

UNIVERSIDAD DE MATANZAS "CAMILO CIENFUEGOS"

FACULTAD DE INGENIERÍAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA



TRABAJO DE DIPLOMA

Título: Producción de carbón primario a partir de la cáscara de la *Jatropha curcas*.

Tesis presentada en opción al título de Ingeniero Químico.

Autor: Rubén Santana Suárez

Tutores: MSc. Ariel García Cruz

Dra. Lourdes González Saéz.

Matanzas, 2013.

Declaración de autoridad

Mediante este documento declaro ser el único autor del trabajo de Tesis presentada en opción al título de Ingeniero Químico:

Producción de carbón primario a partir de la cáscara de la *Jatropha curcas*. Autorizo al Departamento de Química e Ingeniería Química, perteneciente a la Facultad de Ingenierías de la Universidad de Matanzas “Camilo Cienfuegos” a hacer uso libremente del mismo con el objetivo y finalidad que estime conveniente.

Firma del Estudiante: _____

Fecha: _____

Nota de aceptación

_____ Presidente del Tribunal	_____ Firma
_____ Secretario del Tribunal	_____ Firma
_____ Miembro del Tribunal	_____ Firma
_____ Miembro del Tribunal	_____ Firma
_____ Miembro del Tribunal	_____ Firma
_____ CIUDAD	_____ FECHA

Pensamiento

“Este país tiene que ser necesariamente un país de hombres de ciencia”.

Fidel Castro Ruz.

Dedicatoria

Dedico este trabajo de diploma a las personas más importantes de mi vida, que son mi madre y mi padre, ellos con su esfuerzo luchan por mi bienestar, por lograr de mi un hombre de principio, a mis familiares y novia quienes me han brindado confianza y apoyo en esta importante etapa de mi vida.

Agradecimientos

Quiero dar gracias a todas aquellas personas que confiaron en mi capacidad como estudiante, para alcanzar esta meta en tan importante etapa de mi vida.

Gratifico el apoyo brindado a:

- ✦ Los profesores del departamento de química e ingeniería química, quienes han hecho posible mi formación como profesional.
- ✦ Ariel García, Lourdes González y Jesús L. Orosco los cuales dedicaron gran parte de su tiempo y esfuerzo en la realización de este trabajo investigativo.
- ✦ Mis familiares, de los que recibí ayuda incondicional.

Opinión del Tutor

1 – Datos sobre la Tesis.

Título: “Producción de carbón primario a partir de la cáscara de la *Jatropha curcas*.”

Estudiante: Rubén Santana Suárez.

2- Datos del Tutor: Ariel García Cruz

Máster en Medio Ambiente, Profesor Asistente

3. CONTENIDO DE LA OPINIÓN DEL TUTOR:

Fecha de elaboración: _____

Firma: _____

RESUMEN

En el presente trabajo de diploma se obtiene un carbón primario y se estudia sus propiedades química-físicas con vista a ser utilizado en el proceso de elaboración de azúcar refinado. Como materia prima para su fabricación se utiliza la cáscara del fruto de la *Jatropha curcas*, y mediante carbonización a 180 °C y haciendo uso de ácido sulfúrico como reactivo activante, se obtiene el carbón utilizado en el estudio. Se realiza un estudio estadístico experimental para conocer las condiciones de trabajo del carbonizado, partiendo de parámetros utilizados en la etapa de filtrado en los centrales; se caracterizan los carbonizados obtenidos, se determina el porcentaje de rendimiento, el índice de consumo para el carbonizado alcanzado y se propone un posible diagrama de flujo para su producción. En el estudio se obtuvo un 48 % de rendimiento en la síntesis del carbonizado a partir de ácido sulfúrico. Además se alcanzó un 86,8 % de remoción para el azul de metileno, un 48,6 % de remoción del licor preparado y 29,4 %Rem/gCarbón (80 °C, 30 min y 1,5 g). El índice de consumo para el carbón es de 37 kg por tonelada métrica de azúcar.

ABSTRACT

In this work is obtained a primary coal and its chemical-physical properties are studied in order to use it in the refine sugar process. As raw material, the *Jatropha curcas* fruit shell is used, and by means of carbonization at 180 °C, and using sulfuric acid as activating reagent, the material used is this studied is obtained. An experimental statistical study was made in order to know the correct work conditions, using the parameters utilized in filtrate stage of the sugarcane factories. The coals obtained are characterized, the yields are determined, the index of consumption for the carbon is determined and the flow diagram for the production of the carbon is purposed. A 48% yield of the carbon was obtained in the synthesis using sulfuric acid as activating reagent. Besides, a 86,8 % of removal for methylene blue from the solution was also reached, as well as a 48,6 % of removal for the prepared liquor and 29,4% Rem/gCarbon (at 80 °C, 30 min and 1,5 g) was also obtained. The consumption index for the coal is 37 kg/metric ton of sugar.

Tabla de contenido:

Introducción.....	1
Capítulo 1. Análisis Bibliográfico.	
1.1 Biomasa.....	4
1.1.1 Clasificación de la biomasa.....	4
1.2 Aplicaciones de la biomasa.....	5
1.2.1 Usos en procesos especiales.....	5
1.3 <i>Jatropha curcas</i> L.....	6
1.3.1 Usos de la <i>Jatropha curcas</i> L.....	7
1.3.2 La <i>Jatropha curcas</i> L. y su uso en la producción de carbón activado.....	8
1.4 Carbón Activado.....	8
1.4.1 Métodos de obtención de carbón activado.....	10
1.4.1.1 Activación química.....	11
1.4.1.2 Activación física, térmica o del vapor.....	12
1.4.2 Aplicaciones del carbón activado.....	15
1.4.3 Características generales de los carbones activados.....	16
1.4.3.1 El área superficial.....	16
1.4.3.2 Los radios polares.....	16
1.4.3.3 Tamaño de la partícula.....	17
1.4.3.4 Índice del azul de metileno.....	17
1.4.3.5. La densidad aparente.....	17
1.5 Isotermas de adsorción.....	18

1.6 Gasificación.....	20
1.7 Industria azucarera.....	22
1.7.1 Usos del carbón activado en la industria azucarera.....	22
1.8 uso de la estadística en los experimentos.....	22
Conclusiones parciales.....	24
Capítulo 2: Materiales y métodos	
2.1 Descripción del proceso tecnológico en la producción de azúcar refino...	25
2.2 Obtención de los carbones primarios.....	27
2.2.1. Preparación de la materia prima para su uso en la síntesis.....	27
2.2.2. Caracterización de la materia prima.....	27
2.2.3. Carbonización con ácido sulfúrico (H_2SO_4).....	28
2.2.4. Carbonización con ácido fosfórico (H_3PO_4).....	29
2.2.5. Rendimiento para los carbonizados.....	29
2.2.6. Caracterización del carbonizado.....	29
2.3. Estudio estadístico experimental.....	31
2.4. Determinación del índice de carbón.....	33
Capítulo 3: Análisis de los resultados	
3.1 Caracterización de la materia prima.....	36
3.2. Obtención de los carbones mediante método químico con ácido sulfúrico y ácido fosfórico.....	37
3.2.1. Caracterización del carbonizado a partir del ácido sulfúrico (CPAS)...	38
3.3. Barrido de longitud onda.....	40
3.4. Curva de azúcar.....	41

