entre la fase gas y el sólido. La cantidad adsorbida se determinó a partir de la ganancia de peso comparada al peso de estas antes de la dosificación de CO₂ y fue calculada a partir de la ecuación (1) de la siguiente manera:

$$Q_{adsorbida,conc} = \frac{m_{final,conc} - m_{desg}}{m_{desg}} * 1000 \quad \left[\frac{mg_{CO_2}}{g_{sólido}} \right] \quad (1)$$

Donde:

$Q_{adsorbida,conc}$: Cantidad de CO₂ adsorbida a diferentes presiones parciales en mg_{CO2}/g_{sólido}

$m_{final,conc}$: Masa final del solido a las diferentes concentraciones de CO₂ expuestas

m_{desg} : Masa inicial del sólido (masa del sólido después de la desgasificación)

Procedimiento de adsorción de H₂S.

La adsorción de H₂S se realizó de manera dinámica en un reactor de lecho fijo. Aproximadamente 1 gr de muestra fue colocado dentro de un reactor con diámetro de 10 mm y 110 mm de longitud. Inicialmente, la muestra fue desgasificada a 150°C durante 1 hora con un flujo de 40 mL/min; posteriormente, se introdujo un flujo 13 mL/min de N₂

balanceado con un 5% de H₂S a través de la columna de adsorción. Un flujo de 52 mL/min de Ar fue utilizado como gas inerte de balance durante el ensayo, asegurando así una concentración de 1% de H₂S en la mezcla total de gas. La temperatura durante el proceso de adsorción se mantuvo a 25°C.

La concentración a la salida del lecho de adsorción se midió con un sistema de análisis de gases-masas Hiden Analytical QIC-20. La capacidad de adsorción de H₂S (mg H₂S/g_{char}) se calculó a partir de la ecuación (2), adaptada de [6]:

$$Q = \frac{q_v M_s \times (C_0 t_s - \int_0^{t_s} C(t) dt)}{1000mV_L} \quad (2)$$

Donde Q es la capacidad de adsorción (mg H₂S/ g carbón), q_v es el flujo volumétrico total de la mezcla de gas (L/min), M_s es el peso molecular del H₂S (34 g/mol), C₀ es la concentración de H₂S a la entrada del reactor, t_s es el tiempo de adsorción (min), C(t) es la concentración de H₂S a la salida en cada momento t, m es la masa del adsorbente (g), V_L es el volumen molar del gas (L/mol).

Referencias

- [1] A. D. Granados Morales, "Studies of the Torrefaction of Sugarcane Bagasse and Poplar Wood Study of the Torrefaction of Sugarcane Bagasse and Poplar Wood," 2017.
- [2] H. Yang, B. Huan, Y. Chen, Y. Gao, J. Li, and H. Chen, "Biomass-Based Pyrolytic Polygeneration System for Bamboo Industry Waste: Evolution of the Char Structure and the Pyrolysis Mechanism," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 8, pp. 6430–6439, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00732.
- [3] Q. Jia and A. C. Lua, "Effects of pyrolysis conditions on the physical characteristics of oil-palm-shell activated carbons used in aqueous phase phenol adsorption," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 83, no. 2, pp. 175–179, 2008, doi: 10.1016/j.jaap.2008.08.001.

-
- [4] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J Am Chem Soc*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938, doi: 10.1021/ja01269a023.
- [5] N. Gil-Lalaguna *et al.*, "CO₂ adsorption on pyrolysis char from protein-containing livestock waste: How do proteins affect?," *Science of the Total Environment*, vol. 846, no. July, 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.157395.
- [6] Q. Ma, W. Chen, Z. Jin, L. Chen, Q. Zhou, and X. Jiang, "One-step synthesis of microporous nitrogen-doped biochar for efficient removal of CO₂ and H₂S," *Fuel*, vol. 289, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119932.

3. Estudio de la torrefacción como tratamiento previo a la pirólisis lenta de cuesco de palma para la obtención de biochar y carbón activado de alta área superficial

En este capítulo se presenta el estudio del efecto de la torrefacción como tratamiento previo a la pirólisis lenta de cuesco de palma para la obtención de biochar y carbón activado. Para tal fin, Se obtuvo muestras de biochar mediante la pirólisis lenta a 700°C de cuesco de palma virgen y cuesco de palma torrefactado previamente a diferentes temperaturas (220°C, 250°C y 280°C). Posteriormente, se prepararon carbones activados mediante activación física con CO₂ a partir de las muestras de biochar obtenidas previamente con y sin torrefacción previa. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante análisis próximo y último, análisis termogravimétrico, análisis de propiedades texturales (área superficial específica, volumen de poros y distribución de tamaño de poros) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los resultados experimentales demostraron que la torrefacción permite aumentar el contenido de carbono del sólido y reduce el contenido de hidrógeno y oxígeno previo a la pirólisis. La correlación entre el cambio en el contenido de oxígeno e hidrógeno y los grupos funcionales -OH y C=O observados vía FTIR en el char obtenido revelan que durante la torrefacción ocurren reacciones tanto de deshidratación como de desoxigenación, siendo favorecidas y más rápidas las reacciones de desoxigenación, relacionadas con la continua descomposición de la hemicelulosa y parte de la celulosa con el incremento de la temperatura de torrefacción. La estructura porosa presenta cambios leves en el área superficial específica y volumen de poros con la torrefacción previa, pero se observa una mejora de estos parámetros a medida que se promueve la formación de carbono fijo y la liberación de material volátil en la estructura de biochar, producto de las continuas reacciones de carbonización que se promueven con el aumento en la temperatura del proceso.

3.1 Análisis próximo y último

El efecto de la torrefacción y la pirólisis posterior en la composición elemental (C,H,N,O) del cuesco de palma se presenta en la Tabla 3-1. Los datos indican que el aumento en la temperatura de torrefacción conduce a una elevación del contenido de carbono desde un 48,08% (cuesco virgen) hasta un 64% a los 280°C; por el contrario, el contenido de oxígeno e hidrógeno disminuyen durante el proceso a valores de 30,68% y 4,91% respectivamente, efecto relacionado con el aumento de la liberación de volátiles con alto contenido de oxígeno e hidrógeno y reacciones de deshidratación [1]. La reducción en la fracción de oxígeno puede atribuirse a la degradación de las estructuras poliméricas de casi la totalidad de la hemicelulosa y una pequeña fracción de celulosa, a su vez que la reducción en el contenido de hidrogeno puede asociarse a la liberación de algunos hidrocarburos (CH₄ y CH₆) durante la torrefacción [2].

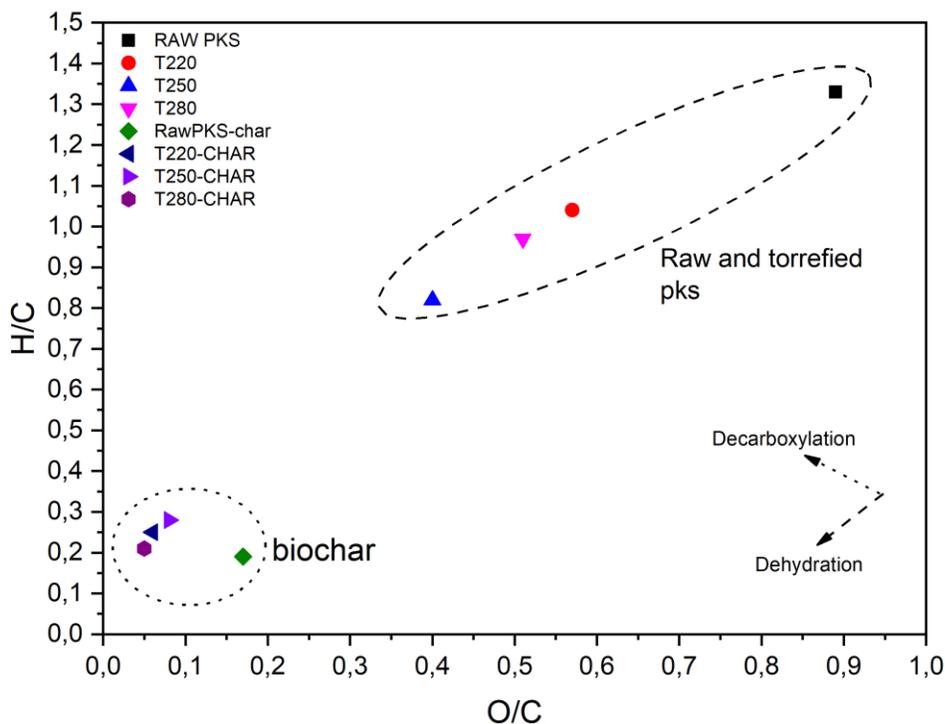
Tabla 3-1. Composición elemental de las muestras precursoras (cuesco virgen y torrefactado) y el biochar obtenido de pirólisis.

Muestra	Análisis último					
	C (wt%)	H (wt%)	N (wt%)	O (wt%)	O/C ratio	H/C ratio
Precursor						
raw pks	48,08	5,36	0,87	43,01	0,89	1,33
T220	57,29	4,98	2,33	32,80	0,57	1,04
T250	64,56	4,45	2,04	25,63	0,40	0,82
T280	60,29	4,91	1,66	30,68	0,51	0,97
Biochar						
RawPks - Char	83,83	1,34	0,56	8,31	0,10	0,19
T220-Char	87,99	1,82	0,85	4,90	0,06	0,25
T250-Char	85,22	2,03	0,90	6,45	0,08	0,28
T280-Char	88,85	1,59	0,83	4,27	0,05	0,21

Los cambios en la composición elemental del biochar obtenido a partir de la pirólisis lenta a 700°C del cuesco de palma virgen y el cuesco de palma torrefactado también fueron analizados. Los datos indican que la torrefacción previa no genera cambios significativos

en la composición elemental del biochar, aumentando en un 5% (83,83% a 88,85%) a torrefacciones más severas y leves disminuciones en el contenido de oxígeno (8,32% a 4,27%) directamente relacionado con la liberación de compuestos oxigenados durante la torrefacción previa; Contrario a esto, la composición de hidrogeno presenta un aumento leve en su contenido, pasando de un 1,34% para la muestra sin torrefactor previamente a un 2,03% para la muestra torrefactada previamente a 250°C. Este comportamiento se puede evidenciar en la Figura 3-1, donde se observa el diagrama de van krevelen de las muestras antes y después de la pirólisis.

Figura 3-1. Diagrama de Van Krevelen de las muestras de cuesco virgen y torrefactadas antes y después de la pirólisis lenta a 700°C



Durante la torrefacción del cuesco de palma se presenta una disminución en los ratios O/C y H/C ligada a la disminución del contenido de hidrógeno y oxígeno. Este comportamiento es más evidente en las muestras de biochar obtenidas posterior a la pirólisis a 700°C, donde se observa una disminución significativa de dichos ratios atómicos, indicando la presencia de más compuestos aromáticos y carbonáceos producto de las

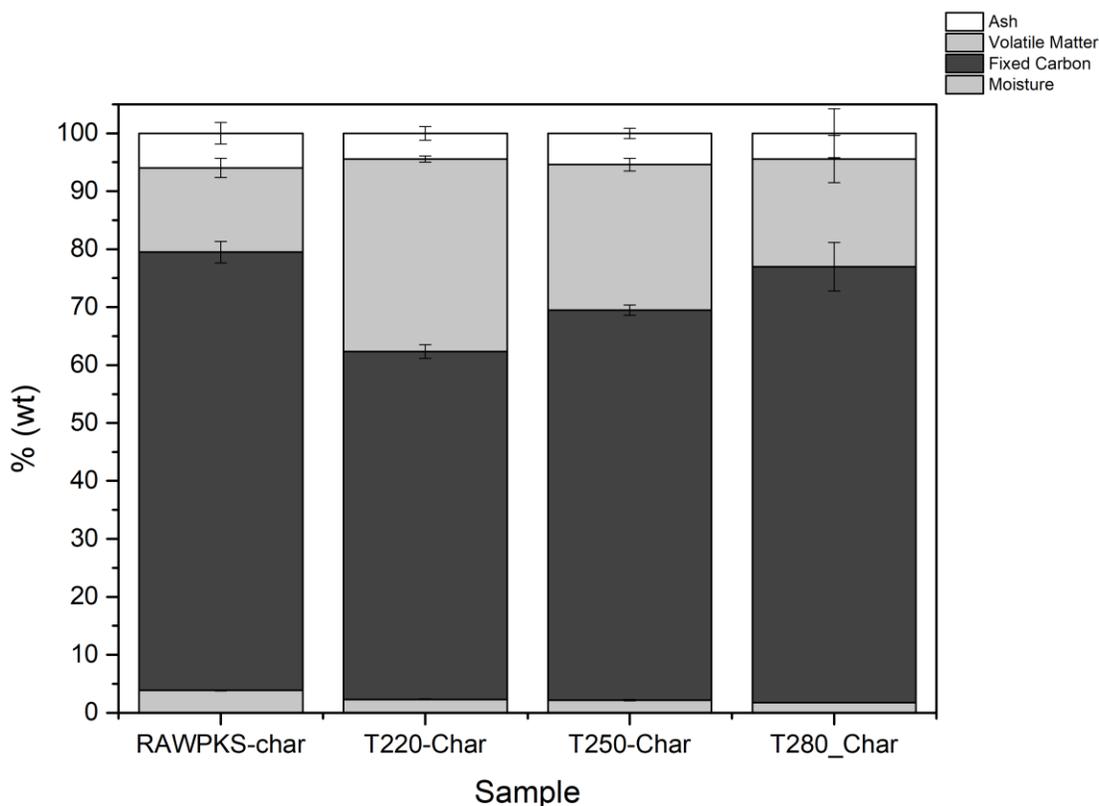
transformaciones térmicas a altas temperaturas [3]. Es posible evidenciar un comportamiento interesante en los ratios atómicos de las muestras de biochar obtenidas; para las muestras previamente torrefactadas se presenta una disminución del ratio O/C (0,10 a 0,05) contrario al aumento del ratio H/C (0,19 a 0,28) a medida que se incrementa la temperatura de torrefacción previa.

Existe una correlación lineal entre los cambios en los ratios atómicos O/C y H/C, presentando una pendiente $\left(\frac{\Delta_{H/C}}{\Delta_{O/C}}\right)$ de 0,99; este valor es un indicativo de que la liberación de compuestos como el CO₂ y CO derivados de reacciones de descarbonilación y descarboxilación sean dominantes y en consecuencia, la liberación de compuestos oxigenados sea más rápida por estas vías que por medio de reacciones puras de deshidratación; este comportamiento, es atribuible a la degradación que sufren la hemicelulosa y la celulosa a estas temperaturas [4]. Por otro lado, a pesar de su alta estabilidad térmica, la fracción de lignina sufre ciertos cambios durante la torrefacción; trabajos previos [5] reportan que, durante la torrefacción de la lignina, es común la liberación de CH₄ y CH₃OH a través de reacciones de desmetoxilación, provocando cierta degradación de compuestos oxigenados e hidrogenados. Como las reacciones de liberación de compuestos oxigenados son más fuertes, el contenido de enlaces C-C y C-H en la estructura de la lignina pueden ser favorecidos.

La evolución en la composición física del biochar con y sin torrefacción previa a la pirólisis se presentan en la Figura 3-2. Generalmente, durante la torrefacción a altas temperaturas se promueve la disminución del contenido de material volátil ligado a un aumento del contenido de carbono fijo y de cenizas, producto de deposiciones térmicas severas derivadas de las reacciones de carbonización [6]. Contrario a esto, los resultados indican que a temperaturas de torrefacción previas menos severas (220-250°C) se presenta una caída del contenido de carbono fijo y, por el contrario, un aumento en el contenido de volátiles a menor temperatura de torrefacción. A temperaturas más severas, el contenido de carbono fijo y material volátil se muestra similar al obtenido en la muestra no pretratada. Durante la torrefacción, es eliminada la totalidad de la hemicelulosa y cierta fracción de la

celulosa a medida que se incremente la temperatura del proceso; durante este proceso, y derivado de la liberación de volátiles, es posible la exposición de algunos compuestos derivados de la celulosa que no han sufrido degradación, los cuales son posteriormente carbonizados a medida que se alcanzan temperaturas de torrefacción más severas (280°C). Esta carbonización de los compuestos de la celulosa, acompañada del inicio de la formación de compuestos aromáticos derivados de la lignina, promueve dicho incremento en el contenido de carbono fijo, a expensas de la reducción del contenido de material volátil.

Figura 3-2. Análisis próximo del biochar obtenido a partir de cuesco de palma virgen y torrefactado.

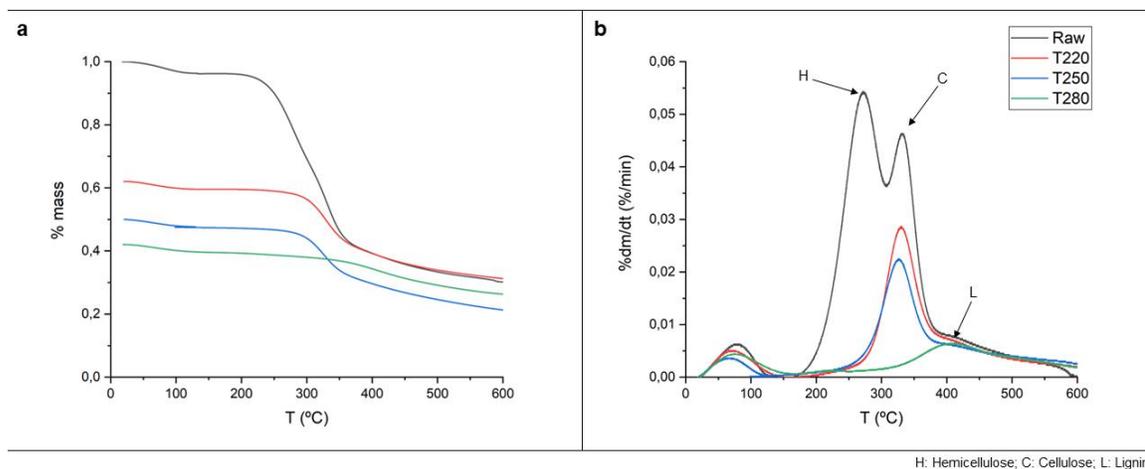


3.2 Análisis termogravimétrico

La estabilidad térmica del cuesco de palma sometido a torrefacción fue medida mediante análisis termogravimétrico (TGA). La muestra muestra las curvas TG y DTG correspondientes al cuesco de palma virgen y torrefactado

sometido a pirólisis lenta a 700°C y una tasa de calentamiento de 10°C/min. Es posible identificar tres zonas claves durante el proceso de calentamiento del cuesco de palma: una región entre los 100-105°C donde se elimina la humedad residual de la muestra y algunos extractivos; Dos picos característicos se presentan en el rango entre 190 – 280°C y 310 – 380°C donde se presenta la mayor pérdida de masa, debido a la liberación de gran parte de los volátiles contenidos en la biomasa, que pueden ser atribuido principalmente a la descomposición de la hemicelulosa y celulosa respectivamente [7]. Cercano a los 400°C se presenta un hombro donde se da una pérdida de masa más lenta, atribuida principalmente a la degradación lenta de la lignina, proceso de carbonización más severos y descomposición de volátiles de alto peso molecular [3]. Figura 3-3a muestra la curva TG obtenida del cuesco de palma virgen y torrefactado sometido a pirólisis lenta. Como resultado, se observa que los cambios de masa durante la pirólisis del biochar torrefactado presenta diferencias significativas comparados con el cuesco sin torrefactar; para el cuesco sometido a torrefacción se observa que la descomposición térmica se retrasa y disminuye comparada con la del cuesco sin torrefactar, esta descomposición se presenta después de la temperatura de torrefacción de cada una de las muestras. Este fenómeno se explica por el progreso de las reacciones de crosslinking que se presentan durante el proceso de pirólisis, que se benefician a mayores temperaturas y tiempos de reacción [8]. Durante este proceso, es posible el aumento de rendimiento sólido a mayor temperatura de torrefacción, debido al enriquecimiento de la lignina en la biomasa atribuido al aumento del contenido de lignina insoluble y algunos metales alcalinos [9]–[11].

Figura 3-3. Resultados del análisis termogravimétrico del cuesco de palma virgen y torrefactado. A) Curva de pérdida de masa (TG) y B) Curva DTG.



En la figura 3-3b es evidente la desaparición del primer pico en la curva DTG para las muestras sometidas a torrefacción previa, lo que confirma que durante la torrefacción la hemicelulosa es el principal compuesto afectado por la degradación térmica; este comportamiento concuerda con estudios previos [12] los cuales reportan que este pico disminuye su intensidad a temperaturas de torrefacción ligeras y desaparece completamente a temperaturas más severas. Conforme a lo esperado, el segundo pico de descomposición se reduce gradualmente a medida que se aumenta la temperatura de torrefacción, como resultado de la degradación parcial de la hemicelulosa que es mayor a altas temperaturas (cercasas a 300°C). El tercer pico, con forma de hombro, se asocia a la poca descomposición de la lignina a estas temperaturas; se puede observar, que, a temperaturas de torrefacción más severas, solo se afecta parcialmente el contenido de lignina, confirmando la degradación completa de la hemicelulosa y celulosa de las muestras.

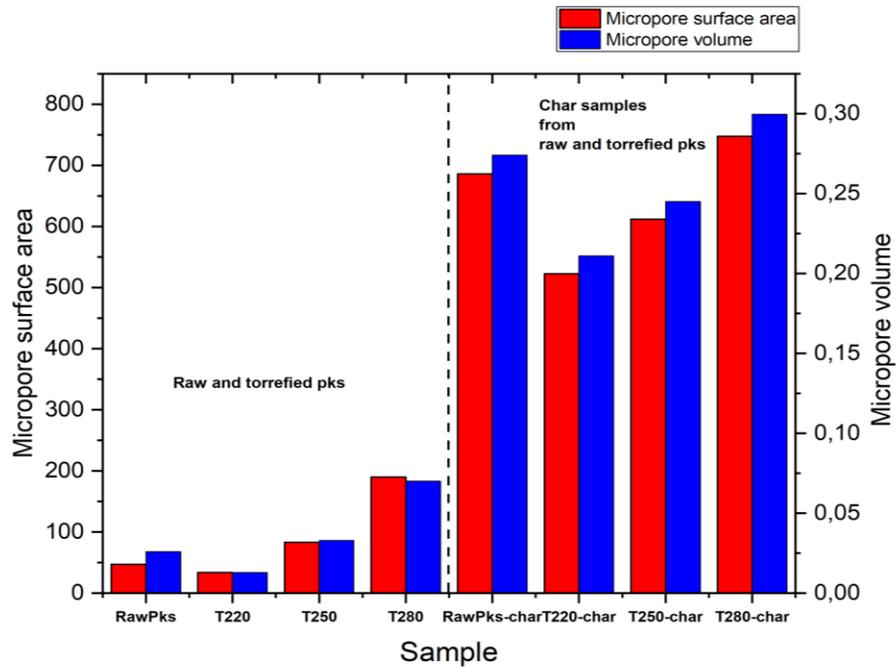
3.3 Análisis de porosidad.