3.5. Estudio estadístico experimental.....	41
3.5.1. Diseño de tamizado.....	41
3.5.2. Estudio experimental de superficie respuesta (Box-Behnken).....	42
3.5.3. Estudio del porcentaje de remoción de las impurezas presentes en la disolución azucarada.....	44
3.6. Índice de consumo del carbón por tonelada métrica de azúcar refino....	47
3.7. Descripción del diagrama de flujo propuesto para la planta de carbón primario.....	48
3.8 Descripción de la posible etapa de activación.....	50
3.9. Análisis de los residuales.....	50
Conclusiones.....	52
Recomendaciones.....	53
Referencias bibliográficas.....	54
Anexos.....	58

Introducción:

La biomasa, tanto por su origen como por su naturaleza, abarca un amplio conjunto de materias orgánicas que se caracterizan por su heterogeneidad.

En el marco energético puede considerarse a la biomasa como la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía. Aunque los recursos biomásicos pueden agruparse de forma general en agrícolas y forestales; también es considerada biomasa la materia orgánica de las aguas residuales y los lodos de depuradora, así como la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU), y otros residuos derivados de las industrias (Carpintero, 2006).

La Industria Azucarera Cubana en estos últimos años ha estado sumergida en un proceso de modernización, con el objetivo fundamental de aumentar la calidad de las producciones y lograr una disminución en los costos. En esta estrategia el mayor peso lo lleva el aumento de la producción cañera, los trabajos en la calidad y los costos del azúcar, pero existen otras variantes como la diversificación de las producciones, que puede llegar a ser una alternativa valiosa para lograr mayores ingresos (Klibansky, 1983).

El carbón activado es usado en la eliminación o reducción del color no deseable que posee el licor que sale del primer tratamiento que se le realiza al azúcar crudo en refino. Lo anterior se basa en la adsorción de los colorantes en la meso y macro-porosidad, debido al elevado peso molecular de los colorantes (Díaz, 1986).

El carbón activado es un adsorbente que presenta un elevado y variado grado de porosidad, una considerable superficie interna y un cierto contenido de grupos químicos superficiales; estas características son las responsables de sus propiedades adsorbentes, utilizadas en aplicaciones tanto en fase gaseosa como en fase líquida.

El carbón activado es un adsorbente muy versátil, porque el tamaño y distribución de sus poros en la estructura carbonosa pueden ser controlados para satisfacer las necesidades de purificación en la fase gaseosa y líquida, (Mozia *et. al.*, 2005).

El consumo de carbón activado para aplicaciones en fase líquida es una proporción muy elevada de uso total de este material, siendo en algunos países de hasta un 80 %. Las principales aplicaciones están relacionadas con el tratamiento de aguas y azúcares, (Rodríguez, 1998).

Este producto fundamentalmente de importación, presenta costos elevados. Su precio en el mercado en 1998 oscilaba entre 0,7-1 \$/kg USD, alcanzando para el año 2012, valores de 19 \$/kg USD.

En la fabricación del azúcar refino el carbón activado utilizado presenta un alto costo de importación, debido a esto los centrales azucareros de producción nacional no lo utilizan, siendo este imprescindible en la elaboración de un azúcar refino de alta calidad. Esta situación permite definir el siguiente

Problema:

La adquisición de carbón activado utilizado en la etapa de decoloración del proceso de obtención de azúcar refino, se encuentra limitada por los altos costos de importación.

Hipótesis:

La obtención de un carbón primario de producción nacional obtenido de cáscara de *Jatropha curcas*, constituye un adsorbente alternativo adecuado para la remoción de impurezas coloreadas en el proceso de elaboración de azúcar refino.

Objetivo general: Elaborar un carbón primario por activación química, a partir de la cáscara de la *Jatropha curcas*, capaz de remover las impurezas coloreadas del azúcar refino.

Objetivos específicos:

- Obtener el carbón primario de la cáscara de la *Jatropha curcas*.
- Seleccionar el carbón primario que reporta mejores capacidades de adsorción, teniendo en cuenta el agente activante empleado en el proceso de activación.
- Evaluar el poder de adsorción del carbón primario seleccionado en el proceso de decoloración del azúcar crudo en la industria azucarera.
- Realizar un balance de masa utilizando la cruz de cúbense en la etapa de cristalización, con el fin de determinar el índice de consumo por tonelada métrica de refino.

Capítulo 1. Análisis Bibliográfico

1.1 Biomasa

La biomasa abarca un amplio conjunto de materias orgánicas que se caracterizan por su heterogeneidad, tanto por su origen como por su naturaleza.

En el contexto energético, la biomasa puede considerarse como la materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía. Estos recursos biomásicos pueden agruparse de forma general en agrícolas y forestales. También se considera biomasa la materia orgánica de las aguas residuales y los lodos de depuradora, así como la fracción orgánica de los residuos sólidos urbanos (FORSU), y otros residuos derivados de las industrias (Carpintero, 2006).

La valoración de la biomasa puede hacerse a través de cuatro procesos básicos mediante los que puede transformarse en calor y electricidad: combustión, digestión anaerobia, gasificación y pirólisis (Naredo, et al, 1999).

1.1.1 Clasificación de la biomasa

Según Castell (2005) la biomasa, como recurso energético, puede clasificarse en biomasa natural, residual y los cultivos energéticos.

La biomasa natural es la que se produce en la naturaleza sin intervención humana; por ejemplo, la caída natural de ramas de los árboles en los bosques (*poda natural*).

La biomasa residual es el subproducto o residuo generado en las actividades agrícolas (poda, rastrojos, etc.), silvícolas y ganaderas, así como residuos de la industria agroalimentaria (alpechines, bagazos, cáscaras, vinazas, etc.) y en la industria de transformación de la madera (aserraderos, fábricas de papel, muebles, etc.), así como residuos de depuradoras y el reciclado de aceites, (Aguilar, 2006).

Por otra parte, los cultivos energéticos son aquellos que están destinados a la producción de biocombustibles.

Además de los cultivos existentes para la industria alimentaria (cereales y remolacha para la producción de bioetanol y oleaginosas para la producción de biodiesel), existen otros cultivos como los lignocelulósicos forestales y herbáceos.

1.2 Aplicaciones de la biomasa

La utilización de la biomasa para la generación de energía, es una de las aplicaciones más frecuentes, esta puede proporcionar energía sustitutiva a los combustibles fósiles, tales como los agrocombustibles líquidos (biodiesel o bioetanol), gaseosos (metano) o sólidos (leña). Su uso eficiente depende de que no se emplee más biomasa que la producción neta del ecosistema explotado, de que no se incurra en otros consumos de combustibles en los procesos de transformación, y de que la utilidad energética sea la más oportuna frente a otros usos posibles como abono y alimento (Carpintero, 2006).

Actualmente proporciona combustibles complementarios a los fósiles, ayudando al crecimiento del consumo mundial y de sus correspondientes impactos ambientales, sobre todo en el sector del transporte (Estevan, 2008). Este hecho contribuye a la ya amplia apropiación humana del producto total de la fotosíntesis en el planeta, que supera actualmente más de la mitad del total (Naredo, 1999), y que compite con el resto de las especies.

1.2.1 Usos en procesos especiales

Existen procesos termoquímicos que mediante reacciones exotérmicas transforman parte de la energía química de la biomasa en energía térmica. Dentro de estos métodos se encuentran la combustión y la pirólisis. La energía térmica obtenida puede utilizarse para la calefacción, el uso industrial en la generación de vapor, o para la transformación en energía eléctrica o mecánica.

La combustión completa de hidrocarburos consiste en la oxidación de éstos por el oxígeno del aire, obteniendo como productos de la reacción vapor de agua, dióxido de carbono y energía térmica.

Desde la edad antigua se obtiene carbón vegetal mediante pirólisis, que consiste en la combustión incompleta de biomasa a unos 500 °C con déficit de oxígeno. El humo producido en esa combustión es una mezcla de monóxido y dióxido de carbono, hidrógeno e hidrocarburos ligeros (Carpintero, 2006).

1.3 *Jatropha curcas* L

La *Jatropha curcas* L., es una planta perteneciente a la familia *Euphorbiaceae*. Este arbusto crece de forma silvestre en distintos tipos de suelos, inclusive, suelos semiáridos y con cantidades significativas de piedras, lo que la convierte en una planta atractiva, pues además del aceite contenido en su almendra, no compite con tierras usadas para el cultivo de plantas que produzcan frutos alimenticios. Es originaria de Mesoamérica, aunque actualmente es cultivada en América Central y del Sur, África y Asia (Makkar, 2007). A pesar de que su aceite no es comestible debido a la presencia de toxinas, el mismo puede ser convertido mediante reacción química de transesterificación a biodiesel y glicerol. También son conocidas especies mexicanas no tóxicas, pero las mismas deben crecer alejadas de las variedades tóxicas debido a la posible afectación por parte de estas últimas (Makkar, 2007).

En Cuba crece como planta silvestre en todo el archipiélago. Sin embargo no es hasta los meses de mayo a septiembre del 2009 que comienza a sembrarse con el objetivo de extraer aceite contenido en la almendra del fruto. El cultivo se ha extendido a las provincias Granma, Las Tunas, Sancti Spíritus, Matanzas y Guantánamo (granja Paraguay). En esta última fue inaugurada una planta de producción de biodiesel a partir de esta planta, con una capacidad de producción de 400 L por jornada de 8 h. El cultivo, investigación y desarrollo de esta planta como oleaginosa no comestible para la producción de biodiesel recibe apoyo financiero del proyecto cubano-suizo BIOMAS-Cuba (Suárez, 2007).

Es una oleaginosa de porte arbustivo que tiene más de 3 500 especies agrupadas en 210 géneros; alcanza de 3 a 6 m de altura y tiene una longevidad mayor de 50 años.

Es una especie perenne resistente a la sequía, subsistiendo con apenas 250–600 mm de lluvias al año y crece bien en tierras marginales (Openshaw, 2000). Bajo ciertas condiciones de humedad y fertilizantes anualmente se obtienen alrededor de 30 kg de fruto/planta, de las cuales 12 kg corresponden a la semilla y 18 kg a la cáscara. El rendimiento es de 12 t/frutos.ha, 4,8 t de semillas y 7,2 t de cáscara, según estudios realizados por Montes de Oca, (2005).

1.3.1 Usos de la *Jatropha curcas* L (*J. curcas*)

La almendra contenida en el fruto posee un triglicérido que puede ser convertido en biodiesel y glicerol mediante reacción de transesterificación. La producción de este aceite es el principal producto obtenido de esta planta, para lo cual se dedican grandes extensiones de tierras no fértiles, generando puestos de trabajos entre otras ventajas.

El aceite es el componente más importante para la aplicación industrial de la *J. curcas* y ha sido ampliamente aceptado para la producción de biodiesel. Según Martín, *et al*, (2008), debido a su rendimiento de aceite y a su composición en ácidos grasos, la *J. curcas* fue identificada como la oleaginosa no comestible más prometedora para la producción de biodiesel en Cuba.

Además del aceite, la *J. curcas* produce cantidades considerables de biomasa. La producción neta de biomasa, incluyendo frutos, tronco, ramas y hojas, puede alcanzar 11,8 t/ha al año (Sotolongo, *et al*, 2007). Una significativa parte de esta biomasa se quema o desecha.

En el proceso de producción de biodiesel se genera gran cantidad de residuos sólidos en forma de tortas de prensado, cáscaras y restos de fruto. Esos residuos pueden ser utilizados como fuente de carbón vegetal y como sustrato en la producción de biogás. La hidrólisis de la celulosa y las hemicelulosas presentes en esos materiales podría permitir aprovechamientos de mayor valor agregado a partir del procesamiento químico o biotecnológico de los azúcares producidos (García, 2012).

Esta versátil planta puede ser usada como cerca viva, en el tratamiento de enfermedades como la artritis, ictericia, lepra y SIDA, en la obtención de sustancias inhibidoras de enzimas, como son los inhibidores de tripsina, y en otras aplicaciones (Openshaw, 2000).

En la India el gobierno ha decidido usar el biodiesel un 5% en el nivel del diesel regular, aportando esto, grandes beneficios económicos. Según los datos anteriores se han plantado árboles de *J. curcas*, a ambos lados de las líneas del ferrocarril, hasta cubrir un área de 2 500 km². Otras de las medidas tomadas por los gobiernos locales, es la de prestar subsidio a los granjeros para propiciar el cultivo de la planta en las tierras áridas (Rengaraj, 1999).