El área superficial específica, volumen de poros y distribución de tamaño de poros son parámetros clave para evaluar la estructura de los materiales porosos. En la figura 3-4 se presenta la evolución del área superficial de microporos y volumen de microporos para las muestras de cuesco de palma virgen y torrefactadas antes y después de la pirólisis lenta a 700°C. a temperaturas de torrefacción moderadas (entre 220-250°C) se observa una disminución en el área superficial de microporos atribuida a los volátiles que empiezan a ser liberados de manera lenta y se funden causando taponamiento de los poros; al aumentar la temperatura a 280°C es considerable el aumento del área superficial de

microporos en la muestra torrefactada como resultado propio del avance de las reacciones de deshidratación y desoxigenación que ocurren a estas temperaturas, así como reacciones primarias de descomposición de parte de la celulosa y la lignina que derivan en interacciones gas-sólido durante la desvolatilización dando como resultado la formación de nuevas estructuras aromáticas fusionadas [13].

Al someter el cuesco de palma virgen y los diferentes torrefactos a pirólisis lenta a 700°C, se observa que en los biochar obtenidos a partir de cuesco torrefactado a temperaturas bajas (hasta 250°C) se presenta una disminución del área superficial y volumen de microporos en las muestras de biochar, mientras que, a temperaturas más severas, se logran valores similares a los obtenidos para el cuesco de palma sin torrefacción previa. Algunos autores [14] indican que a medida que se aumenta la temperatura de torrefacción previa el área superficial y volumen de poros disminuye debido a que al haber una menor cantidad de volátiles contenidos en la estructura del sólido torrefactado, existe una menor liberación de estos durante la pirólisis, por lo tanto, una menor apertura de poros durante el proceso; las reacciones de crosslinking durante la torrefacción, son responsables del cambio en la estructura interna del biochar.

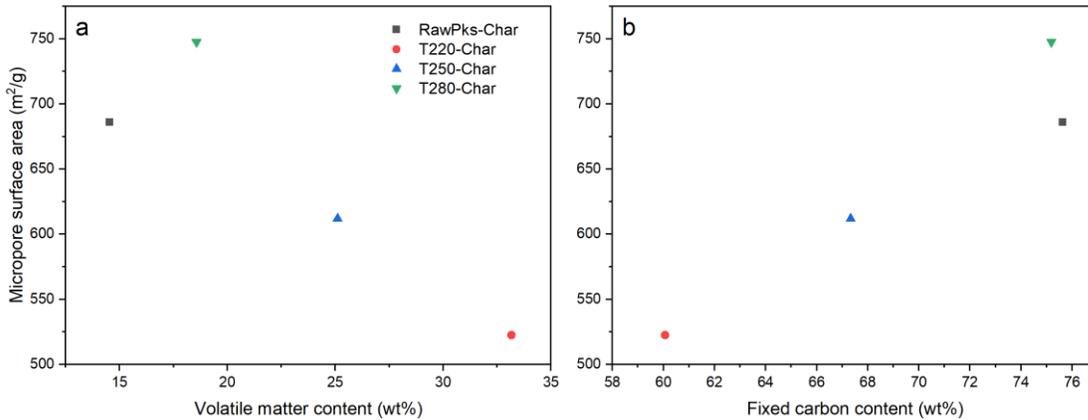
Figura 3-4. Evolución del área superficial de microporos (barras rojas) y volumen de microporos (barras azules) del cuesco de palma virgen y torrefactado antes y después de la pirólisis lenta a 700°C.



Contrario a esto, en la

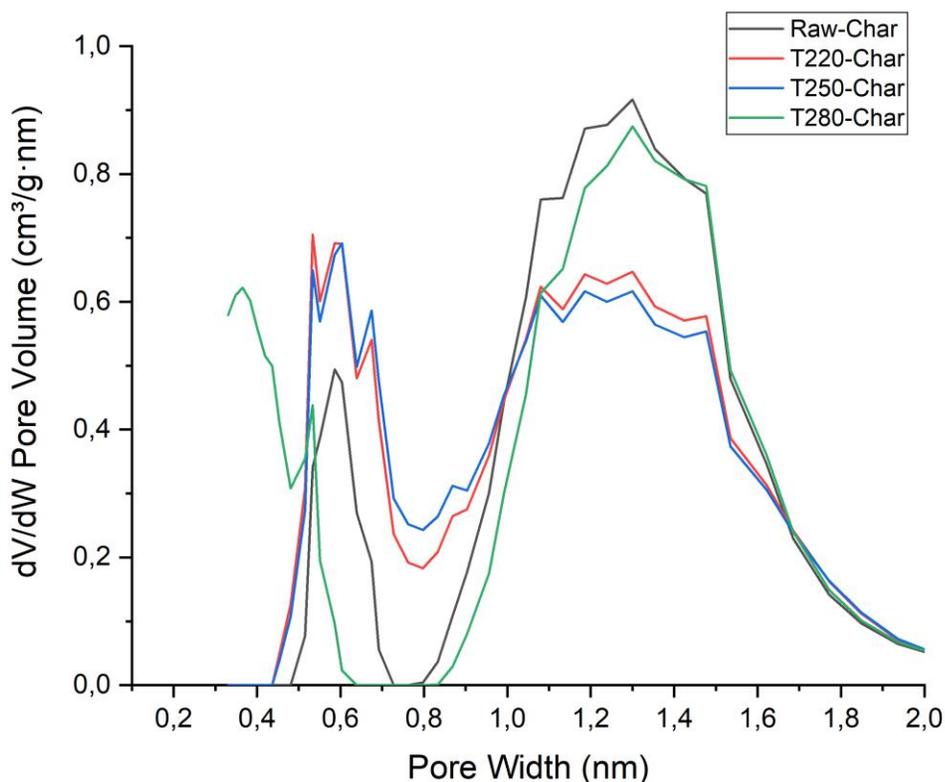
Figura 3-5 se evidencia que a medida que disminuye el contenido de material volátil y aumenta el contenido de carbono fijo en la muestra de biochar, se favorece el desarrollo de área superficial y volumen de microporos. Este comportamiento permite confirmar los cambios sufridos en la desvolatilización del cuesco de palma sometido a torrefacción previa, resultantes en la exposición de compuestos no degradados que retrasan la formación de carbono fijo en la estructura del char.

Figura 3-5. Evolución del área superficial de microporos con el cambio de a) contenido de carbono fijo y b) contenido de material volátil del biochar obtenido.



En la Figura 3-6 se presenta la distribución de tamaño de poros en la zona de 0 – 2 nm (medida con CO₂) para el biochar obtenido del cuesco de palma virgen y el cuesco de palma pretratado. Es posible identificar 2 picos de distribución en cada una de las muestras: el primer pico, que muestra poros menores a 0.8 nm, y el segundo pico que muestra poros entre 1.2 y 1.4 nm, lo que evidencia la marcada microporosidad del material obtenido. Se logra observar que la muestra obtenida del carbonizado torrefactado a 280°C muestra un volumen ampliamente mayor comparada con las muestras torrefactadas a menor temperatura en la zona comprendida entre 1.2 y 1.4 nm, siendo lo contrario en la zona comprendida por poros menores a 0.8 nm; por otro lado, se observa que, para la misma muestra se forman poros más pequeños en el orden de los 0.4 nm (ultra microporos). Este comportamiento permite confirmar que la completa desvolatilización de la estructura del biochar, promueve la liberación de los microporos y, en consecuencia, el aumento del área superficial específica.

Figura 3-6. Distribución de tamaño de poros (zona microporosa medida con CO₂) del biochar obtenido a partir de cuesco de palma virgen y torrefactada.

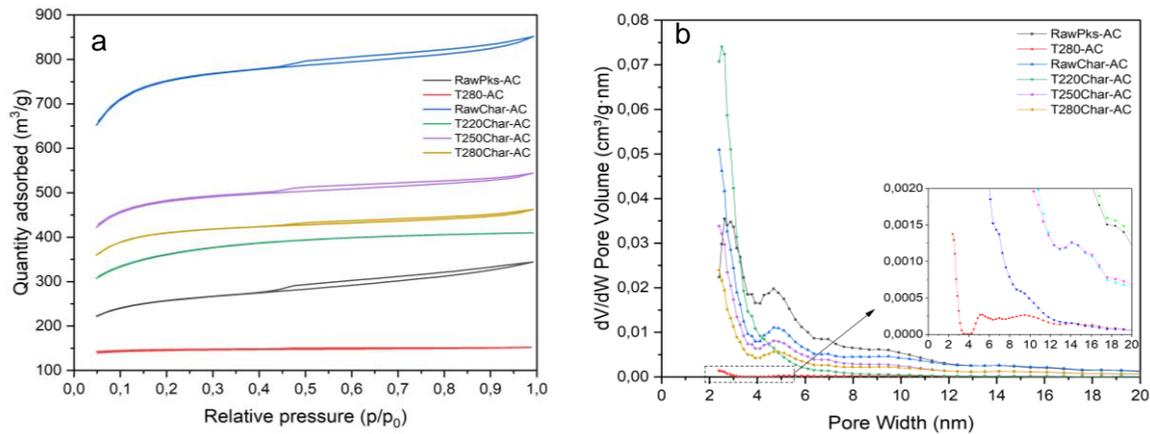


Para la mayoría de las muestras de biochar resultó difícil caracterizar con adsorción de N_2 , debido a que los tiempos de equilibrio se tornaron excesivamente altos (>24 horas). Suliman et al. [15] tuvieron resultados similares durante la obtención de biochar a partir de diferentes residuos de madera. Estos hallazgos indicaron que gran parte de los microporos presentes en el char eran <1 nm, presentando restricciones a la molécula del nitrógeno para acceder y adherirse a los microporos.

Las propiedades texturales del carbón activado obtenido a partir del biochar previamente analizado fueron evaluadas mediante isothermas adsorción de N_2 a 77K y CO_2 a 273K. En la Figura 3-7a se observan las isothermas de adsorción de los carbones activados obtenidos. El carbón activado obtenido a partir del char torrefactado a 220°C, exhibe una isoterma tipo I, típica de los materiales puramente microporosos; por otro lado, las demás muestras, presentan una mezcla de isothermas tipo I y tipo IV, propia de materiales con

presencia de microporos y mesoporos, con una histéresis propia de procesos de condensación durante la desorción del gas en el análisis.

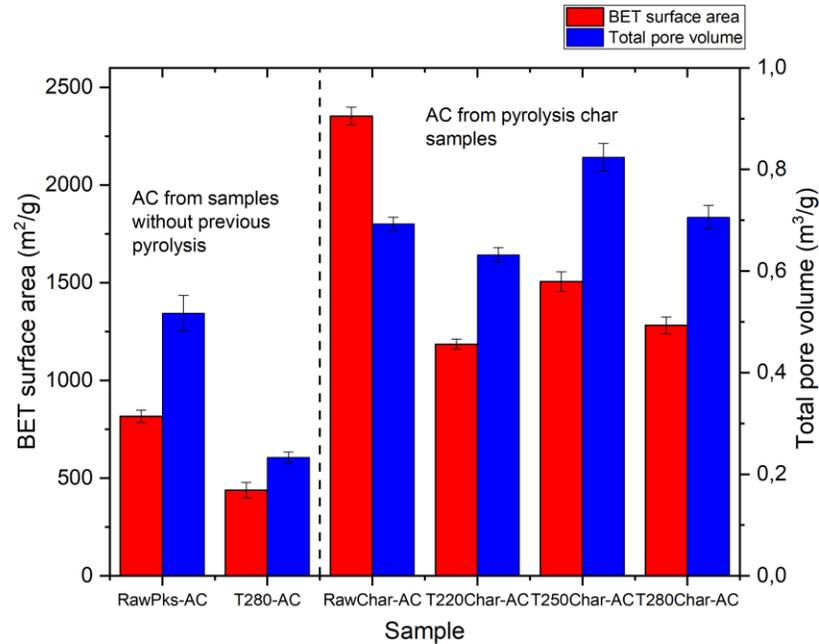
Figura 3-7. A) Isotermas de adsorción del carbón activado obtenido a partir de biochar de cuesco de palma virgen y torrefactado. B) Distribución de tamaño de poros de los carbones activados obtenidos.



Como se observa en la Figura 3-7b, la distribución de tamaño de poros de los carbones activados obtenidos presenta ciertos cambios con la temperatura de torrefacción previa; tal como se confirma en las isotermas de adsorción, el carbón activado obtenido a partir del char torrefactado a 220°C presenta una curva de distribución con tendencia a los poros más pequeños, mientras que las otras curvas, presentan picos entre los 4 – 5 nm, lo que confirma la presencia de mesoporos en estos materiales. Por otro lado, se observa que, Contrario a lo obtenido en las muestras de char, se observa un incremento del área superficial con el aumento de temperatura de torrefacción hasta los 250°C, decreciendo este a temperaturas mayores (ver Figura 3-8).

Se ha reportado que, durante la torrefacción, se forman líquidos intermedios de lignina que funcionan como aglomerantes de las partículas sólidas, lo que puede explicar la disminución de área superficial durante una torrefacción más severa [10]. Varios autores [16], [17] sugieren que la torrefacción como pretratamiento reduce la reactividad durante la gasificación, debido a la degradación, policondensación y carbonización de gran parte de la hemicelulosa y fracciones de la lignina durante la torrefacción, a su vez, por la alteración física que sufre el sólido durante la torrefacción.

Figura 3-8. Evolución del área Superficial BET (barras rojas) y el volumen total de poros (barras azules) del carbón activado obtenido a partir de biochar de cuesco de palma virgen y torrefactado.

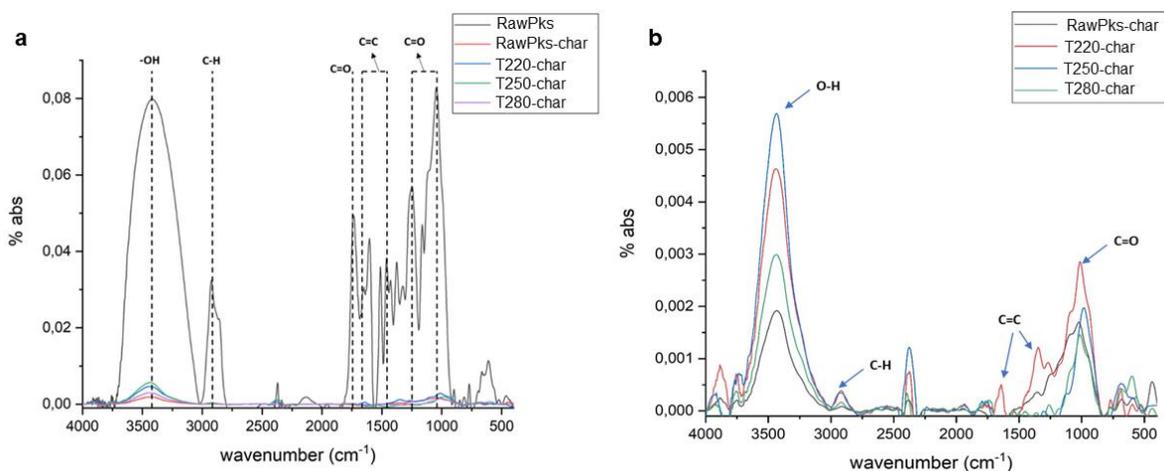


A partir de los resultados anteriores, es interesante observar el efecto que presenta la pirólisis lenta en el desarrollo de la estructura porosa de las muestras de biochar y carbones activado obtenidas. A partir de la activación directa (sin pirólisis previa) del cuesco de palma virgen (RawPks) y una de las muestras torrefactadas (T280) se observa de manera general una disminución significativa del área superficial específica, confirmando que los procesos de desvolatilización y recomposición estructural provocados por la pirólisis lenta son fundamentales en el desarrollo de una estructura porosa definida. Es posible resaltar una notoria disminución en el área superficial del carbón activado obtenido a partir de la muestra T280 si la comparamos con la muestra RawPks, comportamiento es similar al de los carbones activados a partir de los biochar de pirólisis, donde se observa que una posible reducción en la reactividad del agente gasificante en el sólido producto de la torrefacción promueve una apertura más lenta de los poros durante el proceso de activación.

3.4 Espectroscopía FTIR.

Con el fin de determinar la influencia de la torrefacción previa en la estructura química superficial del biochar obtenido a partir de cuesco de palma, se llevó a cabo el análisis mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). En la Figura 3-9a se presenta el espectro FTIR correspondiente al cuesco de palma virgen y el biochar obtenido a partir de pirólisis de las distintas muestras. las bandas más notables se ubican en el rango de número de onda de $3700-3000\text{ cm}^{-1}$, que puede ser relacionada a las vibraciones tipo stretching de los grupos O-H [18]. El pico presente entre los $3000-2700\text{ cm}^{-1}$ corresponde a las vibraciones tipo stretching de grupos C-H, compuestos principalmente por compuestos alifáticos -CH₂ y alcanos -CH₃ [19]. El pico presente en la banda 1700 cm^{-1} se relaciona a las vibraciones tipo stretching de los grupos C=O carboxílicos y carbonilos; por otro lado, el pico ubicado entre los $1690-1450\text{ cm}^{-1}$ puede atribuirse a las vibraciones de los grupos C=C, siendo principalmente compuestos aromáticos de anillos de benceno [20]. Los picos presentes entre los $1250-1000\text{ cm}^{-1}$ son causados por las vibraciones de grupos C=O, compuestos principalmente por fenoles [19].

Figura 3-9. Espectros FTIR de las muestras a) cuesco de palma virgen y b) biochar obtenido a partir de la pirólisis del cuesco de palma virgen y torrefactado.

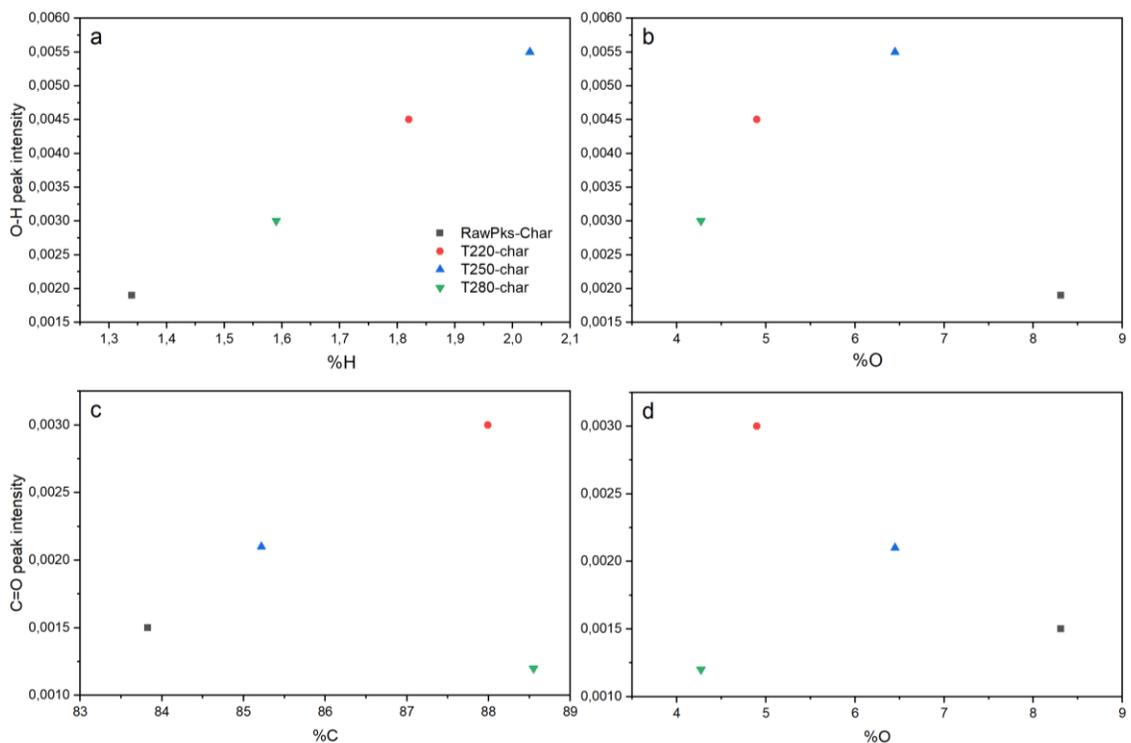


Al someter las muestras a pirólisis (ver Figura 3-9b), se observa que gran parte de las bandas presentes desaparecen, prevaleciendo los grupos -OH, fenólicos y en menor intensidad algunos compuestos alifáticos y aromáticos. En la biomasa original, la mayor

parte de los grupos funcionales presentes están ligados de manera débil a los 3 componentes principales (celulosa, hemicelulosa y lignina), por tal razón, al ser sometidos al proceso térmico, suelen ser eliminados junto con estos compuestos, en especial la celulosa y hemicelulosa que sufren la mayor degradación durante la pirólisis.

Es interesante notar el aumento de la intensidad de la banda correspondiente a los grupos -OH a medida que aumenta la temperatura de torrefacción, tendencia contraria a lo reportado por varios autores en la literatura [21], [22] quienes confirman, que a medida que se aumenta la severidad de la torrefacción, principalmente grupos carboxílicos asociados a la hemicelulosa se degradan provocando una disminución de dicha banda. Reportes previos [4], [23] indican que, durante la degradación de la hemicelulosa durante la torrefacción, las reacciones de desoxigenación son más rápidas y prevalecen sobre las reacciones de deshidratación, lo cual puede ser confirmado con los resultados obtenidos en el análisis elemental (ver Figura 3-10) donde se observa una correlación directa de la presencia de los grupos -OH con el aumento del contenido de hidrógeno y la disminución del contenido de oxígeno en el char respectivamente.

Figura 3-10. Relación entre a) cambio en la composición de hidrógeno con intensidad del pico -OH y b) cambio en la composición de oxígeno con la intensidad del pico -OH



Con base en la Figura 3-10, se puede concluir que el incremento de los grupos -OH y las disminución del contenido de oxígeno en el torrefacto obtenido a 280°C, se debe principalmente a la liberación de compuestos oxigenado vía formación de CO y CO₂.