1.3.2 La *Jatropha curcas* L. y su uso en la producción de carbón activado

Estudios realizados muestran el uso de carbones activados fabricados a partir de la cáscara de *J. curcas* para la adsorción del colorante azul brillante de remazol, concluyendo que 0,2 g de carbón activado remueven el 95% del colorante, el cual puede ser desorbido (80%) por NaOH 1N. Experimentos a escala de banco mostraron la eficacia de estos carbones para adsorber efluentes provenientes de industrias textiles (Kumar, 2009).

Se utiliza vapor de agua como agente activante, calentamiento por microondas y las condiciones óptimas de preparación de carbones activados de la cáscara de *Jatropha curcas*, son obtenidas a 900 °C, 19 min de activación y una relación de flujo de vapor de 5 g/min. Los carbones poseen un número de iodo igual a 988 mg/g, 1350 m²/g como área superficial, volumen de poro de 1,07 cm³/g y una micro-porosidad de 40,8 %, y se obtiene un rendimiento de 16,6 % con respecto a la cáscara inicial (Duan Xin-hui, 2011).

1.4 Carbón Activado

Los carbones en diferentes formas juegan un importante rol en las industrias. Estos se producen de materiales carbonosos naturales, mediante alguna forma de proceso termal, las diferencias algunas veces no son completamente apreciadas; por lo tanto es interesante saber diferenciar entre las varias formas de carbones industriales (*Introduction to activated carbón, s/f*).

Diamante: Es la única forma de carbón, el cual es más fácil encontrarlo en la naturaleza que producirlo. Esto es debido a las condiciones extremas de temperatura y presión, las cuales son necesarias para producir este cristal extremadamente duro.

Carbones negros: Son una clase de compuesto en los cuales las partículas son esféricas y tienen un tamaño entre 10 a 400 nm de diámetro. Se producen por combustión parcial de hidrocarburos líquidos y gaseosos con suministros restringidos de aire, teniendo muy bajo constituyente inorgánico. Su contenido en carbón es de 90 a 99 %, dependiendo del método de producción, siendo los mayores constituyentes el oxígeno y el hidrógeno.

Fibra de carbono: Es conocido desde hace mucho tiempo. En efecto Edison pirolizó algodón para hacer filamento de carbono para sus lámparas eléctricas hace 100 años atrás. El desarrollo actual de nuevas aplicaciones, le ha conferido importancia una vez más. Ejemplo de ello es el material para reforzar la cubierta de los aviones y naves espaciales donde el peso es un factor crítico.

Grafito: Es otra forma cristalina de carbono. Esto es una estructura laminar en los cuales los átomos forman hexágonos entre ellos. Los conjuntos de hexágonos forman a su vez capas regulares. Las aplicaciones son muy variadas, incluyendo electrodos y resistencias de hornos; así como moderadores de neutrones en reactores nucleares.

Carbonos porosos: Se obtienen como residuos después que los componentes volátiles, son removidos de materiales carbonaceos mediante procesos térmicos, ejemplo de ello tenemos, carbón, *lignite*, *peat* y madera.

Los productos más importantes en esta clase de carbón son: *coke*, *Chars* y carbonos activados.

En el caso de los carbonos negros, estos son carbonos elementales, pero contienen hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y azufre, más un número de constituyentes inorgánicos, los cuales están presentes en las materias primas originales.

Carbones activados: Aunque es ahora reconocido que la estructura porosa es la propiedad más importante de los carbones activados, inicialmente se creía que los carbones tenían que ser activados por tratamiento químico y con calor antes que este pudiera remover color, de aquí el nombre de carbón activado. Es ahora conocido que la remoción de impureza de gases y líquidos por el carbón activado es por adsorción y el proceso de activación simplemente incrementa el área superficial interna del carbón y el número de sitios disponibles para la adsorción.

Los carbones activados son materiales adsorbentes, los cuales son usados para purificar, decolorar y adsorber sustancias disueltas (Kumar, 2009). También se usan como catalizadores en procesos industriales (Rengaraj, 1999).

El carbón activado es un adsorbente preparado a partir de materiales carbonosos que se caracteriza por poseer una alta superficie interna, variedad de grupos funcionales y una buena distribución de poros, propiedades que le permiten atrapar una gran diversidad de moléculas. El carbón activado comercial, se fabrica de materiales convencionales como la cáscara de coco, turba, entre otros, pero los mismos poseen altos costos de producción (Namasivayam, 1997).

Según Kumar, (2009), se encuentra reportada la fabricación de carbones activados mediante activación ácida partiendo de materiales baratos y disponibles, tales como el bambú, semilla de melocotón, hierba y madera común, madera del tamarindo, residuos agrícolas, cáscara de arroz, pulpa de la remolacha, grano de sorgo, cáscara de trigo, lodos residuales (González, 2003).

1.4.1 Métodos de obtención de carbón activado

Para la activación de los carbones se utilizan métodos físicos (interacción con gases) y/o químicos. Hay dos ventajas importantes de la activación química sobre la física. Una de ellas es la menor temperatura utilizada en el proceso de activación química y la otra es el rendimiento, siendo mayor en la activación química debido a que se evita el sobre-quemado del carbón (Kula, 2008).

Rodrigues y Bhattacharyya citado por Kumar, (2009), plantean que la activación con ácido, seguida por el tratamiento termal, incrementa la capacidad de adsorción en gran magnitud debido a que aumenta el área superficial y el volumen del poro.

1.4.1.1 Activación química

En este tipo de activación el precursor se hace reaccionar con un agente químico y suele tener lugar en una única etapa, a temperaturas que pueden variar entre 350 y 900 °C. No obstante, es necesario una etapa posterior de lavado del carbón activado para eliminar los restos del agente activante y siempre que sea posible recuperar el mismo. A continuación se seca, muele y tamiza según el diámetro de partícula deseado (Menéndez, 2008).

Sintetizando los pasos a seguir para la obtención de carbón activado mediante método químico, se obtiene: 1-molienda, 2-impregnación, 3-tratamiento térmico, 4-lavado, 5-recuperación del agente activante, 6-secado, 7-molido, 8-tamizado.

El tratamiento ácido puede cambiar los grupos funcionales superficiales, la porosidad y por ende la estructura. La activación ácida aumenta la acidez del carbono activado pero el cambio en la estructura textural varía, dependiendo del ácido usado (Wang, 2007). Entre los agentes activantes utilizados se encuentran el cloruro de zinc, los hidróxidos de metales alcalinos, el cloruro de cesio, entre otros (Namasivayam, 1997).

Según Groso (1999), el método de deshidratación química solo puede aplicarse a materiales orgánicos, relativamente blandos y que están formados por moléculas de celulosa, como es el caso de la madera, para el tratamiento se usan sustancias como el ácido fosfórico, cloruro de zinc, carbonato de potasio, entre otros. Se carboniza el material deshidratado a temperaturas de 500 a 600 °C y se obtiene automáticamente una sustancia porosa.