3.5 CONCLUSIONES PARCIALES

El impacto de la torrefacción previa en las características del biochar obtenido a partir de pirólisis lenta fueron estudiados. A su vez, se analizó el efecto de la torrefacción como pretratamiento en el desarrollo de estructura porosa de carbones activados preparados a partir de las muestras de biochar obtenidas. El incremento de la temperatura de torrefacción previo a la pirólisis, permite un aumento en el contenido de carbono del cuesco torrefactado, una disminución en el contenido de oxígeno e hidrógeno. Este comportamiento se refleja en la disminución del ratio O/C y H/C, confirmando la ocurrencia de reacciones de deshidratación y desoxigenación derivadas de la liberación de algunos hidrocarburos ligeros y compuestos oxigenados ligados a la hemicelulosa. Posterior a la pirólisis, un leve aumento en el contenido de hidrógeno del biochar es evidente, contrario a la continua disminución en el contenido del oxígeno presente en el sólido, lo que confirma que las reacciones de desoxigenación que ocurren durante la torrefacción son más efectivas que las de deshidratación durante el proceso. El comportamiento térmico del cuesco de palma virgen y torrefactado durante la pirólisis también fue estudiado mediante análisis termogravimétrico. A medida que se incrementa la temperatura de torrefacción previo a la pirólisis, se logra una disminución en la pérdida de masa durante el proceso, atribuido al aumento de estructuras carbonosas y la descomposición de la hemicelulosa y parte de la celulosa durante la torrefacción, lo que conlleva a una menor desvolatilización durante la pirólisis, por lo tanto, rendimientos mayores. En la estructura porosa se observa que la torrefacción previa no promueve un aumento significativo en el área superficial y volumen de microporos del biochar, pero si afecta el desarrollo de estas en función de los cambios en la composición física del biochar. Se pudo revelar la relación directa entre el aumento del área superficial y volumen de microporos y los cambios en el contenido de carbono fijo y material volátil, evidenciando que a mayor cantidad de carbono fijo y menor contenido de material volátil es posible generar poros con mayor superficie y tamaño como resultado de la desvolatilización completa del sólido. A su vez, una posible reducción en la reactividad del biochar producto de la torrefacción previa, resulta en un menor aumento del

área superficial específica de los carbones activados obtenidos a partir de cuesco torrefactado a comparación del obtenido a partir de cuesco de palma virgen. En análisis de los grupos funcionales presentes en la superficie del biochar analizados vía FTIR, revelan que la torrefacción tiene impactos en la presencia de ciertos grupos, específicamente el aumento en la presencia de grupos -OH y una leve disminución en grupos C=O; estos cambios están directamente relacionados con los cambios en la composición elemental (contenido de oxígeno e hidrógeno) del biochar, confirmando la prevalencia de las reacciones de desoxigenación sobre la de deshidratación durante la torrefacción de cuesco de palma, comunes en materiales con alto contenido de lignina que se manifiestan mediante la liberación de CO₂ durante la pirólisis.

REFERENCIAS

- [1] A. D. Granados Morales, “Studies of the Torrefaction of Sugarcane Bagasse and Poplar Wood Study of the Torrefaction of Sugarcane Bagasse and Poplar Wood,” 2017.
- [2] A. Mukherjee, J. A. Okolie, C. Niu, and A. K. Dalai, “Experimental and Modeling Studies of Torrefaction of Spent Coffee Grounds and Coffee Husk: Effects on Surface Chemistry and Carbon Dioxide Capture Performance,” *ACS Omega*, vol. 7, no. 1, pp. 638–653, Jan. 2022, doi: 10.1021/acsomega.1c05270.
- [3] Z. Ma *et al.*, “Evolution of the chemical composition, functional group, pore structure and crystallographic structure of bio-char from palm kernel shell pyrolysis under different temperatures,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 127, pp. 350–359, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.07.015.
- [4] D. Chen, A. Gao, K. Cen, J. Zhang, X. Cao, and Z. Ma, “Investigation of biomass torrefaction based on three major components: Hemicellulose, cellulose, and lignin,” *Energy Convers Manag*, vol. 169, no. April, pp. 228–237, 2018, doi: 10.1016/j.enconman.2018.05.063.

- [5] G. Dai, Q. Zou, S. Wang, Y. Zhao, L. Zhu, and Q. Huang, "Effect of Torrefaction on the Structure and Pyrolysis Behavior of Lignin," *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 4, pp. 4160–4166, Apr. 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b03038.
- [6] R. Li *et al.*, "Regulation of the elemental distribution in biomass by the torrefaction pretreatment using different atmospheres and its influence on the subsequent pyrolysis behaviors," *Fuel Processing Technology*, vol. 222, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.fuproc.2021.106983.
- [7] Z. Ma, D. Chen, J. Gu, B. Bao, and Q. Zhang, "Determination of pyrolysis characteristics and kinetics of palm kernel shell using TGA–FTIR and model-free integral methods," *Energy Convers Manag*, vol. 89, pp. 251–259, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.074>.
- [8] J. Wannapeera, B. Fungtammasan, and N. Worasuwanarak, "Effects of temperature and holding time during torrefaction on the pyrolysis behaviors of woody biomass," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 92, no. 1, pp. 99–105, 2011, doi: 10.1016/j.jaap.2011.04.010.
- [9] L. Cao *et al.*, "Thermogravimetric characteristics and kinetics analysis of oil cake and torrefied biomass blends," *Fuel*, vol. 175, pp. 129–136, 2016, doi: 10.1016/j.fuel.2016.01.089.
- [10] M. R. Pelaez-Samaniego, V. Yadama, M. Garcia-Perez, E. Lowell, and A. G. McDonald, "Effect of temperature during wood torrefaction on the formation of lignin liquid intermediates," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 109, pp. 222–233, 2014, doi: 10.1016/j.jaap.2014.06.008.
- [11] A. Zheng *et al.*, "Comparison of the effect of wet and dry torrefaction on chemical structure and pyrolysis behavior of corncobs," *Bioresour Technol*, vol. 176, pp. 15–22, 2015, doi: 10.1016/j.biortech.2014.10.157.
- [12] F. Barontini, E. Biagini, and L. Tognotti, "Influence of Torrefaction on Biomass Devolatilization," *ACS Omega*, vol. 6, no. 31, pp. 20264–20278, Aug. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c02141.

- [13] H. Yang, B. Huan, Y. Chen, Y. Gao, J. Li, and H. Chen, "Biomass-Based Pyrolytic Polygeneration System for Bamboo Industry Waste: Evolution of the Char Structure and the Pyrolysis Mechanism," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 8, pp. 6430–6439, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00732.
- [14] S. Zhang, B. Hu, L. Zhang, and Y. Xiong, "Effects of torrefaction on yield and quality of pyrolysis char and its application on preparation of activated carbon," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 119, pp. 217–223, 2016, doi: 10.1016/j.jaap.2016.03.002.
- [15] W. Suliman, J. B. Harsh, N. I. Abu-Lail, A. M. Fortuna, I. Dallmeyer, and M. Garcia-Perez, "Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties," *Biomass Bioenergy*, vol. 84, pp. 37–48, 2016, doi: 10.1016/j.biombioe.2015.11.010.
- [16] Q. He, Q. Guo, L. Ding, J. Wei, and G. Yu, "CO₂ gasification of char from raw and torrefied biomass: Reactivity, kinetics and mechanism analysis," *Bioresour Technol*, vol. 293, no. August, 2019, doi: 10.1016/j.biortech.2019.122087.
- [17] L. Li *et al.*, "Uncovering Structure-Reactivity Relationships in Pyrolysis and Gasification of Biomass with Varying Severity of Torrefaction," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 6, no. 5, pp. 6008–6017, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b04649.
- [18] C. Bouchelta, M. S. Medjram, M. Zoubida, F. A. Chekkat, N. Ramdane, and J. P. Bellat, "Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 94, pp. 215–222, 2012, doi: 10.1016/j.jaap.2011.12.014.
- [19] Z. Ma *et al.*, "Evolution of the chemical composition , functional group , pore structure and crystallographic structure of bio-char from palm kernel shell pyrolysis under different temperatures," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 127, no. 38, pp. 350–359, 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.07.015.
- [20] Z. Ma, Q. Sun, J. Ye, Q. Yao, and C. Zhao, "Study on the thermal degradation behaviors and kinetics of alkali lignin for production of phenolic-rich bio-oil using TGA–FTIR and Py–GC/MS," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 117, pp. 116–124, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.12.007>.

- [21] S. Kanwal, N. Chaudhry, S. Munir, and H. Sana, "Effect of torrefaction conditions on the physicochemical characterization of agricultural waste (sugarcane bagasse)," *Waste Management*, vol. 88, pp. 280–290, 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.03.053.
- [22] L. Shang *et al.*, "Changes of chemical and mechanical behavior of torrefied wheat straw," *Biomass Bioenergy*, vol. 40, pp. 63–70, 2012, doi: 10.1016/j.biombioe.2012.01.049.
- [23] G. Dai, Q. Zou, S. Wang, Y. Zhao, L. Zhu, and Q. Huang, "Effect of Torrefaction on the Structure and Pyrolysis Behavior of Lignin," *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 4, pp. 4160–4166, Apr. 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b03038.

4. Estudio del efecto de la pirólisis lenta en los parámetros texturales y propiedades del biochar y carbón activado obtenido a partir de cuesco de palma.

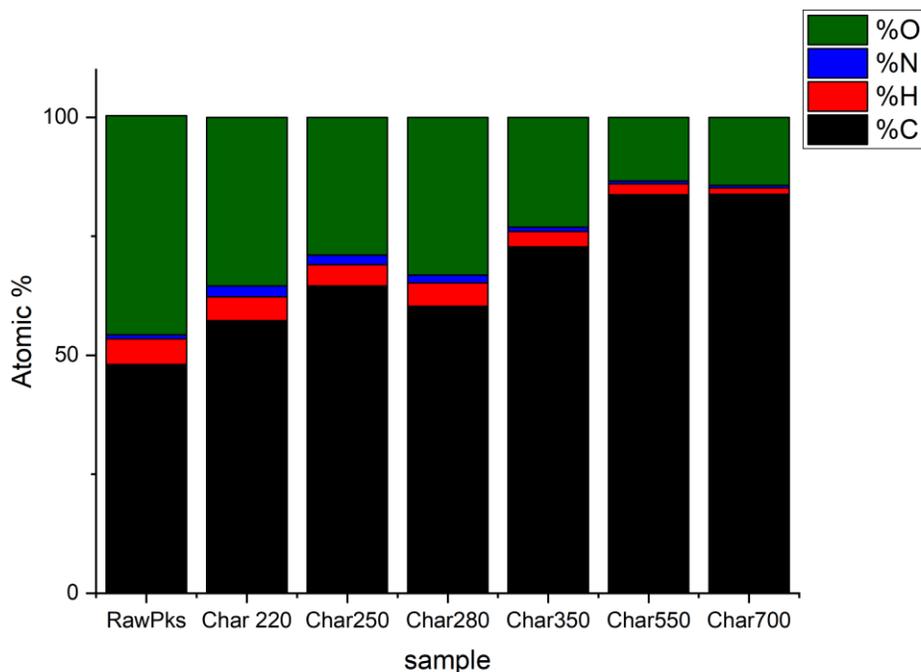
En este capítulo se investigó el efecto de la temperatura de pirólisis (220°C – 700°C) en las propiedades físicas y texturales del biochar obtenido, así como la influencia de la atmósfera de activación (CO₂ y vapor) y el tiempo de activación (2, 4 y 6 horas) de carbones activados obtenidos a una temperatura de 850°C. Los resultados obtenidos demuestran que a temperaturas de pirólisis altas (700°C) es posible obtener biochar con altas áreas superficiales y volúmenes de microporos (685 m²/g y 0.274 m³/g) permitiendo obtener a partir de estos carbones activados con áreas superficiales y volúmenes de poros (2653 m²/g y 1.291 m³/g) comparados con los obtenidos a partir del cuesco de palma activado sin pirólisis previa (815 m²/g y 0.52 m³/g). Se demostró además que el dióxido de carbono es más favorable para la preparación de carbones activados microporosos y con altas áreas superficiales gracias a su alta estabilidad térmica y su interacción con el poro de manera longitudinal, a comparación del vapor que es más reactivo lo cual provoca un colapso y ensanchamiento de los poros existentes en el biochar. Por último, los resultados obtenidos mediante FTIR demostraron que gran parte de los grupos funcionales presentes en la estructura original de la biomasa se pierden a temperaturas superiores a los 550°C; a su vez, los carbones activados obtenidos demostraron tener mayor presencia de grupos O-H a comparación del biochar obtenido, sugiriendo la creación de sitios activos que favorecen la adsorción de agua y humedad.

4.1.1 Análisis elemental

El cambio en la composición elemental de las muestras de biochar obtenidas mediante pirólisis lenta del cuesco de palma se presentan en la Figura 4-1. La materia prima está

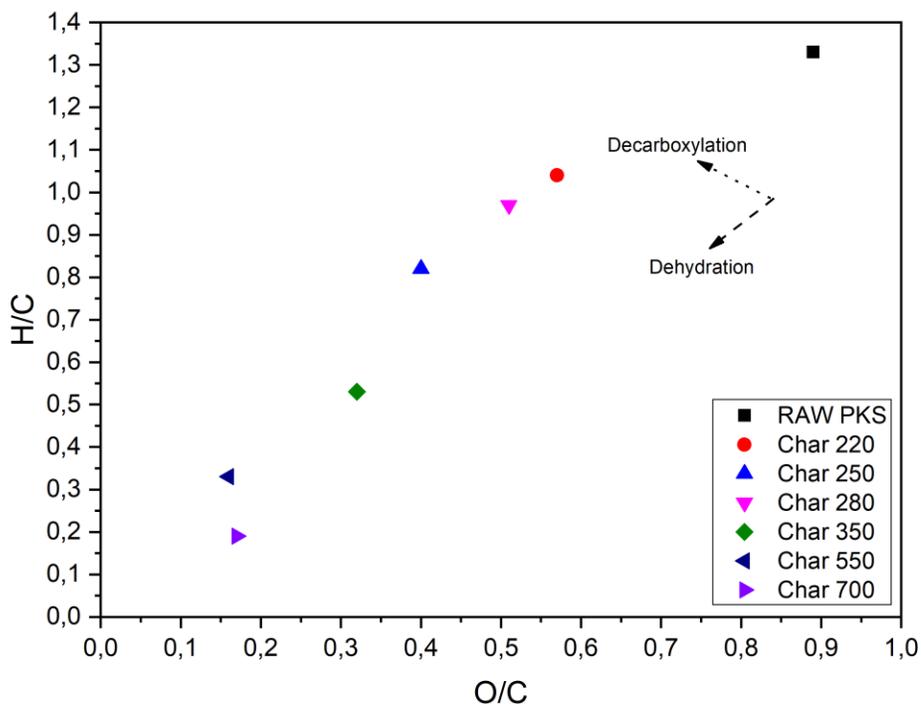
compuesta de manera inicial por un 48,08% de C, 43,01% O, 5,36% H y 0,87% N, siendo indetectable el contenido de azufre de esta. La presencia de azufre en materiales lignocelulósicos puede resultar en la generación de compuestos tóxicos durante la pirólisis tales como sulfuros (SO_x) peligrosos para el medio ambiente ya que pueden derivar en la generación de gases de efecto invernadero y lluvias ácidas, entre otros [1]. Por tal motivo, el bajo contenido de azufre del cuesco de palma hace de esta una materia prima promisoriosa y ambientalmente amigable para la producción de materiales carbonosos mediante pirólisis. Los datos indican un aumento gradual del contenido de carbono en el biochar del 57,29% al 83,83% a medida que se aumenta la temperatura del proceso desde los 220°C hasta los 700°C, debido al alto grado de carbonización como consecuencia de procesos de aromatización presentes; así mismo, se presenta una disminución gradual del contenido de oxígeno (43,01% a 8,31%) y el contenido de hidrógeno (5,36% a 1,34%) como consecuencia de los procesos de desvolatilización presentes a altas temperaturas y el rompimiento de enlaces débiles presentes en la estructura del sólido [2]. El contenido de Nitrógeno presenta un leve aumento hasta los 280°C (rango típico de la torrefacción) de 0,87% a 2,04% aproximadamente. Reportes previos [3] indican que este comportamiento obedece a la incorporación del Nitrógeno en estructuras más complejas y resistentes al calentamiento que no son capaces de desvolatilizarse fácilmente con el aumento de la temperatura de pirólisis. Por su parte, el contenido de cenizas aumenta de manera leve en todas las muestras de biochar a medida que se aumenta la temperatura, como resultado de la presencia de componentes inorgánicos (carbonatos, silicatos, sulfatos, fosfatos) y nutrientes (Na, Mg, K, Ca) que no se desvolatilizan durante la pirólisis y, en consecuencia, permanecen en la estructura del biochar [3].

Figura 4-1. Evolución de la composición elemental del biochar obtenido a partir de pirólisis lenta de cuesco de palma.



La Figura 4-2 muestra la evolución de los ratios O/C y H/C graficados en el diagrama de Van krevelen para las muestras de biochar obtenidas. Se observa una disminución en el ratio O/C (0,95 a 0,17) y H/C (1,33 a 0,19) a medida que aumenta la temperatura de pirólisis lenta, confirmando la pérdida de compuestos oxigenados e hidrogenados durante el proceso. Esto radica en un aumento gradual en la aromaticidad de las muestras de biochar obtenidas, y a su vez en un favorecimiento de las reacciones de deshidratación (pérdida de H y O en forma de H_2O), descarboxilación (pérdida de compuestos oxigenados en forma de CO y CO_2) y desmetilación (pérdida de H en forma de CH_3) [4].

Figura 4-2. Diagrama de Van Krevelen del proceso de pirólisis.



4.1.2 Análisis de porosidad del biochar y carbón activado

El área superficial específica (S_{BET}), volumen de poros y distribución de tamaño de poros son parámetros claves para evaluar la estructura porosa del biochar y el carbón activado; para tal fin, se realizaron ensayos de adsorción de N_2 y CO_2 en las diferentes muestras obtenidas. En la Figura 4-3a se presenta la evolución del área superficial de microporos y el volumen de microporos (medidos con CO_2) respectivamente, para las muestras de biochar obtenidas en el rango de temperaturas entre 220 – 700°C. Para las muestras de biochar, no fue posible realizar la caracterización mediante adsorción de N_2 debido a los tiempos de equilibrio demasiado prolongados que se requerían para iniciar las mediciones; esto es típico de muestras que exhiben una alta microporosidad y cuentan con microporos menores a 1 nm [4].

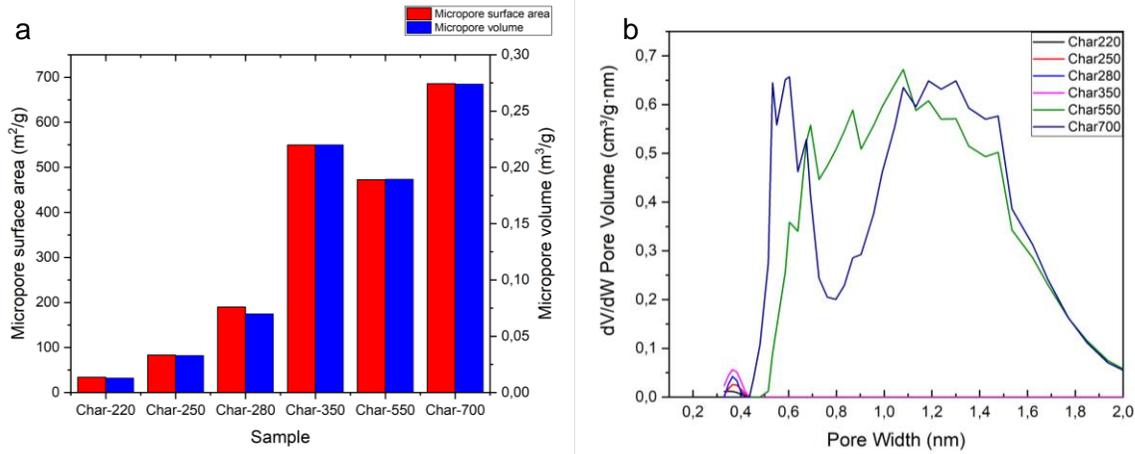
La evolución de las características texturales se puede describir en varias etapas: una primera etapa (220-280 °C) en la cual ocurre típicamente la torrefacción, se observa que

el área microporosa aumenta lentamente hasta los 250°C, esto debido a que los volátiles del cuesco de palma empiezan a ser liberados lo que conlleva a la producción de nuevas estructuras porosas. En una segunda etapa, al aumentar la temperatura de pirólisis a 350°C, ocurre un aumento considerable del área y volumen de microporos respectivamente relacionado a diversas reacciones de deshidratación, despolimerización, división de glicósidos, descarboxilación y de-ramificación de estructuras propias de la celulosa y la hemicelulosa se llevan a cabo; así mismo, por la continua degradación de la celulosa junto con la lignina en menor proporción, y las interacciones gas-sólido presentes durante la desvolatilización, se promueve la formación de más estructuras aromáticas fusionadas unidas con uno o dos anillos aromáticos, cuyas conexiones contienen grupos funcionales metilo, metileno y oxigenados [5][6].

A los 550°C, se observa una disminución del área superficial y volumen de microporos respectivamente; esto puede atribuirse a reacciones de sinterización y reblandecimiento de los volátiles de alto peso molecular, resultando en un bloqueo de los poros debido a la despolimerización de los volátiles fundidos [7]; A estas temperaturas, se presentan algunas divisiones en los grupos funcionales tipo metilo, metileno, y oxigenados, lo que resulta en una mayor oportunidad de entrar en contacto con los anillos aromáticos fusionados a temperaturas más bajas, pasando de tener estructuras aromáticas de uno o dos anillos a estructuras aromáticas de entre tres a cinco anillos, siendo a su vez estas estructuras más ordenadas [6].

Al aumentar la temperatura a 700°C, el char alcanza el máximo valor de área superficial y volumen de microporos respectivamente (685,88 m²/g y 0.274 m³/g) gracias a la liberación de los volátiles de alto peso molecular por las altas temperaturas, así como la destrucción de ciertos grupos alifáticos tipo alquilo y grupos éter. Por otro lado, la exposición de más grupos de anillos aromáticos ligados a la lignina a estas temperaturas, promueven un aumento considerable del área superficial específica [8] .

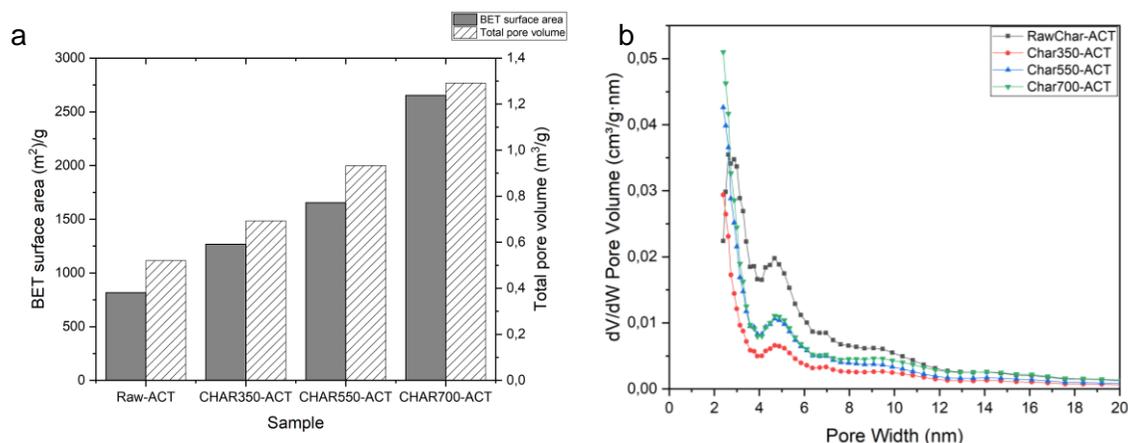
Figura 4-3. a) Cambios en el área superficial y volumen de microporos del biochar obtenido respecto al aumento de la temperatura de pirólisis lenta. b) distribución de tamaño de poros de las muestras de biochar obtenidas a través de pirólisis lenta.