La activación química hace uso de una sustancia deshidratante, que puede ser un ácido, el cual se mezcla con la materia prima y se somete a un tratamiento con una temperatura moderada.

Según Oviedo (2012) esta técnica debe ser aplicada cuidadosamente; por ejemplo, al usar como agente deshidratante el cloruro de zinc, los residuos de cinc pueden permanecer en el producto final, aún después del lavado. La activación ácida seguida por un tratamiento termal aumenta la capacidad de adsorción, ya que se logra aumentar el área superficial y el volumen del poro.

De acuerdo con Kumar (2009), la superficie del carbón, los grupos funcionales y la estructura del poro, van a depender del ácido utilizado como agente activante. Según los estudios realizados las diferentes sustancias utilizadas como reactivos son: cloruro de zinc, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico, entre otros; existe gran polémica con respecto a este planteamiento entre los diferentes autores.

La activación química con respecto a la física tiene como beneficio que logra en la activación de los carbones un mayor rendimiento y menor consumo de energía y como desventaja el producto obtenido debe ser tratado debido a que el método utilizado puede variar las propiedades físicas de las sustancias con las que interactúa,.

1.4.1.2 Activación física, térmica o del vapor

Cuando se parte de un material orgánico (madera, bagazo de caña, entre otros), el proceso se inicia con su carbonización, la cual debe realizarse a baja temperatura en la que no se favorezca la grafitación. Sin embargo en el caso de los carbones minerales suele ser necesario un lavado previo, para extraer contaminantes como azufre y metales pesados que típicamente se encuentran en los yacimientos. El carbón resultante se somete a temperaturas de 800 a 1 000°C en una atmósfera inerte o reductora, usualmente saturada con vapor de agua. En estas condiciones y al cabo de cierto tiempo, algunos átomos de carbón reaccionan y se gasifican en forma de dióxido de carbono y otros se recombinan y condensan en forma de las mencionadas placas gráficas (Groso, 1999).

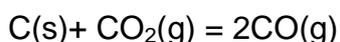
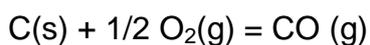
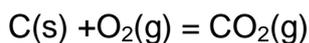
Según Oviedo (2012), el material carbonizado se trata con gases de la combustión, los cuales no se intercambian directamente, y vapor de agua a elevada temperatura, el cual se encarga de que se active el carbón.

La carbonización se lleva a cabo en dos etapas, 1-se elimina hidrógeno y oxígeno para dar lugar a una estructura porosa rudimentaria y 2-la etapa de gasificación del carbonizado, en la cual se expone a una atmósfera oxidante que elimina los productos volátiles y átomos de carbono, aumentando el volumen de poros y la superficie específica. Esta segunda etapa, se lleva a cabo a temperaturas entre los 700 y 1 100 °C. La carbonización es un proceso en el cual se convierten los materiales orgánicos en un carbón primario, por otra parte, la activación del mismo puede ser un proceso independiente o llevarse a cabo a continuación de ésta. La misma consiste en hacer reaccionar al agente activante con los átomos de carbono del carbonizado que está siendo activado; de forma que se produzca un “quemado selectivo” que va horadando progresivamente al carbonizado, con la consecuente generación de poros y se aumenta su porosidad hasta transformarlo en un carbón activado.

Otros autores como Rodríguez y Molina (2004), plantean que el precursor se debe calentar entre 800 y 1 000°C en ausencia de aire, se elimina agua y una gran cantidad de materiales volátiles (hidrocarburos volátiles, etc.), quedando un sólido carbonoso, denominado carbonizado, el cual posee una escasa capacidad de adsorción.

Para el desarrollo de la porosidad se efectúa una activación, la cual consiste en hacer reaccionar de forma controlada el carbonizado con gases como el dióxido de carbono, vapor de agua o una mezcla de ambos a elevadas temperaturas, usualmente por encima de 800°C. En estas condiciones el dióxido de carbono y el vapor de agua actúan como oxidantes suaves del carbonizado y eliminan selectivamente los átomos de carbono del interior de la partícula (Rodríguez y Molina, 2004).

En estudios recientes realizados por Menéndez (2008), se plantea que los agentes activantes que se suelen usar son: oxígeno (raramente a escala industrial), aire, vapor de agua (el más usado) y dióxido de carbono. Estos agentes dan lugar a las siguientes reacciones químicas que eliminan átomos de carbono, de esta forma se produce la porosidad.



Como se observa a través de las reacciones anteriores, la descomposición térmica de estos materiales biomásicos se produce a través de una serie compleja de reacciones químicas, además de procesos de transferencia de masa y calor, lo que hace difícil predecir su transcurso, ya que influyen variables tales como las condiciones de operación o el tipo de biomasa empleada (Menéndez, 2008).

Según Rodríguez (1991), en la variación de peso y densidad global durante la carbonización en función de la temperatura, se aprecian tres etapas. La primera (hasta 200 °C), se produce un secado del material, los cambios registrados son mínimos. En la segunda etapa (200-500 °C), se evidencian pérdidas de peso considerables debido a la eliminación del material volátil y alquitranes, a la vez se produce un descenso en la densidad, indicando la creación de porosidad. En la tercera, los cambios son mínimos, solamente ocurre una reorganización de la estructura del material. Teniendo en cuenta este criterio, se explica lo más simple posible, por Dougall (1991), cuáles son las transformaciones que ocurren. A medida que aumenta la temperatura, los compuestos primarios se polimerizan e independientemente de que el material original tenga cadenas alifáticas o aromáticas, se origina un sistema planar de moléculas tipo benceno condensadas, formándose así un sólido como resultado de las uniones C-C entre planos vecinos. Desde 400 hasta 700 °C, estos sistemas condensados crecen gradualmente, pero todos los átomos periféricos están unidos por enlaces químicos a átomos de hidrógeno o grupos hidrocarbonados, estas sustancias tienen alta resistividad eléctrica. Entre 700 y 800 °C, muchos de los átomos de hidrógeno y los grupos hidrocarbonados son eliminados, estos dejan pequeños cristallitos con estructura similar al grafito, lo que coincide con una drástica reducción de la resistividad eléctrica o un mayor ordenamiento.

Sí la carbonización se efectúa por encima de 1 000°C, la reactividad disminuye, pues se destruyen los centros activos en la superficie, el número de átomos en las aristas es reducido por reordenamiento, las dislocaciones desaparecen y los heteroátomos abandonan la estructura en gran medida por desvolatilización de compuestos de nitrógeno y oxígeno (Van Heek, 1991), principalmente por debajo del 50% de pérdida por combustión. De igual forma, a altas temperaturas, el proceso es rápido y el rendimiento de carbón es menor. Según plantea Miguez, (2012) y coincidiendo con sus criterios, los factores influyentes en el rendimiento y calidad del carbón activado son las propiedades físicas y químicas del material a utilizar, la temperatura de operación y el proceso empleado en la activación.

1.4.2 Aplicaciones del carbón activado

Los carbones activados son considerados unos de los materiales de mayor uso en la industria, usados generalmente en procesos de descontaminación de aguas residuales, recuperación de solventes, control de emisiones, decoloración de líquidos, eliminación de olores, soportes catalíticos, entre otros (Bandosz, 2006).

Según Kumar (2009), para la producción de carbón activado se debe partir de una materia prima con propiedades bien definidas tales como abundancia, dureza, estructura inherente de poros, alto contenido de carbono, bajo contenido de cenizas y alto rendimiento en masa durante el proceso de carbonización. Loannidou y Zabaniotou, citado por Kumar (2009), demostraron que materias primas como la madera, el carbón, lignito, endocarpios y huesos de algunas frutas como el coco y las olivas, presentan buenas propiedades para la activación. En Cuba, es posible encontrar desechos como el endocarpio de coco, generado del procesamiento de las industrias alimenticias, estos materiales son ricos en carbono y poseen propiedades útiles para la producción de carbón activado.

La cáscara del fruto del árbol de la *J. curcas*, como ha sido mencionado, constituye una buena alternativa para la producción de carbón activado y de esta forma proporcionarle valor agregado a un residuo industrial como este, beneficiando a la agroindustria en el manejo ambiental de desechos.

1.4.3 Características generales de los carbones activados

1.4.3.1 El área superficial

Según Rodríguez y Molina (2004), la extensión de la superficie de los poros desarrollada dentro de la matrix del carbón, la cual se determina mediante la adsorción de nitrógeno gaseoso a 77 K bajo alto vacío, es el indicador primario del nivel de actividad. Se asume que a mayor área superficial, existe un mayor número de puntos de adsorción disponibles. Existe por tanto un valor óptimo de superficie, micro-porosidad, grado de activación adecuado para cada proceso de aplicación.

1.4.3.2 Los radios polares

La determinación de la distribución de los poros es una forma extremadamente útil de conocer el comportamiento del material. La IUPAC define la distribución de radios polares en micro-poros ($r < 1\text{ nm}$), Meso-poros ($r \approx 1 - 2,5\text{ nm}$), Macro-poros ($r > 25\text{ nm}$). Menéndez (2006) plantea que los Macro-poros son los encargados de servir como vía de entrada al carbón activado, los Meso-poros realizan el transporte y los Micro-poros la adsorción. En principio, cabría pensar que, a mayor superficie específica mejores serán las características adsorbentes del carbón activado; puesto que también debe tener un mayor número de centros para retener el adsorbato. Sin embargo, esto no siempre es cierto, pues se debe tener en cuenta el posible “efecto de tamiz molecular”. Así, dependiendo del tamaño de las moléculas del adsorbato puede suceder que éstas sean mayores que algunos de los poros y por tanto no toda la superficie sea accesible a dichas moléculas. Por otro lado también hay que tener en cuenta tanto la geometría del poro como la del adsorbato. Por ejemplo, determinadas moléculas pueden penetrar en poros con geometría del “tipo rendija” y no hacerlo en poros de dimensiones similares y geometría cilíndrica.

Por lo antes expuesto el autor concluye que una elevada superficie específica con una buena distribución de tamaños de poros que la hagan fácilmente accesible al adsorbato, es una condición necesaria pero no suficiente, para optimizar la preparación de un carbón activado.

1.4.3.3 Tamaño de la partícula

Oviedo (2012) plantea que cuanto más fino es el tamaño de la partícula de un determinado carbón activado, mejor es el acceso al área superficial y más rápida es la tasa cinética de adsorción. Una elección cuidadosa del tamaño de las partículas puede proveer significativos beneficios operativos.

1.4.3.4 Índice del azul de metileno

El índice del azul de metileno es una medida de la porosidad del carbón activado, mediante la adsorción del azul de metileno en solución por éste y junto al índice de yodo, es uno de los métodos más utilizados y prácticos para la caracterización de los carbones activados. Se puede observar que cuando el grado de activación es bajo, la microporosidad es tan estrecha que la superficie no está totalmente disponible para la retención del azul de metileno, por tener un tamaño molecular de 0,84 nm, mayor que el de una fracción de microporos. La ausencia de microporos de mayor tamaño y de mesoporos hace que las cantidades retenidas de azul de metileno sean prácticamente despreciables hasta que no se alcanza el 30 % de activación. Las dificultades de acceso de las moléculas de gran tamaño junto con la lentitud con la que transcurre el proceso de adsorción hacen que en la decoloración se utilice carbón muy activado en polvo, operando de manera discontinua, mientras que para eliminar fenoles se prefiera un lecho de carbón granular microporoso, por el que pasa el efluente continuamente (Rodríguez, 2002).

1.4.3.5 La densidad aparente

La densidad aparente de un material granular (ρ_a) es la masa de material correspondiente a la unidad de volumen ocupado por el mismo. Siempre es menor que la densidad de las partículas,

debido a los espacios huecos existentes entre las partículas que forman el conglomerado; aunque la diferencia determinada por estudios de diferentes autores demuestran, que no es representativa (Rosabal, 2006). La densidad aparente es muy utilizada en términos industriales, debe considerarse que cuando se requieran llenar volúmenes fijos, puede tener implicaciones comerciales.

La misma puede determinarse experimentalmente pesando la masa del carbón y midiendo el volumen ocupado por este, en una probeta aforada. Si se supone que la densidad del fluido alojado en los espacios huecos (aire) es despreciable en comparación con el de las partículas, el valor de densidad aparente puede calcularse mediante la expresión:

$$\rho_a = \frac{m}{V} \quad \text{Ec.1}$$

Dónde: (m- masa del material, V- volumen ocupado por el material pesado).

1.5 Isotermas de adsorción

Una propiedad importante de la superficie es la conocida con el nombre de capacidad de adsorción; este término se emplea para describir la existencia de una alta concentración de cualquier sustancia particular en la superficie de un líquido o sólido. La concentración superficial de la sustancia adsorbida (adsorbato) suele ser mayor que la que se encuentra en el seno del líquido o sólido, es decir en la superficie de un sólido y un líquido existe un desbalance de fuerzas moleculares o estado de insaturación. Como resultado de este estado, la superficie sólida y líquida tiende a completar sus fuerzas residuales atrayendo y reteniendo en su superficie gases o sustancias disueltas con las cuales estén en contacto (Matos y Hind, 1988).