Posteriormente, se obtuvieron carbones activados a partir de las muestras de biochar previamente obtenidas. Con el fin de evaluar el efecto de la temperatura de pirólisis lenta en las características finales de los carbones activados obtenidos, se seleccionaron las muestras con mejores propiedades texturales durante la pirólisis lenta (Char350, Char550 y Char700); las propiedades texturales de estos fueron evaluadas mediante isothermas adsorción de N₂ a 77K y CO₂ a 273K. En la figura 3-6a se presentan las isothermas de adsorción del carbón activado obtenido a partir del biochar de pirólisis lenta del cuesco de palma y el cuesco de palma virgen. Los carbones activados obtenidos, exhiben una mezcla de isothermas de adsorción tipo I y tipo IV, propias de materiales con presencia de microporos y mesoporos. Esto se puede confirmar con la figura 3-6b a partir de la distribución de tamaño de poros de los carbones activados obtenidos, en la cual se observa una distribución de poros que oscila entre los 2-6 nm. Es posible resaltar para la muestra obtenida sin pirólisis previa la presencia de mesoporos con mayor volumen; por otro lado, a medida que se somete el material a una pirólisis consecutiva, existe una disminución progresiva de los picos presentes a partir de 2 nm, y una tendencia al aumento de los microporos. Esto es acorde a lo observado en la Figura 4-3 (a y b) demostrando que, debido a la liberación continua de material volátil durante el proceso de pirólisis del cuesco

de palma, se ve favorecida la liberación de microporos que estaban previamente tapados y son abiertos posteriormente por el agente gasificante.

Figura 4-4. Efecto de la temperatura de pirólisis lenta en: a) área superficial BET y volumen total de poros; b) distribución de tamaño de poros; en los carbones activados obtenidos a partir de biochar de cuesco de palma.



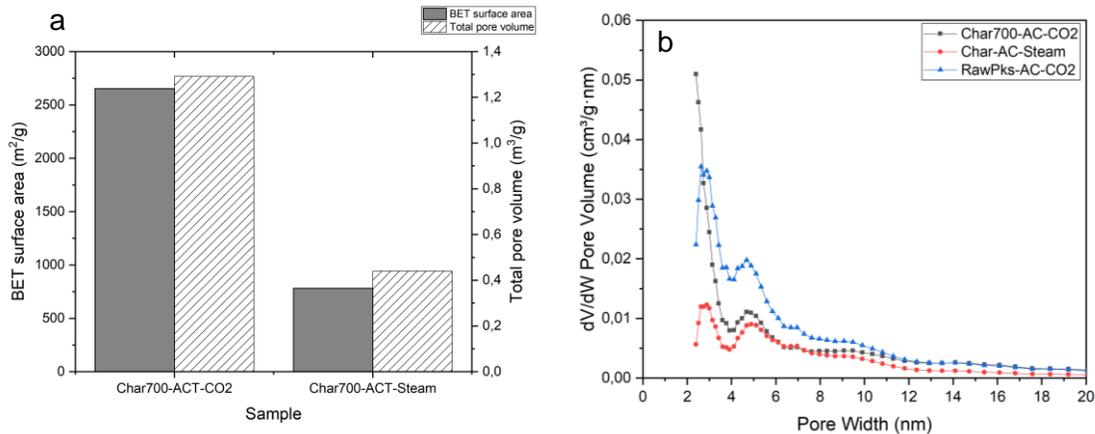
A su vez, se encontró que un aumento en la temperatura de pirólisis lenta del cuesco de palma hasta 700°C resulta en un aumento significativo del área superficial BET y volumen total de poros del carbón activado resultante (2353 m²/g y 1,291 m³/g respectivamente) como resultado de la formación de estructuras carbonosas más completas y la liberación total del material volátil de alto y bajo peso molecular contenido en la estructura del sólido producto de las altas temperaturas de pirólisis reflejadas en la formación de una estructura porosa inicial [9].

Otro aspecto importante en la obtención de los carbones activados está relacionado con las condiciones del proceso de activación. Se comparó el efecto del agente gasificante en la activación de la muestra de biochar obtenida a partir de pirólisis a 700°C; tal como se observa en la Figura 4-5a, existen diferencias marcadas en el desarrollo de área superficial específica con las distintas atmósferas empleadas. Los resultados obtenidos indican que la activación con dióxido de carbono es más favorable para obtener carbones activados con altas áreas superficiales (2563 m²/g) a diferencia de la activación con vapor de agua (783 m²/g).

Estos resultados sugieren, pudiéndose confirmar con la distribución de tamaño de poros (Figura 4-5b) que el aumento del área superficial de los carbones activados obtenidos en

atmósfera de dióxido de carbono puede relacionarse con el aumento de la microporosidad de estos; por contrario, los carbones activados obtenidos con vapor de agua presentan una mesoporosidad más marcada y una microporosidad menor. Esto es consistente con los hallazgos de otros investigadores [10], [11] cuyos resultados indican que el dióxido de carbono y el vapor de agua presentan diferentes mecanismos de interacción con la superficie del char; el dióxido de carbono de carbono actúa de forma longitudinal alargando los poros aumentando así el volumen de los microporos ya formados y formando microporos nuevos, mientras que el vapor de agua actúa de forma radial, ensanchando los poros existentes aumentando su radio a costas del volumen de los mismos. A su vez, el vapor de agua al ser una molécula muy reactiva a altas temperaturas puede causar colapsos en los microporos formados previamente lo que resulta en un menor desarrollo de área superficial [12].

Figura 4-5. a) Área superficial y volumen total de poros; b) distribución de tamaño de poros; de los carbones activados obtenidos en atmósferas de dióxido de carbono y vapor de agua.

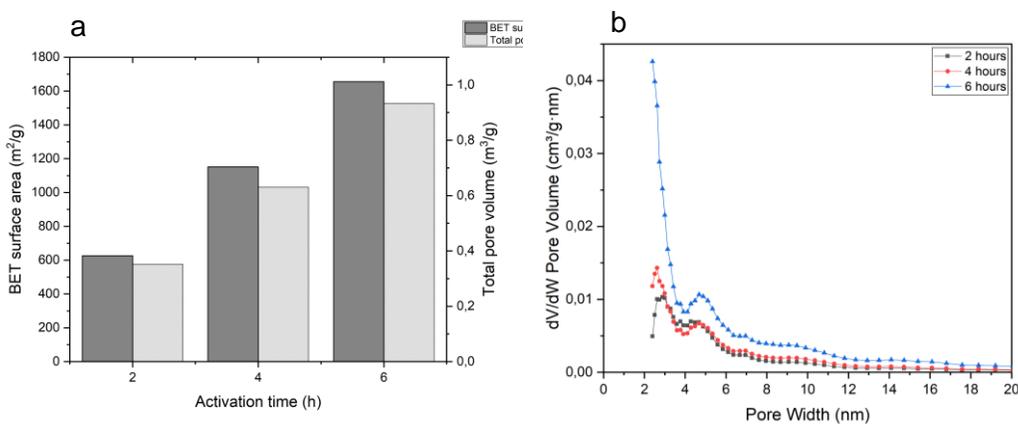


En la Figura 4-6 se presenta la evolución del área superficial y la distribución de tamaño de poros de las muestras de carbón activado obtenidas mediante activación con dióxido de carbono a diferentes tiempos de activación. Se puede observar que existe un efecto positivo del tiempo de activación en el desarrollo de área superficial y volumen de poros en los carbones activados obtenidos (626 a 1655 m²/g y 0.35 a 0.93 m³/g respectivamente). Durante la activación física con dióxido de carbono, diferentes mecanismos de reacción se presentan a medida que avanza el tiempo de activación; trabajos previos [13] reportan que,

a tiempos de reacción bajos, los poros son perforados de manera longitudinal por el dióxido de carbono provocando un alargamiento de estos de manera longitudinal, manteniendo su ancho apenas invariable.

A medida que se aumenta la conversión del sólido a mayores tiempos de reacción, predomina el colapso de los poros previamente formados provocando un ensanchamiento de estos, aumentando de manera sustancial el área superficial BET a expensas de la disminución del área de microporos. A tiempos de reacción más largos, el CO₂ ataca las estructuras de grafeno y otros defectos de estructuras desordenadas expuestas en la superficie del char, provocando reordenamiento de estas en estructuras de carbono más ordenadas. Esto es consistente con lo observado en la distribución de tamaño de poros notando que, a tiempos bajos e intermedios, la estructura porosa cambia de manera leve, mientras que a tiempos más elevados se presenta un aumento considerable en el tamaño y volumen de los poros.

Figura 4-6. a) área superficial y volumen total de poros b) distribución de tamaño de poros, de los carbones activados obtenidos a diferentes tiempos de activación con CO₂.



4.1.3 FTIR

Los espectros FTIR del biochar obtenido a diferentes temperaturas y los carbones activados obtenidos a partir de diferentes muestras de biochar se presentan en la Figura 4-7. Es posible resaltar 5 grupos funcionales característicos en las muestras de biochar obtenidas (Figura 4-7a); la primera banda, una de las más notorias, se ubica entre los números de onda de 3500 – 3300 cm⁻¹ está relacionada con la vibración stretching de grupos O-H posiblemente ligados a estructuras hidrogenadas y agua ligada a la estructura

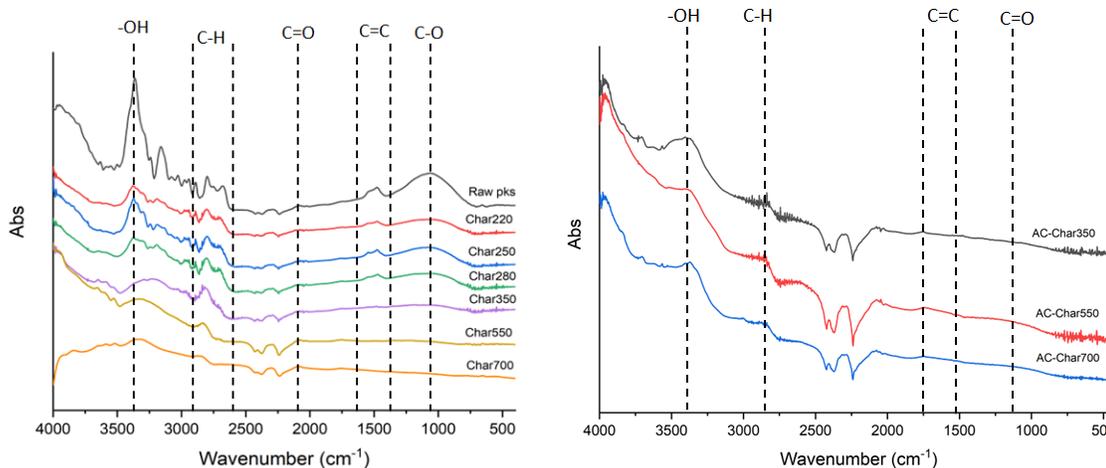
del sólido [14]; el pico ubicado entre los números de onda $2900 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ se atribuye a las vibraciones stretching de grupos C-H provenientes de compuestos alifáticos $-\text{CH}_2$ y alcanos $-\text{CH}_3$ [1]. Un pico débil se presenta en el número de onda 2130 cm^{-1} y se atribuye a grupos C=O relacionados con el CO_2 liberado durante la pirólisis [14]. El pico ubicado entre los $1600 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ es atribuido a la vibración stretching de grupos C=C correspondiente a grupos aromáticos derivados de compuestos de la lignina; Así mismo, se observa un pico entre los $1200 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ causado por la vibración en stretching de los grupos C-O derivados de los fenoles [15].

De manera general se puede observar que a medida que la temperatura de pirólisis incrementa, la intensidad de los grupos funcionales presentes disminuye. A temperaturas moderadas (hasta 280°C) se conservan gran parte de los grupos funcionales observados en el cuesco de palma virgen, esto se debe a la degradación mínima que sufre la estructura de la biomasa a estas temperaturas, donde se ve afectado únicamente la hemicelulosa y la celulosa en una proporción mínima; por otro lado, a medida que se aumenta la temperatura de pirólisis de manera más intensa (encima de 350°C) estos grupos funcionales que estaban ligados de forma débil a la estructura de la biomasa y sus compuestos primarios (celulosa, hemicelulosa y lignina) se eliminan de manera progresiva debido a la degradación térmica de estos, volviéndose así estos grupos más débiles en la superficie al punto de tener una curva más aplanada a temperaturas más altas (700°C) [15].

Figura 4-7. Espectros FTIR de a) biochar obtenido de pirólisis lenta de cuesco de palma y b) carbones activados obtenidos a partir del char de pirólisis a 350 , 550 y 700°C .

a

b



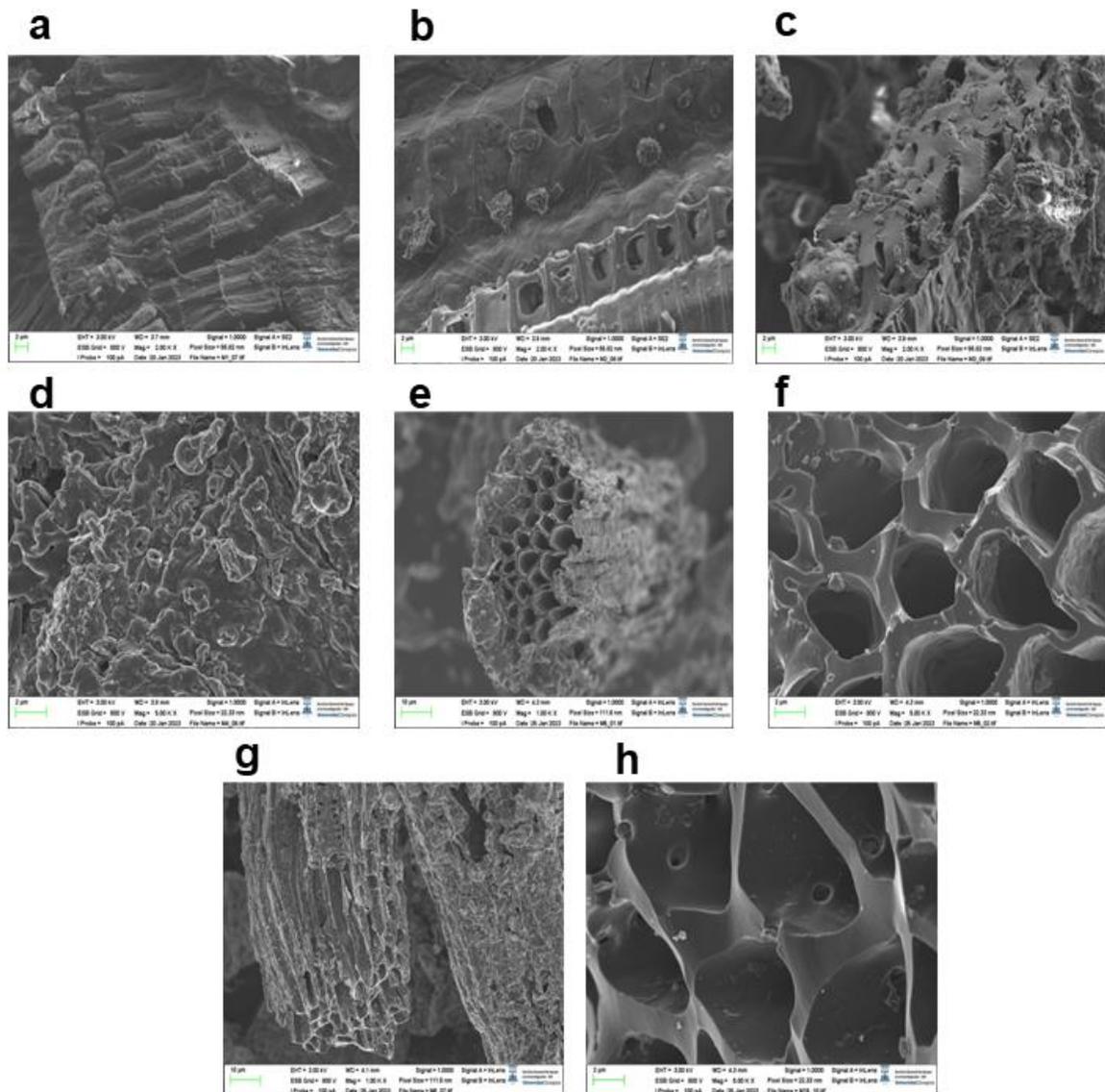
En la Figura 4-7b se observa que la mayor parte de los grupos funcionales presentes en las muestras de biochar conservan su identidad en el carbón activado obtenido a partir de cada una de estas. Es posible observar que para los carbones activados a partir de las muestras char350 y char550 disminuye la intensidad de los grupos funcionales presentes previamente en el char, confirmando su inestabilidad durante el proceso de activación pudiendo ser liberados en forma de compuestos volátiles. Por otro lado, se observa una persistencia e incremento de la intensidad del pico presente en los números de onda 3500 – 3300 cm^{-1} atribuidos a grupos O-H, implicando una posible adsorción de agua y humedad en las muestras de carbón activado favorecidas por el aumento de porosidad y sitios activos de estas [16], [17].

4.1.4 Imágenes FE-SEM

Con el objetivo de observar los cambios morfológicos en la superficie del biochar, la figura 9 presenta las micrografías SEM de las muestras de biochar obtenidas a 220°C (a), 250°C (b), 280°C (b), 350°C (d), 550°C (e y f) y 700°C (g y h). En general, cambios físicos en la estructura física del biochar son evidentes a medida que se aumenta la temperatura del proceso; en las imágenes es posible apreciar la continua degradación del material sólido como efecto de los continuos cambios estructurales que ocurren en el biochar a medida que avanza el proceso de pirólisis a temperaturas más altas [6]. Es interesante observar estructuras tipo panal de abeja compuestas de canales y redes en la mayoría de las muestras de biochar obtenidas, que se logran conservar a altas temperaturas del proceso (550 y 700°C). Estas estructuras consisten en venas heterogéneas, fosas laterales y

canales que se originan a partir de la estructura del tejido celular del material precursor (cuesco de palma) [4]. Sin embargo, existen diferencias marcadas en dos etapas del proceso: hasta 280°C (a, b y c) los daños estructurales de las superficie del sólido son menos marcados; se observa para las muestras obtenidas a 220°C y 250°C (a y b) la conservación de gran parte de la estructura de las paredes celulares pertenecientes a la biomasa original. Adicionalmente es notable la aparición de algunos poros en la superficie, posiblemente generados por la desvolatilización de polímeros inestables ligados a la hemicelulosa. A 280°C (c) el daño estructural es más notable, observando una continua aparición de nuevos poros que no se observan con mayor facilidad a temperaturas más bajas; sin embargo, parte de la estructura original se encuentra inalterada. A temperaturas más altas (mayores a 350°C) es más marcado el colapso de las superficie del biochar a medida que se avanza en el proceso. A estas temperaturas (350 – 550°C) ocurren los procesos de desvolatilización más severos producto de la degradación completa de la celulosa contenida en la biomasa, permitiendo la aparición de nuevas estructuras porosas claramente visibles en la superficie. A 700°C (g y h) donde se obtienen áreas superficiales de microporos más altas, se observa una superficie más lisa y con una formación de nuevos poros al interior de los canales, que confirman que la desvolatilización y reorganización de la estructura se ha completado. Estos resultados confirman los cambios observados en los parámetros texturales medidos para las diferentes muestras de biochar presentados en la Figura 4-3.

Figura 4-8. Imágenes SEM de las muestras de biochar obtenidas a 220°C (a), 250°C (b), 280°C (b), 350°C (d), 550°C (e y f) y 700°C (g y h)

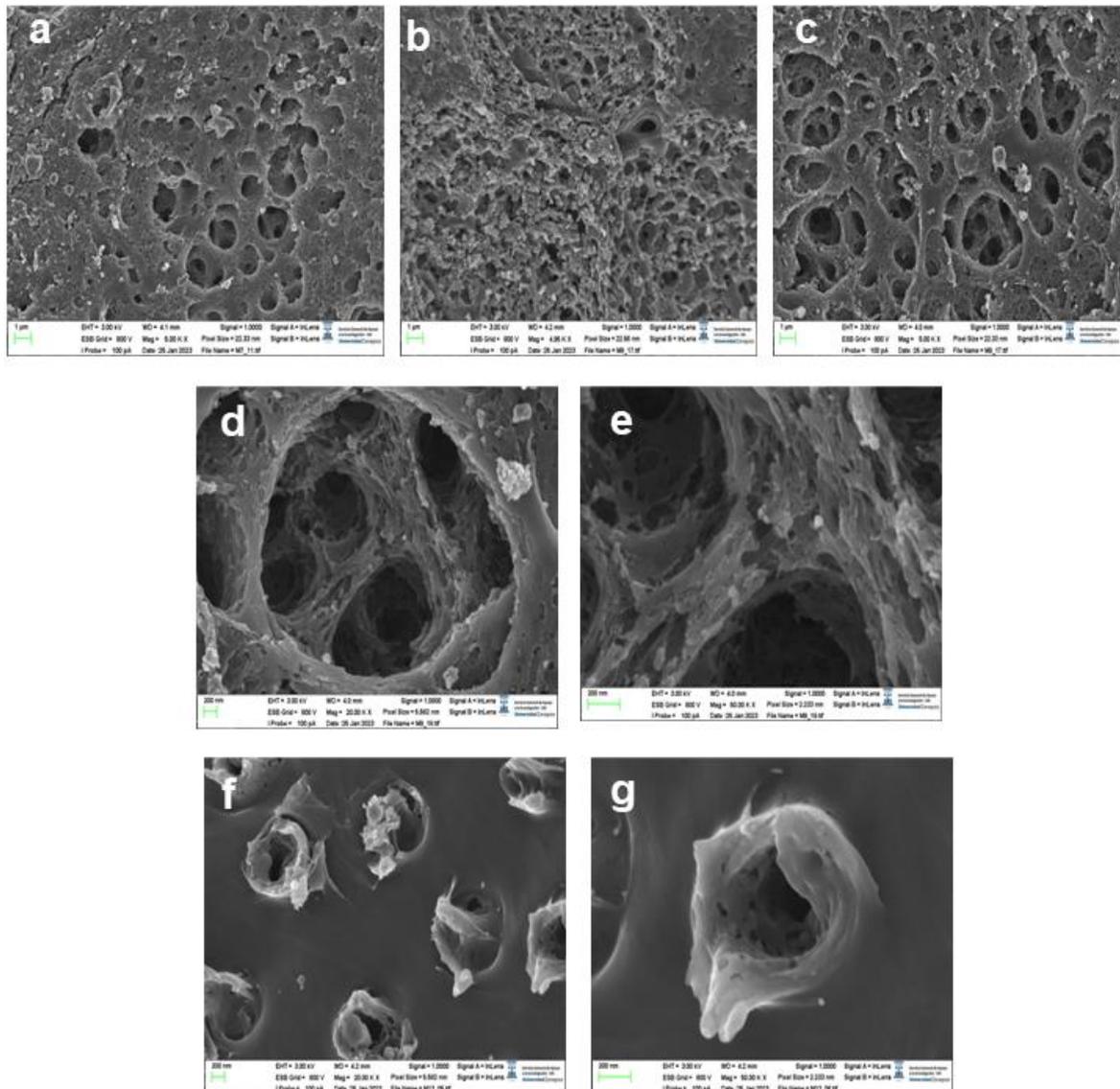


Las micrografías de la superficie de los carbones activados obtenidos a partir del biochar de pirólisis a 350°C, 550°C y 700°C también son presentadas en la figura 10 (a, b y c). Es evidente un aumento importante en la porosidad de todas las muestras de manera general, confirmando que la activación física con CO_2 aumentó la estructura porosa de manera importante. Se puede notar un claro efecto de la pirólisis previa en el cambio de la morfología de la estructura porosa de los carbones activados; En concordancia con los parámetros texturales obtenidos, temperaturas de pirólisis más altas permiten generar biochars con una estructura porosa más definida que sirven como plataforma para el acceso de las moléculas de CO_2 a más sitios dentro de la red. Esto permite inferir la relevancia de garantizar una desvolatilización y reestructuración completa del sólido previo

al proceso de activación. Cuando la temperatura de pirólisis previa es menor (350°C), el carbón activado resultante conserva una superficie un poco más lisa y continua, revelando una menor formación de poros accesibles.