En la práctica se acostumbra a representar la adsorción de sustancias (gases), sobre soportes sólidos, mediante la determinación de una cantidad de adsorbente en función de la presión a diferentes temperaturas. Esta curva se conoce como Isoterma de Adsorción (Glasstone, 1968). Para el caso de sustancia en disolución se calcula la cantidad de sustancia adsorbida mediante la determinación de la concentración de la sustancia a adsorber presente en la solución después de haber alcanzado el equilibrio.

A partir del estudio de las diversas formas de las isothermas de adsorción se plantearon y derivaron muchas ecuaciones referentes a tales isothermas, estudiándose principalmente las llamadas isothermas de Freundlich, Langmuir, Gibbs y BET.

Isoterma de Freundlich: Esta ecuación comenzó a usarse en 1910, se emplea para el estudio de la adsorción de gases sobre sólidos, usándose además con mucho éxito, en la adsorción de sustancias en disolución sobre adsorbentes sólidos. Una de las expresiones más usadas es:

$$C_a = kP_a^n, \quad \text{Ec.1.1}$$

donde C_a es la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de adsorbente (ec.1.1), k es una constante empírica, P_a es la presión parcial del gas en equilibrio con el adsorbato, y n es una constante empírica cuyo valor varía entre 0 y 1 (Matos y Hind, 1988).

La ecuación es usada en su forma logarítmica, hallándose el ajuste de los valores experimentales mediante el ploteo del logaritmo de C_a contra el logaritmo de P_a . Cuando se estudia el proceso de adsorción en disolución, se utiliza la misma ecuación pero en vez de P_a se utiliza C , que representa la concentración de la sustancia en la disolución después de haber alcanzado el equilibrio.

$$C_a = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Ec.1.2}$$

C_0 : concentración inicial (g/L), C_e : concentración en equilibrio (g/L), V : volumen de la disolución (L), m : masa de adsorbente (g).

Isoterma de Langmuir: La teoría se basa en que debido a la rápida disminución de las fuerzas de atracción intermoleculares con la distancia, era posible que las capas de gas adsorbidas fueran unimoleculares, esta hipótesis resulta cierta a bajas presiones y temperaturas relativamente elevadas. En otras condiciones las moléculas adsorbidas mediante las fuerzas de van der Waals pueden atraer otras moléculas y formar capas multi-moleculares (Matos y Hund, 1988). La ecuación a utilizar (Ec.1.3),

introduce las constantes k1 y k2, las cuales son halladas teniendo en cuenta los valores de pendiente e intercepto extraídos de la interpolación gráfica de 1/Ca vs 1/Pa. Ca y Pa tienen el mismo significado que para el caso de la isoterma de Freundlich:

$$\frac{1}{Ca} = \frac{1}{k1} * \left(\frac{1}{Pa}\right) + \frac{k2}{k1} \quad \text{Ec.1.3}$$

Isoterma de BET: A presiones próximas a la presión de vapor del líquido a la temperatura del experimento, se observaron comportamientos diferentes a los reportados por la teoría de Langmuir. S. H. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller (1938) interpretaron estos resultados sobre la base de la formación de una capa adsorbida única a bajas presiones, seguida de la agregación de otras capas al aumentar la presión. La ecuación que describe este comportamiento (Ec.1.4), brinda la posibilidad de calcular el volumen del gas adsorbido en la mono-capa (vm), valor que es utilizado para calcular el área superficial de un material adsorbente (Sg)(Ec. 1.5).

$$\frac{p}{v(po - p)} = \frac{1}{vmC} + \frac{C-1}{vmC} * \frac{p}{po} \quad \text{Ec.1.4}$$

v. volumen del gas adsorbido (L) a la presión p, C: constante.

$$Sg = \left[\frac{vm * N}{Vm} \right] * a \quad \text{Ec. 1.5}$$

siendo: Vm: volumen molar del gas, N: número de abogadro, a: área de la sección transversal de la molécula adsorbida (ec 1.6).

$$a = 1.09 * \left(\frac{M}{Nd} \right)^{2/3} \quad \text{Ec.1.6}$$

siendo: M: masa molar del gas adsorbido, d: densidad del gas.

1.6 Gasificación

La generación de energía eléctrica mediante energías renovables toma cada vez un mayor interés a nivel global. Los sistemas de gasificación/combustión de residuos sólidos, bien sea de origen forestal, agrícola o urbanos, se enmarcan dentro del desarrollo sostenible, tanto en los países desarrollados como en los emergentes.

Estos sistemas se integran con planes de manejo integral de residuos sólidos, con la consecuente generación de energía eléctrica, disminución de la dependencia energética de combustibles derivados del petróleo y la reducción de las emisiones de dióxido de carbono a la atmósfera.

La gasificación es uno de los procesos que aporta mayor valor añadido a la generación energética mediante biomasa. Dicho proceso permite la obtención de un gas que puede ser utilizado tanto para la generación de energía térmica como eléctrica, incluyendo la combinación de ambos procesos mediante sistemas de cogeneración. El desarrollo de este tipo de equipos está ligado al establecimiento de modelos que permitan caracterizar el proceso de gasificación tanto desde el punto de vista de balances de materia, energía y exergía, como modelos que permitan diagnosticar el desempeño del proceso a partir de medidas experimentales del proceso en tiempo real (Pérez, 2002).

La gasificación es un proceso termoquímico en el que se transforma un combustible sólido en otro gaseoso. El proceso está conformado por varios fenómenos complejos que van desde los mecanismos de transferencia de masa y energía en un sistema reactivo heterogéneo. De ellos se derivan las etapas de secado y desvolatilización del combustible, para dar paso a la oxidación de las sustancias volátiles y el carbón, con el consecuente cambio del diámetro de las partículas y las pérdidas de presión en el lecho (Zapata, 2005).

El proceso de gasificación puede ser usado como método físico en la obtención de carbón activado, aunque el mismo tiene como principal objetivo, la generación de energía eléctrica a partir de los llamados gases de síntesis generados. La temperatura para llevar a cabo este proceso oscila entre los 900 y 1 000 °C garantizando las propiedades adsorptivas del carbón y un área superficial alta y bien desarrollada. Además la activación física genera menor impacto ambiental que la química, según plantea Zapata (2005). El aspecto de gasificación tratado se refiere a la gasificación incompleta, proceso a través del cual se obtienen los carbones activados, según estudios realizados por (Márquez, 2011).

1.7 Industria Azucarera

La industria azucarera constituyó históricamente el sector principal económico de Cuba, tal y como sucede con muchos de los países de la región. Ello se explica entre otras razones, por su peso decisivo en la dinámica reproductiva del país, así como en la definición del patrón histórico de inserción internacional de la economía cubana (Klibansky, 1983).