Las diferencias superficiales entre los carbones activados obtenidos con diferentes agentes gasificantes también fueron analizadas. En la figura 10 (d-g) se presentan las imágenes de la superficie del carbón activado obtenido en atmósfera de CO₂ (d y e) y el carbón activado obtenido en atmósfera de vapor de agua (f y g). Es posible percibir diferencias notables entre los dos agentes gasificantes; para la muestra obtenida con vapor de agua, se observan superficies en forma de cráter muy definidas con algunos defectos en los bordes; esto es causado por las micro-explosiones que provoca la molécula del agua al entrar en contacto con la superficie del biochar a altas temperaturas, derivado de la alta reactividad e inestabilidad de este [12]. Por contrario, para el carbón activado obtenido a partir de CO₂ estructuras porosas similares a cavernas son formadas a lo largo de la superficie; es posible notar que, a diferencia del vapor de agua, el dióxido de carbono logra formar poros más profundos y mejor desarrollados, confirmando la actuación de manera longitudinal que tiene esta durante el proceso de activación [10]. Sin embargo, a pesar de que el CO₂ presenta una reactividad menor y es más estable a altas temperaturas, se observa un daño más marcado en la superficie de manera general; esto puede atribuirse a los tiempos de activación demasiado prolongados que se usaron para la obtención de esta muestra (6 horas), lo que dio tiempo a la formación prolongada de microporos a lo largo de la superficie, lo cual se puede evidenciar en el desarrollo de área superficial desarrollado por esta.

Figura 4-11. Imágenes SEM de los carbones activados obtenidos.



4.2 Conclusiones Parciales

Se estudió el efecto de distintos parámetros involucrados en la producción de biochar y carbón activado a partir de hueso de palma. Los resultados obtenidos muestran que temperaturas de pirólisis altas presentan un efecto positivo en el desarrollo de porosidad tanto del biochar como de los carbones activados obtenidos debido al aumento de estructuras carbonosas en el sólido y el desarrollo de nuevos poros producto de los procesos de desvolatilización que sufre la biomasa durante la pirólisis lenta; producto de esto se obtuvieron carbones activados con altas áreas superficiales ($2653 \text{ m}^2/\text{g}$) a

comparación de los obtenidos del cuesco de palma sin pirólisis previa (815 m²/g) confirmando la importancia de la pirólisis lenta en la liberación de material volátil y formación de porosidad inicial. La influencia de las condiciones del proceso de activación también fue estudiada, mostrando que, en cuanto a la atmosfera de activación, el dióxido de carbono ofrece mayores ventajas en cuanto a desarrollo de microporosidad y altas áreas superficiales a comparación con el vapor de agua, esto debido a su alta estabilidad térmica y su actuación en sitios activos específicos que promueven el alargamiento y crecimiento de los poros. A su vez, se confirmó que para la activación con dióxido de carbono se requieren tiempos de activación más largos para la obtención de áreas superficiales más altas, debido a su baja reactividad y difusión lenta entre los poros.

Referencias

- [1] S. Aninda Dhar, T. Us Sakib, and L. Naher Hilary, "Effects of pyrolysis temperature on production and physicochemical characterization of biochar derived from coconut fiber biomass through slow pyrolysis process," *Biomass Convers Biorefin*, vol. 12, pp. 2631–2647, 2022, doi: 10.1007/s13399-020-01116-y/Published.
- [2] M. I. Al-Wabel, A. Al-Omran, A. H. El-Naggar, M. Nadeem, and A. R. A. Usman, "Pyrolysis temperature induced changes in characteristics and chemical composition of biochar produced from conocarpus wastes," *Bioresour Technol*, vol. 131, pp. 374–379, 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2012.12.165.
- [3] P. A. da S. Veiga *et al.*, "Production of high-performance biochar using a simple and low-cost method: Optimization of pyrolysis parameters and evaluation for water treatment," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 148, no. February, p. 104823, 2020, doi: 10.1016/j.jaap.2020.104823.

- [4] W. Suliman, J. B. Harsh, N. I. Abu-Lail, A. M. Fortuna, I. Dallmeyer, and M. Garcia-Perez, "Influence of feedstock source and pyrolysis temperature on biochar bulk and surface properties," *Biomass Bioenergy*, vol. 84, pp. 37–48, 2016, doi: 10.1016/j.biombioe.2015.11.010.
- [5] M. Thommes *et al.*, "Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)," 2015. doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [6] H. Yang, B. Huan, Y. Chen, Y. Gao, J. Li, and H. Chen, "Biomass-Based Pyrolytic Polygeneration System for Bamboo Industry Waste: Evolution of the Char Structure and the Pyrolysis Mechanism," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 8, pp. 6430–6439, 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b00732.
- [7] Q. Jia and A. C. Lua, "Effects of pyrolysis conditions on the physical characteristics of oil-palm-shell activated carbons used in aqueous phase phenol adsorption," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 83, no. 2, pp. 175–179, 2008, doi: 10.1016/j.jaap.2008.08.001.
- [8] A. Tomczyk, Z. Sokołowska, and P. Boguta, "Biochar physicochemical properties: pyrolysis temperature and feedstock kind effects," *Rev Environ Sci Biotechnol*, vol. 19, no. 1, pp. 191–215, 2020, doi: 10.1007/s11157-020-09523-3.
- [9] C. Bouchelta, M. S. Medjram, M. Zoubida, F. A. Chekkat, N. Ramdane, and J. P. Bellat, "Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 94, pp. 215–222, 2012, doi: 10.1016/j.jaap.2011.12.014.
- [10] F. Chejne, J. C. Maya, R. Macías, and A. G. Carlos, "On the evolution of pore microstructure during coal char activation with steam / CO₂ mixtures," *Carbon N Y*, vol. 158, 2020, doi: 10.1016/j.carbon.2019.11.088.
- [11] E. Arenas and F. Chejne, "The effect of the activating agent and temperature on the porosity development of physically activated coal chars," *Carbon N Y*, vol. 42, no. 12–13, pp. 2451–2455, 2004, doi: 10.1016/j.carbon.2004.04.041.
- [12] K. Yang, J. Peng, C. Srinivasakannan, L. Zhang, H. Xia, and X. Duan, "Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating," *Bioresour Technol*, vol. 101, no. 15, pp. 6163–6169, 2010, doi: 10.1016/j.biortech.2010.03.001.

- [13] F. Ahmad, W. M. A. W. Daud, M. A. Ahmad, R. Radzi, and A. A. Azmi, "The effects of CO₂ activation, on porosity and surface functional groups of cocoa (*Theobroma cacao*) - Shell based activated carbon," *J Environ Chem Eng*, vol. 1, no. 3, pp. 378–388, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.jece.2013.06.004.
- [14] E. Orrego Restrepo, "Cambios estructurales fisicoquímicos de la biomasa durante la pirólisis lenta," Universidad Nacional de Colombia, Medellin, 2021.
- [15] Z. Ma *et al.*, "Evolution of the chemical composition, functional group, pore structure and crystallographic structure of bio-char from palm kernel shell pyrolysis under different temperatures," *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 127, pp. 350–359, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.07.015.
- [16] N. Adilla Rashidi, A. Bokhari, and S. Yusup, "Evaluation of kinetics and mechanism properties of CO₂ adsorption onto the palm kernel shell activated carbon," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 28, pp. 33967–33979, 2021, doi: 10.1007/s11356-020-08823-z/Published.
- [17] C. Wang *et al.*, "Adsorption of water on carbon materials: The formation of 'water bridge' and its effect on water adsorption," *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 631, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127719.

5. Efecto de la temperatura de pirólisis en el desempeño del biochar y carbón activado obtenidos a partir de cuesco de palma en la adsorción de CO₂ y H₂S.

La preocupación por el reemplazo de combustibles y fuentes de energía convencionales altamente contaminantes ha despertado el interés en nuevas alternativas provenientes de fuentes renovables. Entre estos, el biogás destaca por ser una fuente de energía renovable relativamente limpia, compuesta en su mayoría por CH₄, CO₂ y algunas trazas de gases contaminantes como el H₂S [1]. El CO₂ puede resultar perjudicial para la reducción del poder calorífico del biogás y, adicionalmente, estas son la principal fuente de emisión de gases de efecto invernadero que ha sido un principal causante del cambio climático [2]. Por otro lado, a pesar de su baja proporción, la remoción del H₂S representa un reto importante dado que, además de su olor desagradable, puede causar problemas de seguridad potenciales y daños a equipos por su alta corrosión, promover contaminación ambiental y lluvias acidas producto de la generación de SO₂, y múltiples problemas de salud para los seres humanos [3].

Una de las alternativas más prometedoras para la remoción de este tipo de gases contaminantes es el uso de materiales porosos adsorbentes. Entre estos, materiales como el biochar y el carbón activado han resultado bastante interesantes por diversos factores, entre estos la alta disponibilidad de diversas materias primas renovables para su producción [4]–[7], sus propiedades superficiales y texturales como altas áreas superficiales, diversos tamaños de poros y funcionalidad química superficial [8]–[11]. Diferentes estudios han enfocado su atención en el uso de este tipo de materiales en la remoción de estos gases a distintas concentraciones de manera individual [3], [12]–[15] teniendo en cuenta parámetros importantes como la porosidad desarrollada, los grupos funcionales presentes en la superficie e inclusive, aditivos que mejoren el desempeño durante el proceso. Algunos estudios han tenido en cuenta el estudio de la adsorción de

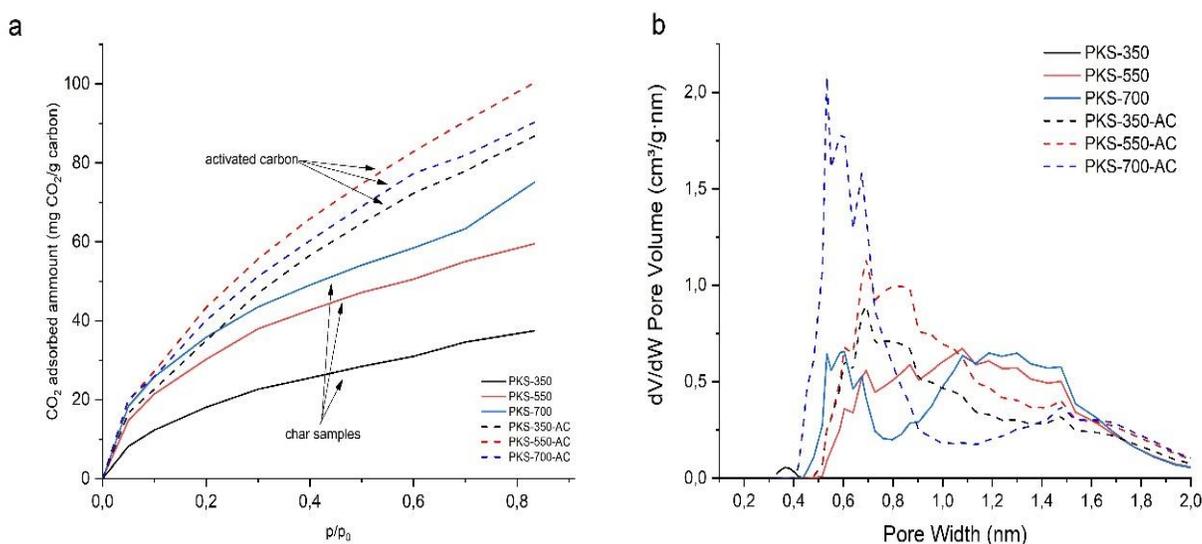
ambos gases de manera conjunta sobre materiales carbonosos. Ma et al. [16] realizó un estudio comparativo del desempeño de muestras de biochar tanto en la remoción de CO₂ y H₂S en corrientes de biogás; este estudio, presentó resultados relevantes en cuanto al efecto de los grupos funcionales que contienen N en la superficie de muestras de biochar indicando el efecto benéfico de estos en el rendimiento de sólido, estructura porosa y retención de ambos gases. Estos estudios enfocan su atención en la funcionalización de la superficie y la estructura porosa de los materiales obtenidos, dejando un poco de lado el efecto encontrado en la relación entre las condiciones de producción y las propiedades obtenidas; además, el entendimiento del paso intermedio entre la obtención del biochar en la pirólisis y la posterior activación de estos en la mejora del desempeño en el proceso de adsorción ha sido muchas veces obviado. Por esto, el objetivo de este capítulo se concentra en analizar el efecto de la pirólisis lenta y los cambios que sufre el biochar luego de ser sometido a activación física en el desempeño durante la adsorción de CO₂ y H₂S.

5.1 Desempeño en la adsorción de CO₂

El desempeño de las muestras en la adsorción de CO₂ se analizó mediante termogravimetría a 25°C. Esta temperatura se ajusta más a operaciones prácticas de remoción de CO₂ en corrientes de gas, a comparación de los 0°C (273K) empleados típicamente para la medición de propiedades superficiales. La figura 5a presenta las isotermas de adsorción obtenidas a partir de las mediciones experimentales. Se puede observar un comportamiento a presiones parciales bajas (menores a 0,1); a dichas concentraciones la mayoría de las muestras (excepto PKS-350) adsorben cantidades de CO₂ muy similares. Este fenómeno es indicativo de que, a concentraciones bajas, el CO₂ es adsorbido de manera rápida y eficiente por los materiales carbonosos obtenidos. A medida que se aumenta la concentración de CO₂ en la corriente de gas, es posible evidenciar diferencias importantes en el comportamiento de las muestras de carbón activado comparadas con las muestras de biochar. Como es evidente, las muestras sometidas a activación física presentan de manera general una mayor capacidad de retención de CO₂ a diferencia de los charres que no han sido sometidos a la activación. Esto concuerda con lo observado previamente en las propiedades texturales de las muestras presentadas en la tabla 2, confirmando que una porosidad más desarrollada, y

con presencia tanto de microporos como de mesoporos y altas áreas superficiales resulta benéfica para un mejor desempeño durante el proceso de adsorción. Reportes previos [17] indican que los microporos juegan un papel importante en la adsorción de CO_2 en materiales carbonosos; durante el proceso, el mecanismo de llenado de microporos propuesto por Dubinin et al. [18] que indica que estos son los principales responsables de la retención del CO_2 en materiales carbonosos con alta microporosidad. La figura 5b permite confirmar este comportamiento a partir de la distribución de tamaño de poros entre 0 – 2 nm obtenida a partir de adsorción de CO_2 a 273K mediante modelos NLDFT. A partir de esta grafica se puede observar, que si bien es cierto el área superficial de microporos presenta una leve disminución posterior al proceso de activación, los microporos menores a 1 nm involucrados principalmente en el proceso de adsorción presentan un desarrollo considerable a comparación de los desarrollados en las muestras de biochar. Esto, en conjunto con los mesoporos bien desarrollados durante la activación, permite la disponibilidad de mayor cantidad de sitios activos que permiten la retención de mayor cantidad de CO_2 .

Figura 5-1. a) Isotermas de adsorción de CO_2 a 25°C de las muestras obtenidas. b) distribución de tamaño de poros (0-2 nm) de las muestras de biochar y carbón activado obtenidas.



Los modelos de adsorción permiten dilucidar la forma en que interactúan el adsorbato y el adsorbente; en este estudio, se utilizaron las isotermas de Langmuir y Freundlich. La tabla

3 muestra los parámetros obtenidos a partir de cada uno de los modelos; se puede evidenciar, que ambos modelos tienen una alta correlación con los datos obtenidos experimentalmente, sin embargo, el modelo de Freundlich presenta un mejor ajuste con $R^2 > 0,99$. A partir de esto, se puede evidenciar que debido a la superficie heterogénea que presentan tanto las muestras de biochar como de carbón activado obtenidas, el mecanismo de adsorción de CO_2 prevalente en el sólido es mediante adsorción en multicapas [19].

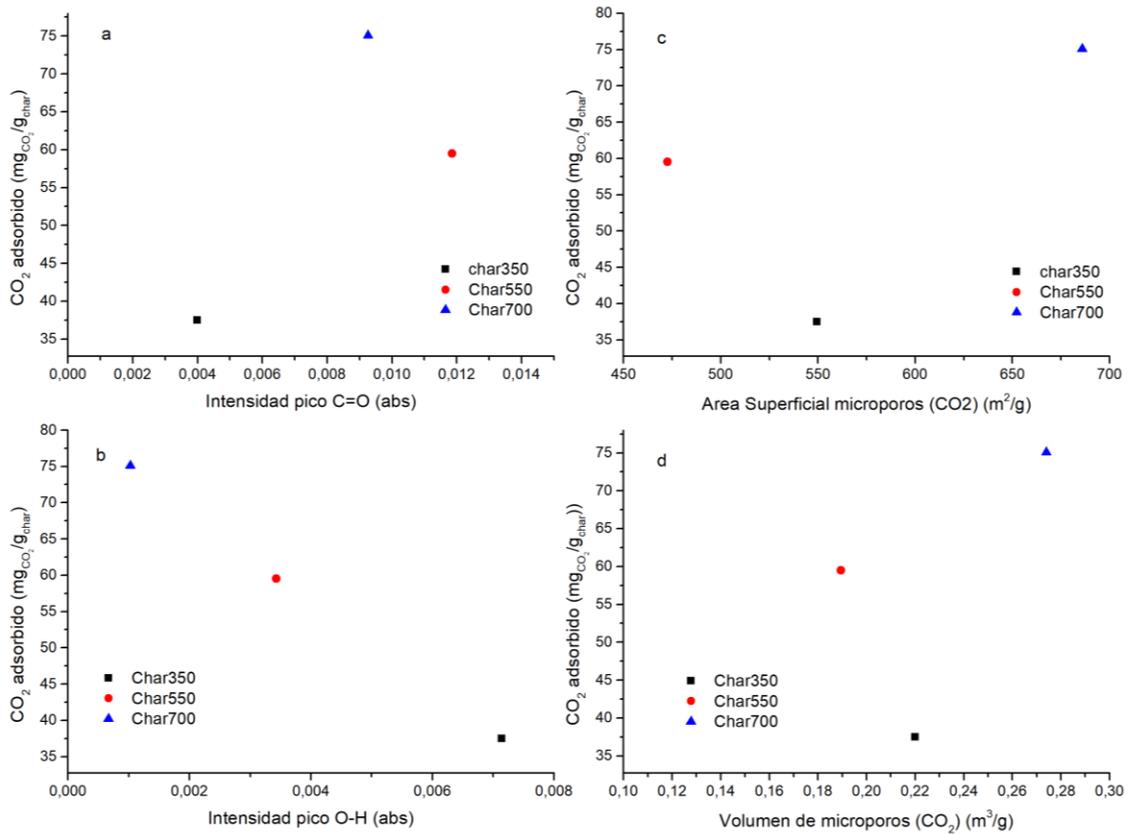
Tabla 5-1. Parámetros de las isothermas de Langmuir y Freundlich para la adsorción de CO_2 en las muestras de biochar y carbón activado.

muestra	parámetros Langmuir			parámetros Freundlich		
	q_m	K_q	R^2	n	K_f	R^2
P350	39,37	5,08	0,9849	41,65	1,88	0,9985
P550	61,73	6,00	0,9814	66,21	2,03	0,9983
P700	69,44	6,86	0,9697	76,82	2,10	0,9962
AC-P350	89,29	4,31	0,9574	97,10	1,65	0,9966
AC-P550	105,26	4,32	0,9678	112,20	1,69	0,9984
AC-P700	89,29	5,33	0,9435	100,14	1,80	0,9953

La química superficial de los materiales porosos cumple un papel importante en los procesos de adsorción; la capacidad de adsorción de CO_2 puede verse afectada de manera directa por los grupos funcionales oxigenados. En la figura XX (a y b) se presenta la relación entre la capacidad de adsorción con la abundancia de grupos O-H y C=O respectivamente, para las muestras de biochar obtenidas a diferentes temperaturas de pirólisis lenta. Es posible observar una reducción de la capacidad de adsorción de CO_2 a medida que hay mayor abundancia de grupos funcionales O-H tipo fenólicos, contrario al aumento evidenciado de esta en la medida que hay mayor abundancia de grupos funcionales C=O tipo carboxilo. Esto se explica debido al cambio de la carga superficial ligada a estos grupos; Estos grupos oxigenados agregan cargas negativas en la superficie, resultando en un cambio de la electronegatividad de la superficie del sólido, por lo tanto, un aumento en la abundancia de estos grupos carboxilos en la superficie mejora la polaridad de la superficie en la medida que estos grupos son propensos a adquirir electrones de los átomos cercanos. Esto resulta en una mayor capacidad de interactuar

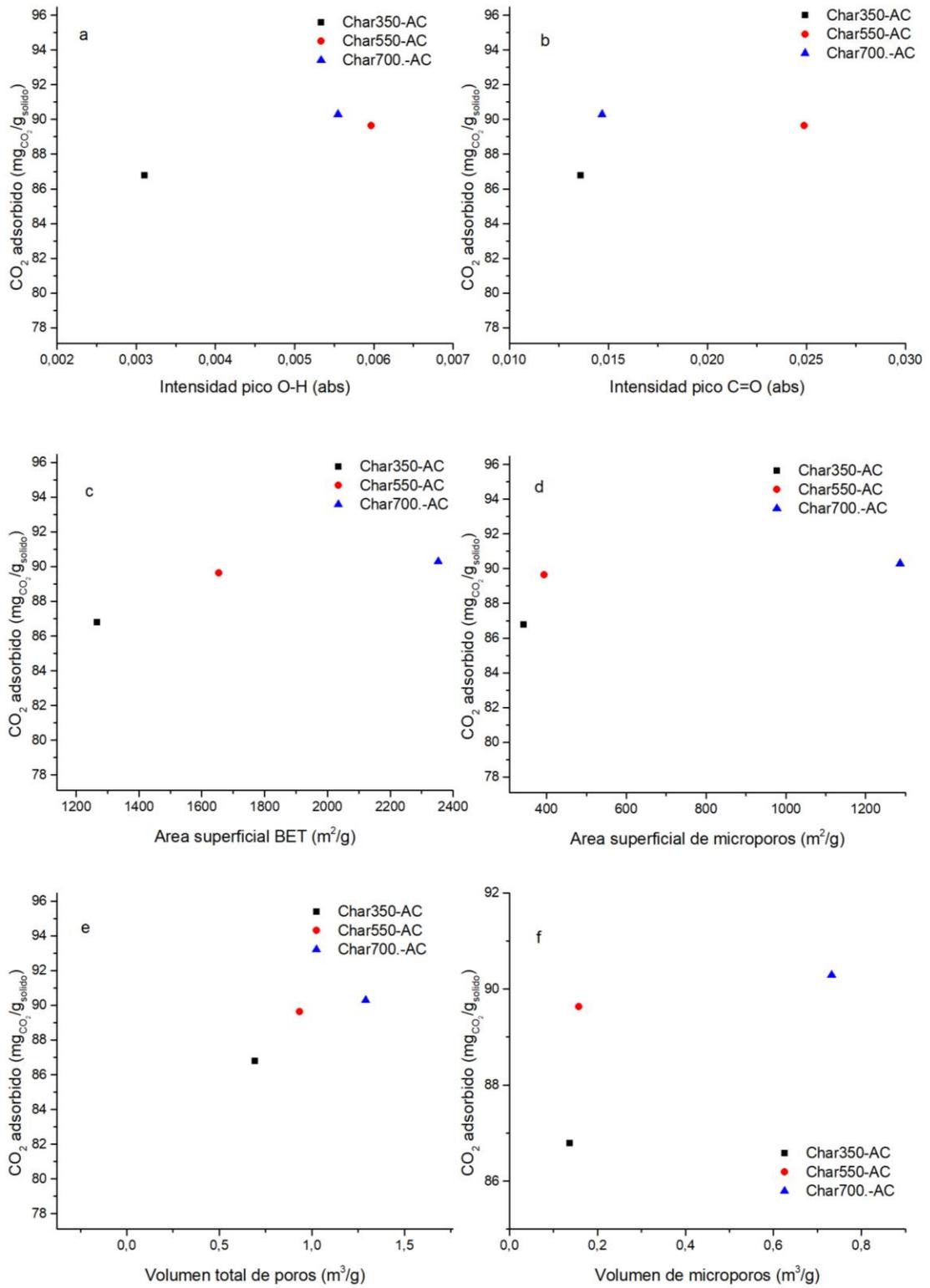
con las moléculas de CO₂ cuyos enlaces son covalentes, que, al entrar en contacto con la superficie, facilitan el intercambio de electrones con estos grupos C=O con un momento cuadrupolo, reflejándose en una mayor capacidad de adsorción [20].

Figura 5-2. Relación entre los grupos funcionales O-H y la capacidad de adsorción (a), relación entre los grupos funcionales C=O y la capacidad de adsorción (b), relación entre el área superficial de microporos y el volumen de microporos con la capacidad de adsorción



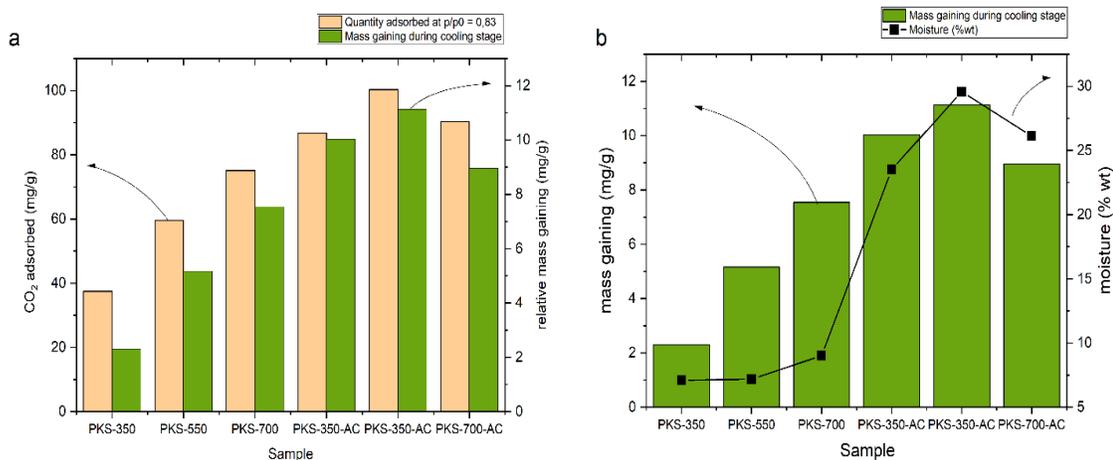
Una tendencia similar se puede observar en los carbones activados obtenidos a partir de estas muestras de biochar (ver figura 3); sin embargo, para estos materiales presenta un efecto más relevante las características texturales desarrolladas a partir del proceso de activación, confirmando que la presencia de poros bien desarrollados en el sólido permite una mayor retención de CO₂ en la superficie producto de las interacciones de la molécula con las paredes de los poros que son beneficiadas en los poros menores a 2 nm (ver figura 1).

Figura 5-3 Relación entre los grupos funcionales O-H y la capacidad de adsorción (a), relación entre los grupos funcionales C=O y la capacidad de adsorción (b), relación entre el área superficial BET y el volumen total de poros con la capacidad de adsorción (c y d)



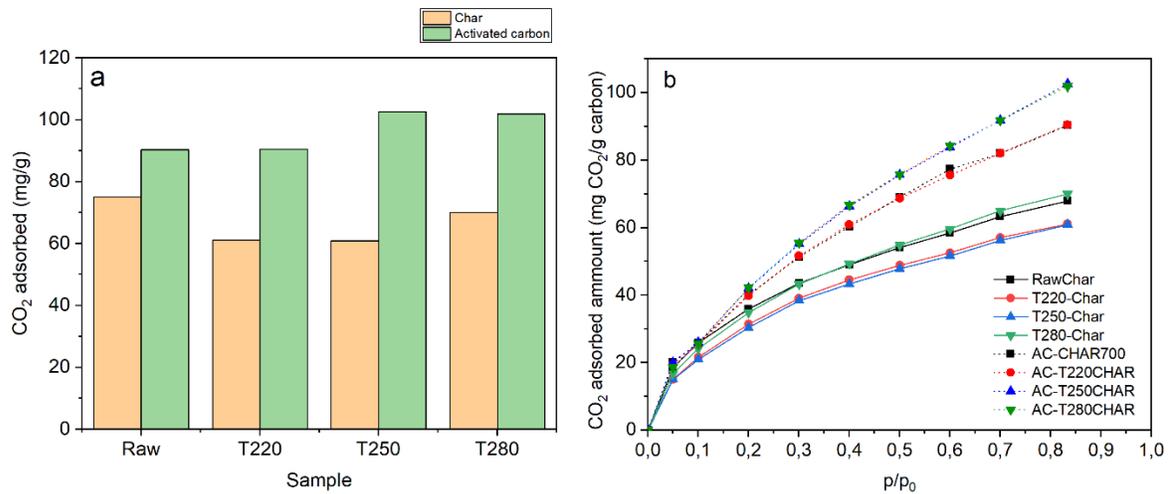
Durante los ensayos experimentales se observó un comportamiento interesante en la etapa de enfriamiento posterior a la desgasificación en atmósfera de N_2 . Durante esta etapa, se observó una evidente ganancia de masa en cuanto se iniciaba la reducción de temperatura desde los $150^\circ C$ hasta la temperatura ambiente; esta ganancia de masa aumenta en la misma tendencia en la cual se incrementa la capacidad de adsorción de CO_2 en los sólidos (ver figura 6a). Este comportamiento revela la tendencia del material a adsorber nitrógeno de la corriente de gas, sin embargo, al entrar en contacto con el CO_2 , la química superficial de estos materiales promueve una mayor afinidad de la superficie con el CO_2 siendo despreciable la adsorción de N_2 a medida que aumenta la concentración de dióxido de carbono [16]. Por otro lado, se observa también que existe una tendencia adicional entre esta ganancia de masa y el porcentaje de humedad de las muestras medido antes de los ensayos. Tal como se observa en los espectros FTIR de los carbones activados (ver figura 2), los carbones activados presentan un leve aumento de grupos oxigenados tipo O-H, los cuales pueden atribuirse a aguas ligadas a la superficie del material carbonoso. Wang et al. [21] proponen que superficies con buena abundancia de grupos funcionales que contienen oxígeno promueven la adsorción de agua en dicha superficie, generando “puentes de agua” entre dichos sitios activos. Este comportamiento puede sugerir que pueden existir efectos competitivos durante el proceso de adsorción que merecen ser investigados mas a fondo.

Figura 5-4 a) cantidad de CO_2 adsorbida a $p/p_0 = 0,83$ y ganancia de masa durante la etapa de enfriamiento. b) ganancia de masa durante el enfriamiento y porcentaje de humedad de las muestras obtenidas.



Se analizó el efecto de la torrefacción previa a la pirólisis lenta en la capacidad de adsorción de CO₂ de las muestras de biochar y carbón activado obtenidas. La figura 5(b) muestra la isoterma de adsorción de CO₂ a 25°C; todas las isotermas tienen un buen ajuste con la isoterma de Freundlich ($R^2 > 0,99$), lo que indica que predomina un mecanismo de adsorción multicapa en la superficie sólida [22]. Para las muestras de carbón, se pudo observar que la torrefacción tiene poco efecto sobre la absorción de CO₂, que también se reduce para aquellas previamente torrefactadas a bajas temperaturas (220 y 250°C). Este comportamiento tiene una tendencia similar con la evolución de la superficie microporosa: las muestras con mayor superficie microporosa tienen la mayor capacidad de adsorción de CO₂; esto se puede observar con la distribución del tamaño de poro, donde se observa un pico en tamaños de poro < 1 nm. Estos resultados sugieren que el relleno de microporos es el principal mecanismo de adsorción de CO₂ de las muestras de carbón [17].

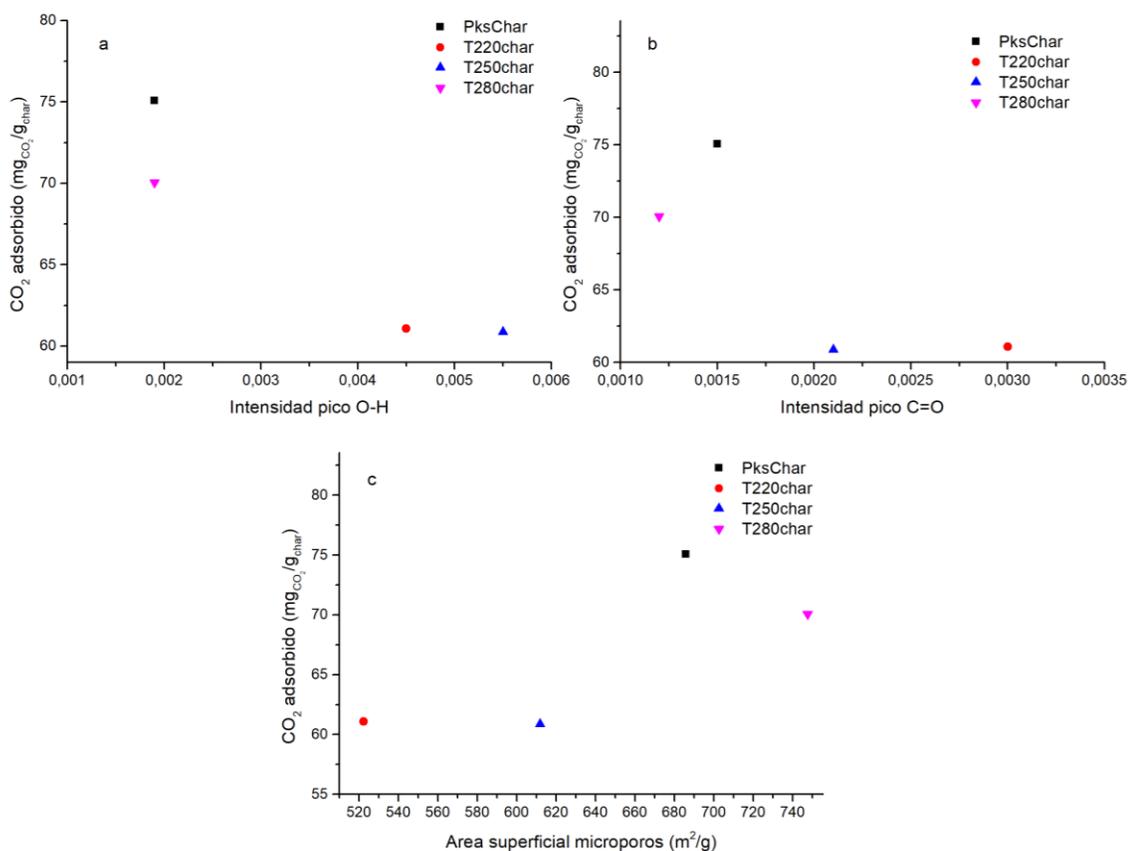
Figura 5-5 Efecto de la torrefacción previa en a) CO₂ adsorbido a p/p0 = 0.83; Isotermas de adsorción muestras de biochar y carbón activado (b)



Se observa una tendencia diferente para las muestras de carbón activado; aunque no hay diferencias significativas en la capacidad de adsorción, se observa que las muestras previamente torrefactadas tienen una mayor capacidad de adsorción que las muestras de carbón (101,9 mg/g para la muestra AC-T280Char). No se observa una correlación directa entre la capacidad de adsorción y el área superficial BET de los carbones activados; por el contrario, la evolución del volumen total de poros es similar al comportamiento de adsorción de CO₂ de las muestras previamente torrefactadas. Chen et al. [23] encontraron que la capacidad de adsorción de CO₂ a 25°C no se correlaciona directamente con las propiedades texturales del carbón activado; estos autores sugieren que existen efectos sinérgicos entre las propiedades texturales del sólido y su composición química, con un mejor comportamiento de aquellos con áreas superficiales intermedias y contenido en nitrógeno. Ding and Liu [24] sugieren que a medida que aumenta la presencia de grupos funcionales que contienen oxígeno, la adsorción de CO₂ se hace más efectiva debido a la presencia de más sitios activos. En la figura 6 se presenta la relación entre las propiedades físicas (características texturales) y la química superficial con la capacidad de adsorción de las muestras de biochar obtenidas. A partir de los resultados obtenidos, se confirma el efecto dominante del área superficial desarrollada en las muestras, confirmando que a medida que hay más poros disponibles se favorece la adsorción de CO₂; por otro lado, se observa una influencia mínima de los grupos funcionales oxigenados presentes en la superficie, permitiendo concluir que si bien es cierto, la química superficial de los grupos

oxigenados favorece la interacción con el CO₂, las interacciones físicas gas-sólido son más relevantes para la retención de este gas.

Figura 5-6 Efecto de la torrefacción previa en la relación entre los grupos funcionales O-H y la capacidad de adsorción (a), relación entre los grupos funcionales C=O y la capacidad de adsorción (b), relación entre el área superficial de microporos y la capacidad de adsorción

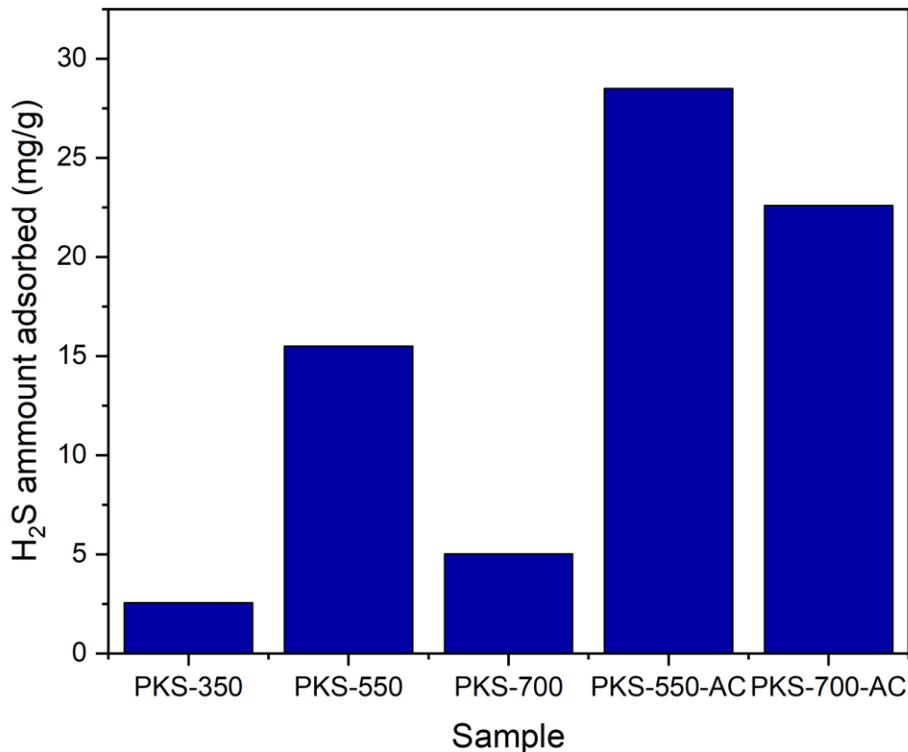


5.2 Análisis del desempeño en la adsorción de H₂S

La capacidad de remoción de H₂S del biochar y el carbón activado obtenidos se presentan en la figura 5-7. La muestra PKS-350 presenta la capacidad de remoción más baja entre todas los materiales obtenidos, logrando retener tan solo 2,55 mg/g; un incremento considerable de la capacidad de adsorción se logra al incrementar la temperatura de pirólisis a 550°C, logrando así una capacidad de remoción de hasta 15,58 mg/g. Sin

embargo, una disminución sustancial se logra observar con el incremento progresivo de la temperatura de pirólisis hasta los 700°C, cayendo así la capacidad de remoción del H₂S hasta los 5,02 mg/g a pesar de ser esa muestra la que presenta una estructura microporosa más desarrollada. A temperaturas de pirólisis más altas, la descomposición de varias sustancias entre estas las que contienen Nitrógeno es más acelerada; esto produce la reducción de grupos de grupos básicos en el carbón, lo cual impide una buena interacción química entre el absorbente y la superficie del adsorbato [25].

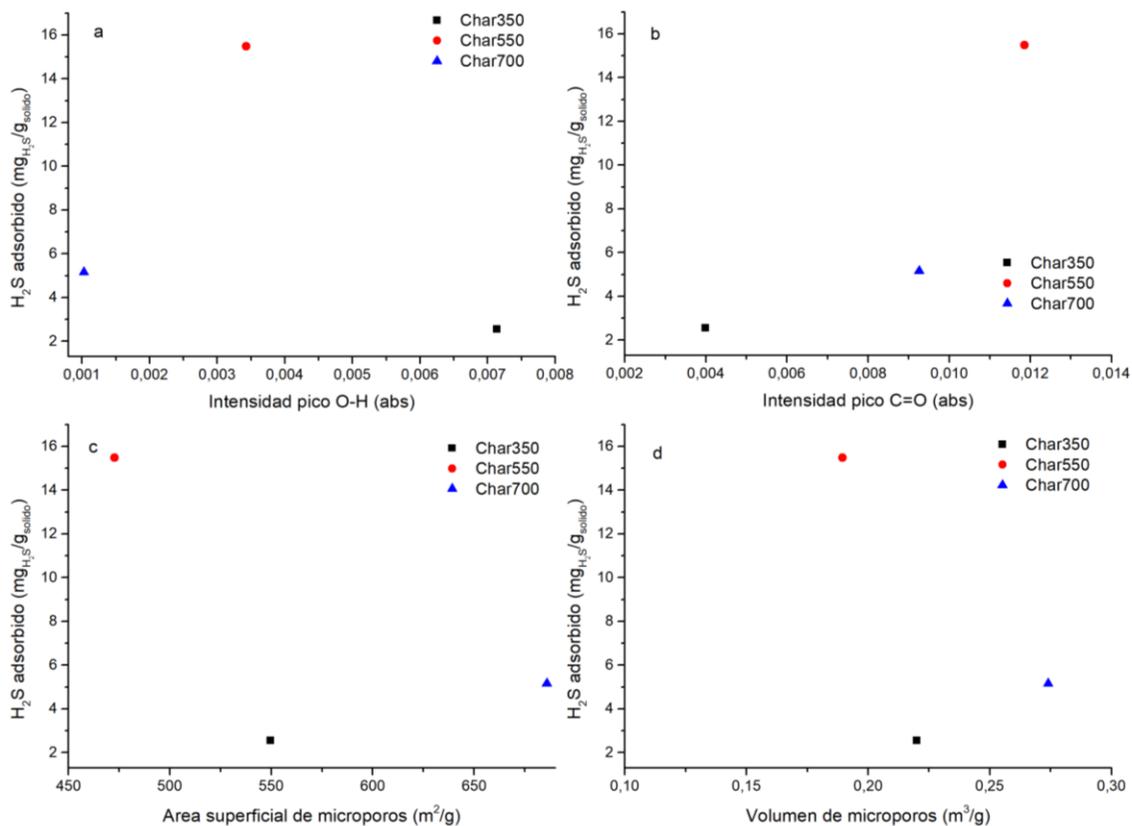
Figura 5-7 Capacidad de remoción de H₂S para las muestras de biochar y carbón activado.



La posterior activación demuestra mejorar de manera significativa la cantidad de H₂S adsorbida. Es posible observar un incremento de H₂S adsorbido de 15,48 a 28,48 mg/g para la muestra PKS-550 y de 5,02 a 22,58 mg/g para la muestra PKS-700 después de la activación. Con estas muestras, se mantiene una tendencia similar al comportamiento presentado por las muestras de biochar; sin embargo, es notable un aumento bastante

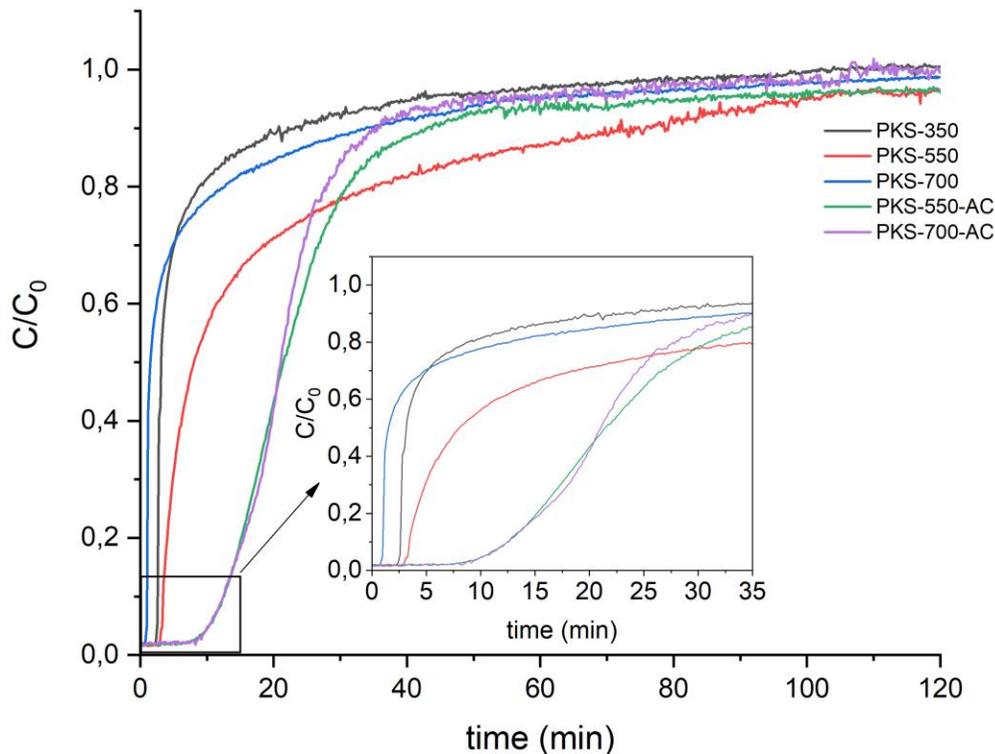
considerable (casi 5 veces) de la capacidad de remoción de H₂S en la muestra de biochar obtenida a 700°C posterior a la activación, demostrando el impacto positivo de una estructura porosa muy bien definida y una área superficial muy alta (superior a 2000 m²/g). Esta tendencia se puede observar en la figura 5-8, donde se presenta la relación entre la capacidad de adsorción de H₂S de las muestras de biochar obtenidas y su química superficial y características texturales. Los resultados obtenidos a partir de estas correlaciones confirman un efecto importante de los grupos oxigenados tipo carboxilo presentes en la superficie del biochar; este comportamiento permite sugerir que existen interacciones entre el oxígeno ligado a estos grupos funcionales y la molécula de H₂S promoviendo reacciones de oxidación en la superficie, lo cual está en concordancia con reportes previos [26].

Figura 5-8 Relación entre los grupos funcionales O-H y C=O con la capacidad de adsorción de H₂S (a y b), y entre el área superficial de microporos y volumen de microporos (c y d) de las muestras de biochar obtenidas a partir de pirólisis lenta.



En la figura 5-9 se observa la evolución de la concentración de H_2S medido a la salida del reactor durante el proceso de adsorción; esto es un indicativo de la rapidez y la efectividad que pueden tener los materiales carbonosos para retener el gas contaminante a medida que avanza el tiempo de contacto con este. De manera general, se puede observar que las muestras de biochar se saturan de manera más rápida, a diferencia de las muestras de carbón activado cuyo tiempo de ruptura (tiempo en el cual se empieza a saturar el material adsorbente) se puede prolongar hasta los 10 minutos. Es importante notar que a medida que la muestra exhibe una capacidad de adsorción superior, la pendiente de saturación es más inclinada, dando como indicativo que la reacción entre el gas y la superficie del sólido es más fuerte.

Figura 5-9 Curvas de saturación de H_2S respecto al tiempo de proceso.



Con el objetivo de analizar la retención de azufre en la superficie de las muestras estudiadas, se midió el %S después del proceso de adsorción; dichas mediciones se

pueden observar en la Tabla 5-2. Los resultados obtenidos muestran que previo al proceso de adsorción, el contenido de azufre fue indetectable para todas las muestras, por tanto, se considera despreciable para estas. Posterior a la adsorción, se observa un aumento importante en el %S de todas las muestras evaluadas. Es interesante observar una tendencia notable del aumento del porcentaje de azufre a medida que el material presenta una mayor capacidad de retención de H_2S . Este fenómeno se pudo confirmar mediante microscopía SEM a partir de emisión de electrones retrodispersados; como se puede observar, en la muestra previo al proceso de adsorción (ver figura 10) se presenta el carbono (C) como elemento predominante e la superficie del sólido, lo cual concuerda con lo obtenido a partir del análisis elemental presentados en el capítulo 4, por otro lado, se observan varios puntos con un contenido muy definido de Si y O, atribuidos a las cenizas formadas durante el proceso térmico. Después de la adsorción (ver figura 11) es evidente la aparición de azufre dispersado en toda la superficie carbonosa, confirmando la retención de cierta cantidad de azufre del H_2S en el sólido. Basados en los resultados obtenidos, se puede asumir que el H_2S se adsorbe en sitios activos de la muestra carbonosa. Un posible mecanismo de reacción indica que el H_2S se descompone en HS^- al entrar en contacto con la superficie; a su vez, el oxígeno difuso entre los poros promueve la oxidación del HS^- en azufre elemental, el cual se deposita en la superficie y los poros del char (ver Figura 5-10) [27]. Los materiales carbonosos obtenidos a partir de cuesco de palma a altas temperaturas de pirólisis presentan un aumento en el pH superficial [28]; en superficies alcalinas, los sitios activos promueven la ionización del H_2S y la formación de sulfuros que previenen la continua oxidación de estos, lo que confirma dicha prevalencia del azufre elemental en la superficie a medida que aumenta la proporción del H_2S adsorbido [16].

Figura 5-10. Mecanismo de reacción durante el proceso de adsorción de H₂S en materiales carbonosos. Elaboración propia.

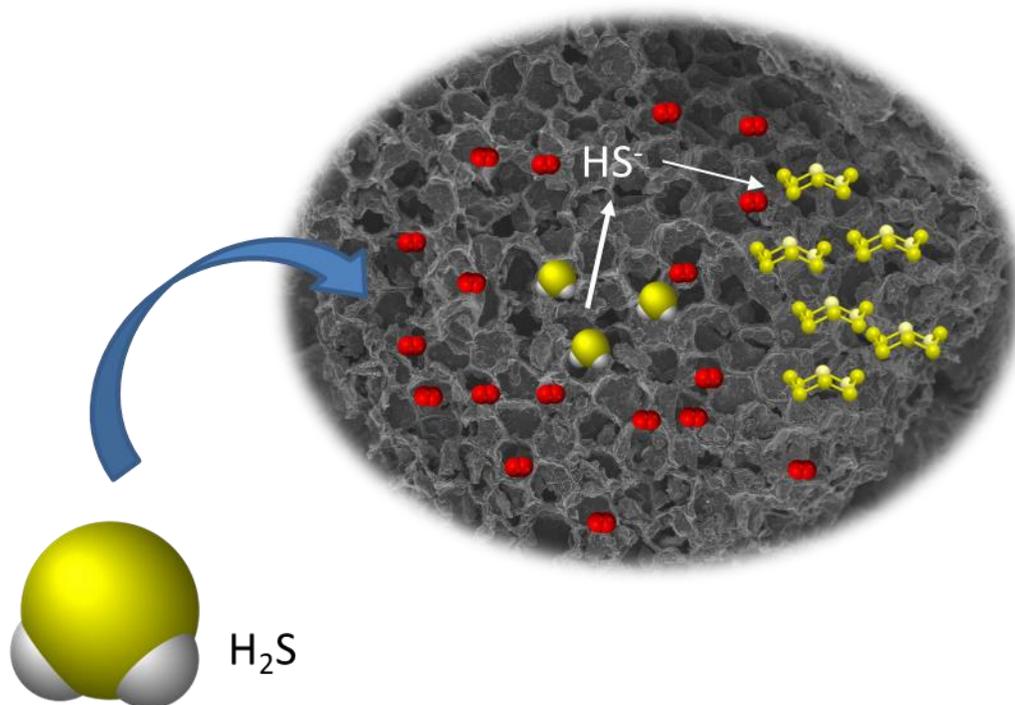


Tabla 5-2 Cambios en el contenido de azufre de las muestras antes y después del proceso de adsorción de H₂S.

Sample	S (%wt)		Adsorption capacity (mg/g)
	Before adsorption test	After adsorption test	
PKS-350	n.d	0,202	2,55
PKS-550	n.d	0,96	15,48
PKS-700	n.d	0,53	5,02
PKS-550-AC	n.d	4,78	28,49
PKS-700-AC	n.d	3,47	22,58

n.d: no detectado.

Figura 5-11 Micrografía SEM por medio de electrones retrodispersados. Mapas de elementos detectados en la superficie de la muestra PKS-700 antes del ensayo de adsorción.

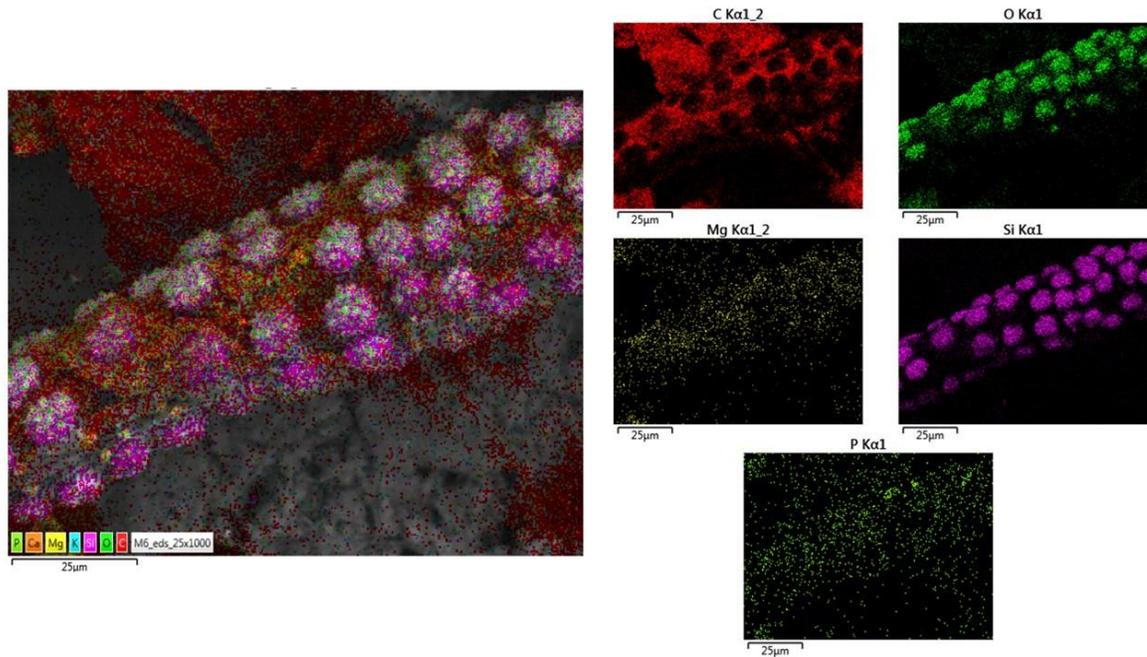
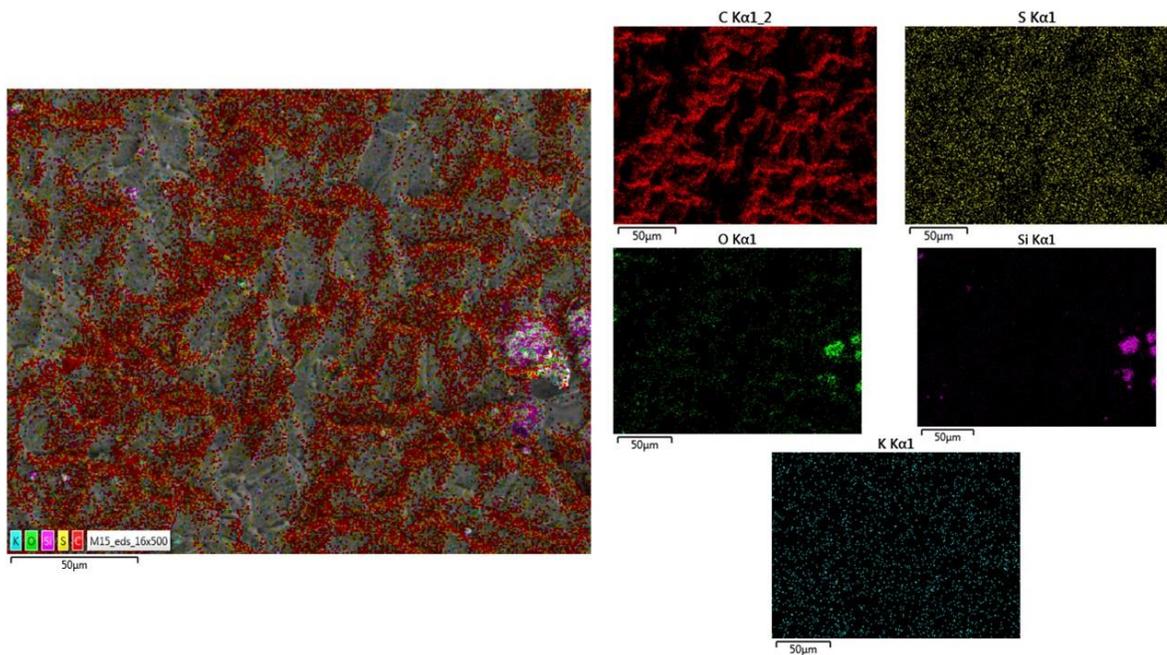


Figura 5-12 Micrografía SEM por medio de electrones retrodispersados. Mapas de elementos detectados en la superficie de la muestra PKS-700 posterior al ensayo de adsorción.



5.3 Conclusiones parciales

Se analizó el efecto de la pirólisis lenta y la activación física en el desempeño de los materiales carbonosos obtenidos para remover CO_2 y H_2S . Los resultados muestran que tanto el biochar como el carbón activado, son materiales aptos para remover este tipo de contaminantes. El incremento de la temperatura de pirólisis demostró ser beneficioso para la adsorción tanto de CO_2 como del H_2S como resultado del desarrollo de una estructura microporosa más definida; sin embargo, para el H_2S se encontró que temperaturas de pirólisis demasiado elevadas (700°C) disminuye drásticamente el desempeño en la remoción de este gas contaminante, dilucidando un efecto combinado entre la química superficial del sólido y la estructura porosa desarrollada. Los carbones activados obtenidos presentan un aumento importante en la remoción de ambos gases, producto de la formación de poros más grandes y sitios activos más específicos. Se encontró además que durante el proceso de adsorción de H_2S , este se descompone en azufre elemental que queda impregnado en la superficie del sólido, producto de reacciones oxidativas entre el H_2S y el oxígeno difuso en los poros.

Referencias

- [1] M. C. Castrillon *et al.*, "CO₂ and H₂S Removal from CH₄-Rich Streams by Adsorption on Activated Carbons Modified with K₂CO₃, NaOH, or Fe₂O₃," *Energy and Fuels*, vol. 30, no. 11, pp. 9596–9604, Nov. 2016, doi: 10.1021/acs.energyfuels.6b01667.
- [2] I. Majchrzak-Kucęba and M. Sołtysik, "The potential of biocarbon as CO₂ adsorbent in VPSA unit," *J Therm Anal Calorim*, vol. 142, no. 1, pp. 267–273, Oct. 2020, doi: 10.1007/s10973-020-09858-7.

-
- [3] A. C. Fernandes *et al.*, “Storage and delivery of H₂S by microporous and mesoporous materials,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 320, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.micromeso.2021.111093.
- [4] F. Cheng and X. Li, “Preparation and application of biochar-based catalysts for biofuel production,” *Catalysts*, vol. 8, no. 9, pp. 1–35, 2018, doi: 10.3390/catal8090346.
- [5] R. Ranguin *et al.*, “Biochar and activated carbons preparation from invasive algae *Sargassum* spp. For Chlordecone availability reduction in contaminated soils,” *J Environ Chem Eng*, vol. 9, no. 4, p. 105280, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105280.
- [6] S. Zhang, T. Chen, Y. Xiong, and Q. Dong, “Effects of wet torrefaction on the physicochemical properties and pyrolysis product properties of rice husk,” *Energy Convers Manag*, vol. 141, pp. 403–409, 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2016.10.002.
- [7] W. Li, K. Yang, J. Peng, L. Zhang, S. Guo, and H. Xia, “Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars,” *Ind Crops Prod*, vol. 28, no. 2, pp. 190–198, 2008, doi: 10.1016/j.indcrop.2008.02.012.
- [8] E. Scapin *et al.*, “Activated carbon from rice husk biochar with high surface area,” *Biointerface Res Appl Chem*, vol. 11, no. 3, pp. 10265–10277, 2021, doi: 10.33263/BRIAC113.1026510277.
- [9] X. Zhu, R. Zhang, S. Rong, L. Zhang, and C. Ma, “A systematic preparation mechanism for directional regulation of pore structure in activated carbon including specific surface area and pore hierarchy,” *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 158, Sep. 2021, doi: 10.1016/j.jaap.2021.105266.
- [10] V. Gasquet, B. Kim, L. Sigot, and H. Benbelkacem, “H₂S Adsorption from Biogas with Thermal Treatment Residues,” *Waste Biomass Valorization*, vol. 11, no. 10, pp. 5363–5373, Oct. 2020, doi: 10.1007/s12649-020-00998-3.
- [11] S. Sethupathi *et al.*, “Biochars as potential adsorbers of CH₄, CO₂ and H₂S,” *Sustainability (Switzerland)*, vol. 9, no. 1, 2017, doi: 10.3390/su9010121.

- [12] A. Sharma, J. Jindal, A. Mittal, K. Kumari, S. Maken, and N. Kumar, "Carbon materials as CO₂ adsorbents: a review," *Environ Chem Lett*, vol. 19, no. 2, pp. 875–910, 2021, doi: 10.1007/s10311-020-01153-z.
- [13] J. Y. Lai, L. H. Ngu, S. S. Hashim, J. J. Chew, and J. Sunarso, "Review of oil palm-derived activated carbon for CO₂ capture," *Carbon Letters*, vol. 31, no. 2. Springer, pp. 201–252, Apr. 01, 2021. doi: 10.1007/s42823-020-00206-1.
- [14] B. Aghel, S. Behaein, and F. Alobiad, "CO₂ capture from biogas by biomass-based adsorbents: A review," *Fuel*, vol. 328. Elsevier Ltd, Nov. 15, 2022. doi: 10.1016/j.fuel.2022.125276.
- [15] K. S. Ro *et al.*, "Pilot-scale h₂s and swine odor removal system using commercially available biochar," *Agronomy*, vol. 11, no. 8, Aug. 2021, doi: 10.3390/agronomy11081611.
- [16] Q. Ma, W. Chen, Z. Jin, L. Chen, Q. Zhou, and X. Jiang, "One-step synthesis of microporous nitrogen-doped biochar for efficient removal of CO₂ and H₂S," *Fuel*, vol. 289, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119932.
- [17] N. Gil-Lalaguna *et al.*, "CO₂ adsorption on pyrolysis char from protein-containing livestock waste: How do proteins affect?," *Science of the Total Environment*, vol. 846, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.157395.
- [18] M. M. Dubinin, "FUNDAMENTALS OF THE THEORY OF ADSORPTION IN MICROPORES OF CARBON ADSORBENTS: CHARACTERISTICS OF THEIR ADSORPTION PROPERTIES AND MICROPOROUS STRUCTURES," 1989.
- [19] N. S. Nasri, U. D. Hamza, S. N. Ismail, M. M. Ahmed, and R. Mohsin, "Assessment of porous carbons derived from sustainable palm solid waste for carbon dioxide capture," in *Journal of Cleaner Production*, Elsevier Ltd, May 2014, pp. 148–157. doi: 10.1016/j.jclepro.2013.11.053.
- [20] M. S. Khosrowshahi *et al.*, "The role of surface chemistry on CO₂ adsorption in biomass-derived porous carbons by experimental results and molecular dynamics simulations," *Sci Rep*, vol. 12, no. 1, Dec. 2022, doi: 10.1038/s41598-022-12596-5.

-
- [21] C. Wang *et al.*, “Adsorption of water on carbon materials: The formation of ‘water bridge’ and its effect on water adsorption,” *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*, vol. 631, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.colsurfa.2021.127719.
- [22] C. Goel, S. Mohan, and P. Dinesha, “CO₂ capture by adsorption on biomass-derived activated char: A review,” *Science of the Total Environment*, vol. 798. Elsevier B.V., Dec. 01, 2021. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149296.
- [23] J. Chen *et al.*, “Enhanced CO₂ Capture Capacity of Nitrogen-Doped Biomass-Derived Porous Carbons,” *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 4, no. 3, pp. 1439–1445, Mar. 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01425.
- [24] S. Ding and Y. Liu, “Adsorption of CO₂ from flue gas by novel seaweed-based KOH-activated porous biochars,” *Fuel*, vol. 260, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2019.116382.
- [25] F. Sun *et al.*, “Nitrogen-rich mesoporous carbons: Highly efficient, regenerable metal-free catalysts for low-temperature oxidation of H₂S,” *ACS Catal*, vol. 3, no. 5, pp. 862–870, May 2013, doi: 10.1021/cs300791j.
- [26] A. Bagreev and T. J. Bandosz, “On the mechanism of hydrogen sulfide removal from moist air on catalytic carbonaceous adsorbents,” *Ind Eng Chem Res*, vol. 44, no. 3, pp. 530–538, Feb. 2005, doi: 10.1021/ie049277o.
- [27] F. Sun, J. Gao, X. Liu, Y. Yang, and S. Wu, “Controllable nitrogen introduction into porous carbon with porosity retaining for investigating nitrogen doping effect on SO₂ adsorption,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 290, pp. 116–124, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.12.044.
- [28] N. Marquez Ruiz, “Evaluación del efecto de la aplicación de biochar en suelos agrícolas basado en la migración de nutrientes,” Master Thesis, Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2022.

6. Conclusiones y recomendaciones

6.1 Conclusiones generales

- Para el desarrollo de una estructura porosa bien definida en el biochar obtenido de pirólisis lenta altas temperaturas (700°C) son favorables. Los procesos de desvolatilización y de degradación de compuestos derivados de la celulosa y la hemicelulosa son más severos a altas temperaturas, a su vez, La liberación incompleta de volátiles puede generar una disminución parcial del área superficial de microporos debido a la Re-polimerización de volátiles que generan taponamientos de poros previamente formados.
- El vapor y el dióxido de carbono presentan diferencias marcadas en su mecanismo de acción. El vapor, promueve un ensanchamiento de los poros a expensas del desarrollo de área superficial, demostrando su alta reactividad durante la activación. El dióxido de carbono favorece el desarrollo de más microporos con altas áreas superficiales, a su vez que permite ensanchar un poco más los microporos previamente formados en el biochar.
- Se revelaron cambios en la dinámica de transformación del sólido durante la pirólisis al ser sometido a una etapa previa de torrefacción como pretratamiento. Al torrefactar la muestra durante cierto tiempo antes de continuar la pirólisis son más rápidas y efectivas las reacciones de desoxigenación que las de deshidratación, lo que se traduce en un aumento paulatino de la intensidad de los grupos funcionales -OH en el biochar a medida que se aumenta la temperatura de torrefacción previa. La torrefacción, promueve la disminución de grupos funcionales C=O contenidos

en la superficie del biochar. La pérdida de compuestos volátiles vía CO_2 es más favorecida producto la torrefacción previa de la biomasa.

- La torrefacción es favorable para aumentar el rendimiento de sólidos posterior a la pirólisis, gracias a la degradación previa de la hemicelulosa y la celulosa antes de ser sometida a temperaturas más fuertes.
- El desarrollo de una estructura porosa bien definida favorece en términos generales la capacidad de adsorción de CO_2 tanto en el biochar como en el carbón activado. Sin embargo, adicional a esto, para la adsorción de H_2S una estructura porosa muy bien definida no aparenta ser suficiente para mejorar la capacidad de adsorción, implicando así un efecto combinado de esta con la química superficial del sólido.
- El biochar y carbones activados obtenidos a partir de pirólisis lenta son afines con moléculas gaseosas polares y con enlaces covalentes, resultando en un mayor desempeño en la adsorción de este tipo de gases (H_2S)

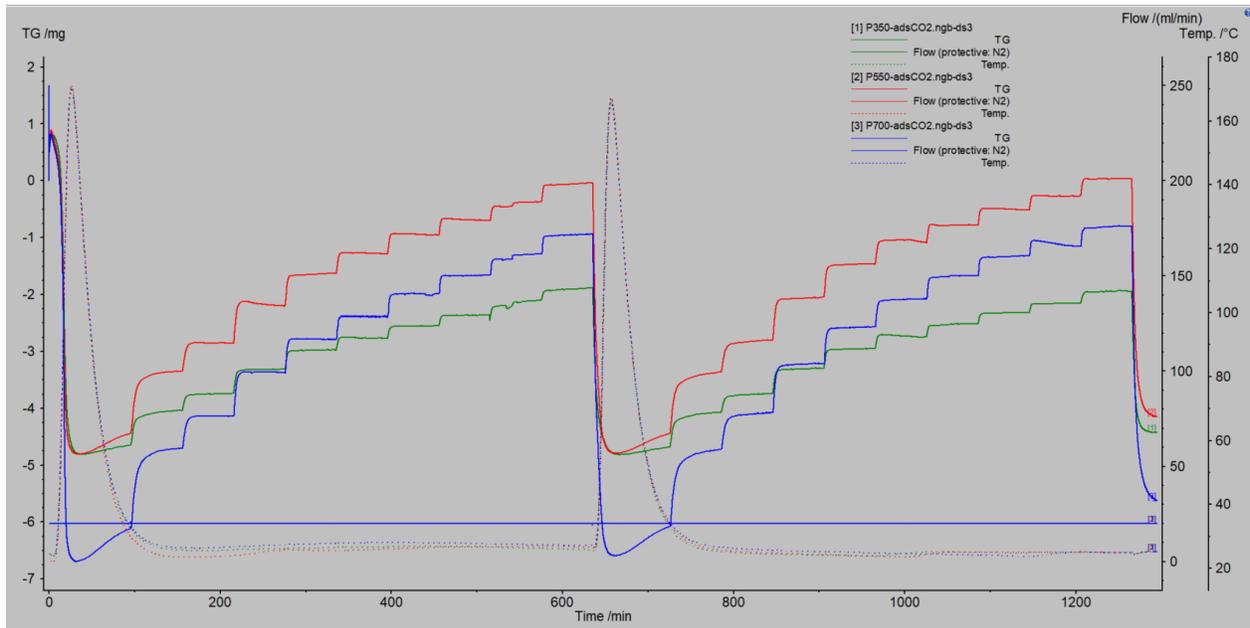
6.2 Trabajos futuros.

- Investigar el efecto de los cambios inducidos por la torrefacción previa en el uso del biochar como mecanismo para la remediación de suelos degradados.
- Comparar el desempeño de los materiales obtenidos a partir de pirólisis lenta y activación física en la remoción de contaminantes pesados en fase acuosa.
- Validar analíticamente los cambios en la estructura porosa que sufre el biochar a partir de su activación en diferentes atmósferas.

- Investigar a detalle el efecto de la torrefacción en la reactividad del agente gasificante durante la activación de biochar pretratados mediante este proceso termoquímico.
- Profundizar en el cambio estructural durante la desvolatilización de la biomasa sometida a diferentes grados de torrefacción.
- Explorar nuevas rutas de pretratamientos que además de incrementar el rendimiento de sólidos promuevan el aumento de la estructura porosa del char, sin afectar de manera significativa su química superficial.

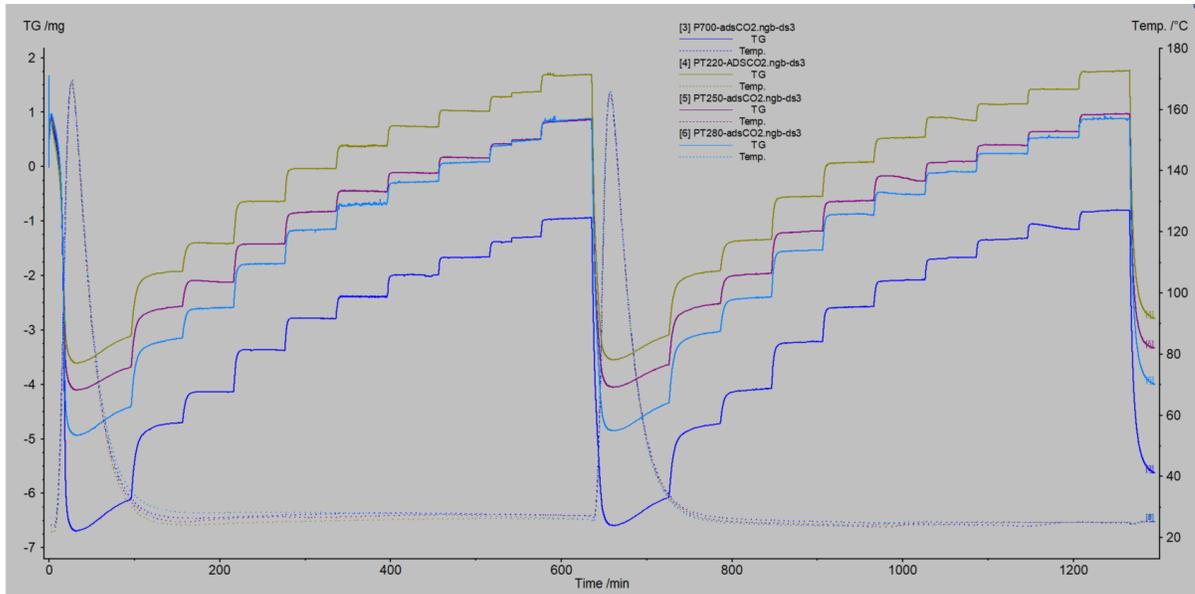
A. Anexo 1. Curvas de ganancia de masa obtenidas durante los ensayos de adsorción de CO₂ en balanza termogravimétrica

Curvas TGA de las muestras de biochar obtenidas a diferentes temperaturas de pirólisis



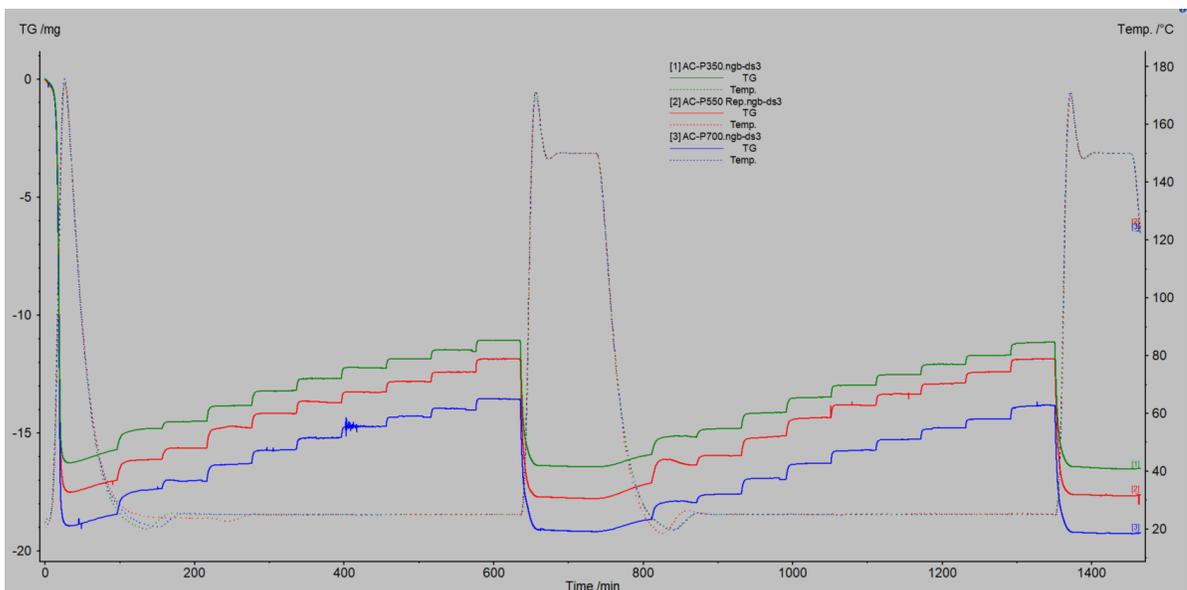
Curvas de ganancia de masa durante ensayos de adsorción de CO₂ en balanza termogravimétrica para las muestras char350 (líneas verdes), Char550 (líneas rojas) y char 700 (líneas azules).

Curvas TGA de las muestras de biochar obtenidas a partir de cuesco de palma previamente torrefactado



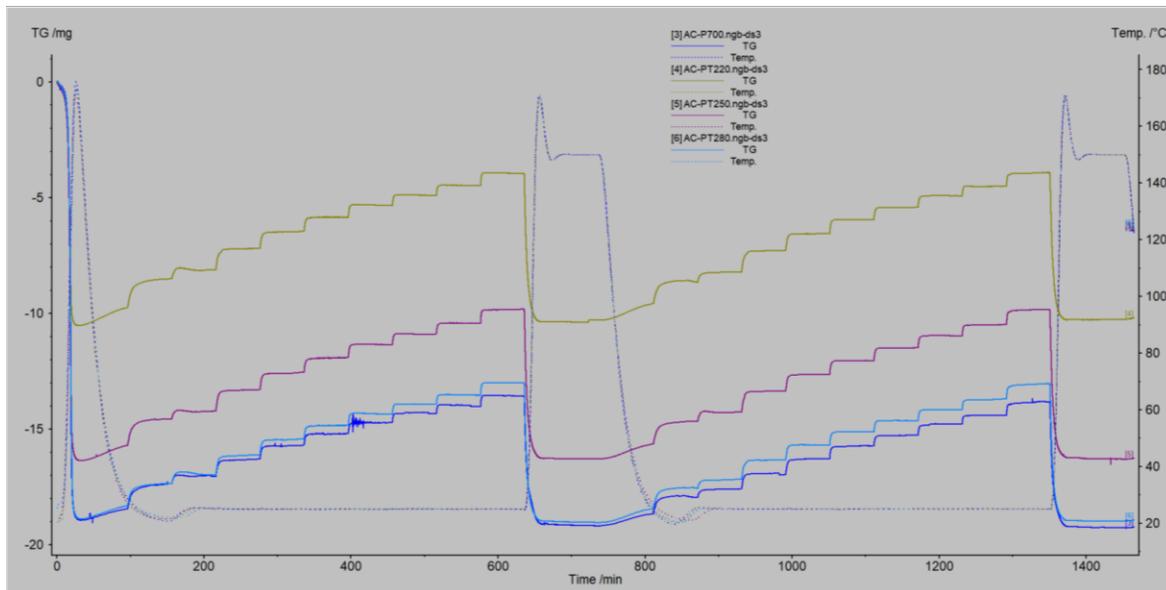
Curvas de ganancia de masa durante ensayos de adsorción de CO₂ en balanza termogravimétrica para las muestras char700 (línea azul oscuro), T220-Char700 (línea verde) y T250-char700 (línea violeta) y T280-Char700 (línea azul claro).

Curvas TGA de las muestras de carbón activado preparadas a partir de biochar obtenidos a diferentes temperaturas de pirólisis



Curvas de ganancia de masa durante ensayos de adsorción de CO₂ en balanza termogravimétrica para las muestras AC-char350 (líneas verdes), AC-Char550 (líneas rojas) y AC-char 700 (líneas azules).

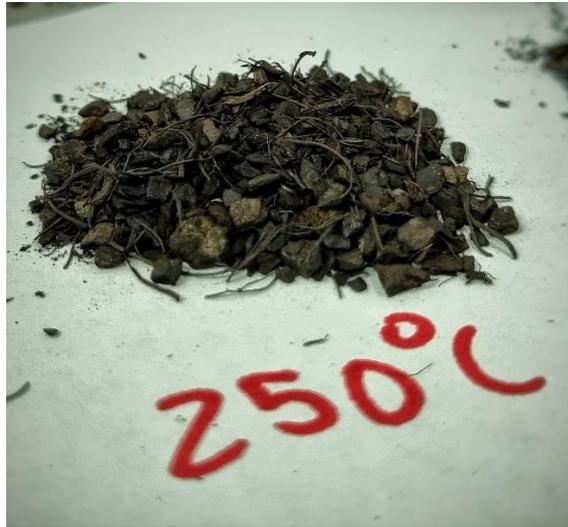
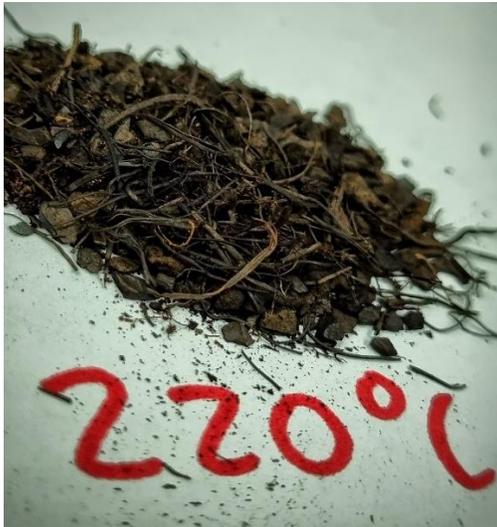
Curvas TGA de las muestras carbón activado preparadas a partir de biochar obtenido a partir de cuesco de palma previamente torrefactado



Curvas de ganancia de masa durante ensayos de adsorción de CO₂ en balanza termogravimétrica para las muestras AC-char700 (línea azul oscuro), AC-T220-Char700 (línea verde) y AC-T250-char700 (línea violeta) y AC-T280-Char700 (línea azul claro).

B. Anexo 1. Registro fotográfico muestras obtenidas.

- Muestras de biochar obtenidas



- **Muestras de carbón activado**



Carbón activado en atmósfera de CO_2 durante 6 horas, a partir del biochar de pirólisis a 700°C



Carbón activado obtenido en atmósfera de vapor de agua durante 2 horas, a partir del biochar de pirólisis a 700°C

C. Anexo 2. Equipos utilizados.



Horno horizontal de lecho fijo empleado para las pruebas de pirólisis y activación física



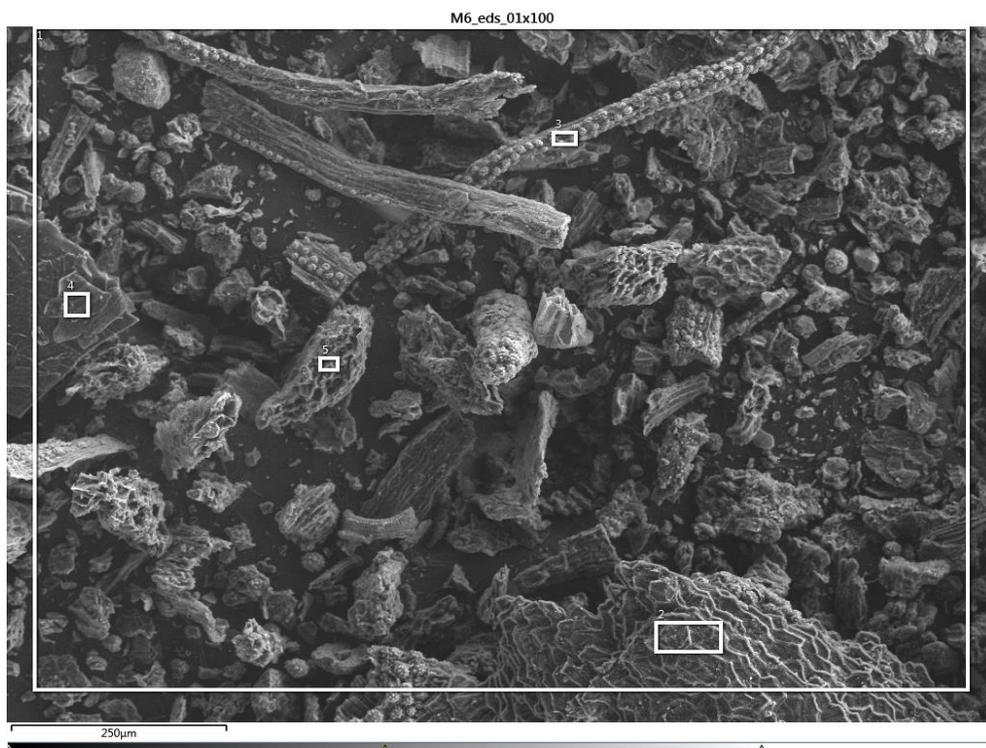
Montaje experimental ensayos de adsorción de H_2S en lecho fijo.



Reactor utilizado para ensayos de adsorción en lecho fijo.

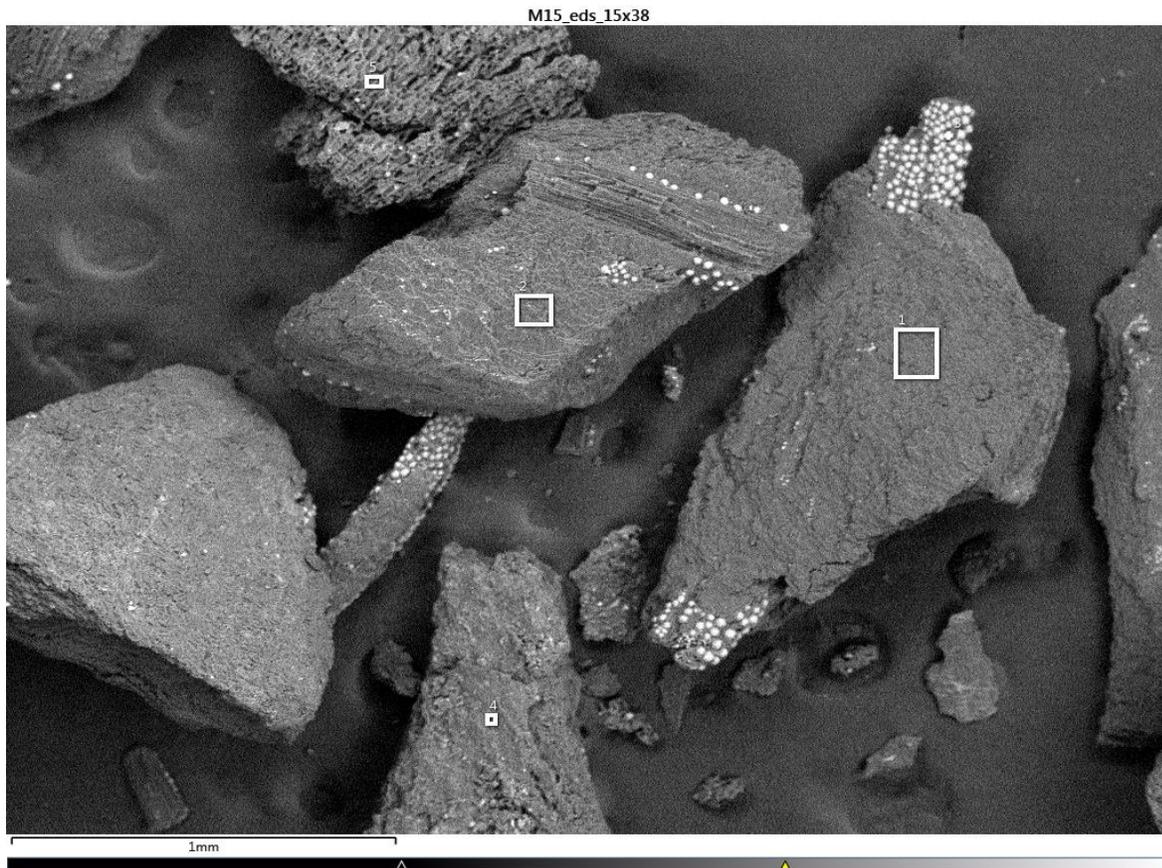
D. Anexo 3. Análisis EDX biochar antes y después de la adsorción del H₂S

- Análisis EDX antes de la adsorción de H₂S en la muestra de biochar obtenida a 700°C.



%Wt Spectrum Label	C	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Total
1	77,25	15,01	0,57	0,21	3,3	0,63	0,15	1,27	0,98	0,64	100
2	88,13	7,78	0,27		2,29	0,14		1,39			100
3	57,8	25,28	0,29		15,68			0,66	0,29		100
4	82,4	12,69	0,63	0,1	0,6	0,33	0,22	1,83	1,19		100
5	92,16	4,94	0,2		0,65	0,29		1,42	0,35		100

- Análisis de EDX después de la adsorción de H₂S



%Wt												
Spectrum Label	C	O	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Fe	Total	
M15_generalx38	79,92	14,31	0,32	0,08	1,15	0,26	2,45	0,74	0,48	0,3	100	
1	89,94	6,4	0,12		0,21		2,71	0,62			100	
2	85,41	4,69			0,69	0,2	7,45	1,56			100	
3	14,1	49,13			36,77						100	
4	84,75	8,06	0,82		1,95	0,36	2,31	0,95	0,81		100	
5	73,86	10,58	1,46			3,57	3,32	5,72	1,49		100	

E. Anexo 4. Parámetros obtenidos de las isotermas Langmuir y Freundlich

- Parámetros Lagmuir y Freundlich capítulo 2

muestra	Freundlich			Langmuir		
	R2	kf	n	R2	Cm	Kg
Char700	0,9962	76,82	2,10	0,9697	69,44	6,86
T220-CHAR	0,9978	68,85	2,00	0,9811	64,10	5,78
T250-CHAR	0,9987	67,60	2,00	0,9732	62,11	5,96
T280-CHAR	0,9993	78,07	1,96	0,9794	72,46	5,75
AC-CHAR700	0,9953	100,14	1,80	0,9435	89,29	5,33
AC-T220CHAR	0,9964	100,62	1,77	0,9516	90,91	5,00
AC-T250CHAR	0,9948	113,69	1,66	0,9459	103,09	4,41
AC-T280CHAR	0,997	115,55	1,60	0,9641	108,70	3,83