1.7.1 Usos del carbón activado en la industria azucarera

La eliminación del color presente en el azúcar crudo es debido a ácidos orgánicos débiles cíclicos y aromáticos, similares a los compuestos que resultan de la degradación de la glucosa con álcalis y con aminoácidos. También se han detectado poli-fenoles, taninos y antocianinas, algunos de los cuales no son coloreados. Se han identificado grupos funcionales fenólicos, carboxílicos, enólicos, aminos y otros. Los compuestos coloreados promotores de color tienen un peso molecular desde 200 hasta varios miles de Dalton. En resumen el color y los promotores de color se caracterizan por ser aniones alifáticos y aromáticos, compuestos altamente hidratados de alto peso molecular y de un radio de 28 hasta varios cientos de Å (Díaz, 1986).

El carbón activado es usado en la eliminación o reducción del color no deseable que posee el licor que sale del primer tratamiento que se le realiza al azúcar crudo refino. Lo anterior se basa en la adsorción de los colorantes en la meso y macro-porosidad, debido al elevado peso molecular de los colorantes (Díaz, 1986).

1.8 Uso de la estadística en los experimentos

El propósito de la experimentación es obtener información. La eficiencia de una investigación se puede definir como la cantidad de información útil obtenida por unidad de costo.

De acuerdo a Guerra, *et al* (1987), el aplicar un diseño de experimentos a escala industrial, resulta difícil por las afectaciones que puede hacerle a la producción,

no obstante, el diseño estadístico de experimentos es una de las principales herramientas de que dispone el investigador para aumentar la eficacia de la investigación. Hoy en día se aplica ampliamente a escala de laboratorio y planta piloto.

En el diseño de experimento una de las herramientas más utilizadas son los experimentos de tamizado. Estos son extremadamente necesarios y su esencia es escoger las variables verdaderamente importantes entre todas las que al comienzo de un estudio experimental pueden influir en la variable respuesta (Guerra, *et al*, 1987). Estos experimentos deben estar bien diseñados para poder determinar la interacción entre variables. Un tipo de diseño útil para este fin es el diseño factorial.

El término factor se utiliza en diseño de experimentos para designar las variables controlables del proceso, las cuales se mantienen a valores fijos preestablecidos.

Terminando el diseño de tamizado, el investigador es capaz de seleccionar las variables que tienen influencia estadística en la respuesta, por lo que el próximo paso será entonces, la búsqueda de la zona donde se obtiene los mayores o menores valores de la variable respuesta en estudio.

El uso del diseño estadístico de experimentos por el investigador, es de suma importancia para el mismo como herramienta en la obtención de resultados precisos y confiables.

Conclusiones parciales.

- 1- La cáscara de la *Jatropha curcas*, por sus características puede constituir una materia prima potencial para la obtención de carbones.
- 2- Para la producción de carbones activados es necesario definir las variables de operación (temperatura y tiempo de residencia), de modo que se pueda controlar técnicamente el mecanismo de activación en el gasificador.
- 3- Los carbones activados son considerados unos de los materiales de mayor uso en la industria. Su aplicación y efectividad en el tratamiento depende tanto de las características físico-químicas del mismo, en función del método de activación empleado para su obtención, como de las propiedades del adsorbente a tratar.

Capítulo 2: Materiales y Métodos

Con el objetivo de disminuir importaciones, se realizan estudios los cuales proponen el aprovechamiento de la cáscara de la *Jatropha curcas*. Este residual, que se obtiene de la producción de biodiesel, puede ser empleado como materia prima en la elaboración de carbón activado. El carbón activado es un adsorbente de alto valor de importación para el país y se estudia con fines de utilizarlo en la obtención de azúcar refinado.

En este capítulo se describen los materiales y métodos empleados en la etapa experimental para dar cumplimiento al objetivo de la investigación.

2.1. Descripción del proceso de filtrado en la producción de azúcar refinado

Para la obtención de azúcar refinado, se usa carbón activado con el objetivo de eliminar parte de las impurezas presentes en la disolución tratada. La figura 2.1. muestra el proceso a grandes rasgos, el cual posee cinco etapas, las cuales se distribuyen de la forma siguiente:

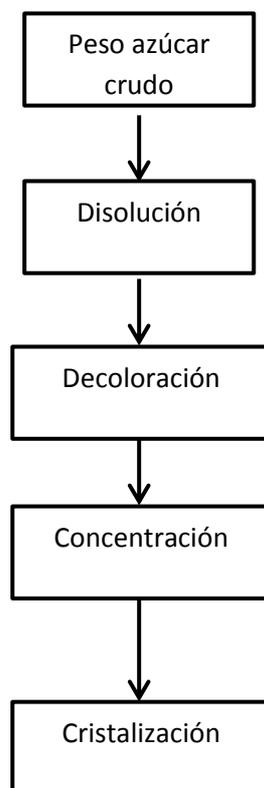


Figura 2.1. Diagrama de flujo de las etapas para la elaboración del azúcar refinado.

Peso de azúcar crudo

En esta etapa se pesa el azúcar crudo dependiendo de la cantidad de la cantidad de refino que se desea producir.

Disolución

El azúcar pesado cuando llega a esta etapa se disuelve en agua hasta alcanzar una concentración de 60 °Brix, para mejorar el proceso de disolución se eleva la temperatura hasta 85 °C, además resulta económico debido a que en etapas posteriores se necesita elevar aún más la temperatura para lograr concentrar el licor (Díaz, 1986).

Decoloración

La etapa de decoloración es fundamental en la producción de azúcar refino, en esta se remueve la mayor cantidad de color que presenta el licor concentrado. Como primer paso se utiliza el peróxido de hidrógeno como agente químico, este se encarga de remover una gran cantidad de impurezas coloreadas. Para algunos centrales, sobre todo de producción nacional, este procedimiento es el único usado en esta etapa, sin embargo cuando se trata de producir un azúcar de exportación, es imprescindible el uso del carbón activado. En el proceso de separación física se prepara un filtro confeccionado por materiales adsorbentes, como es el caso de la tierra de infusorio y el carbón activado, este último principal encargado de la remoción de color.

Concentración

En la concentración del licor decolorado, se utiliza un evaporador múltiple efecto, equipo encargado en eliminar una parte del agua presente en la disolución, elevando de esta forma el contenido de sólidos solubles de 60 a 67 °Brix.

Cristalización

El resultado de la evaporación es un licor concentrado hasta 67 °Brix. Cuando el licor arriba a la etapa de cristalización, es pasado por tachos,

los cuales se encargan de llevar al punto de cristalización del licor. Una vez obtenido los cristales, se trasladan a la etapa de centrifugación, la cual se encarga de separar el azúcar de las impurezas presentes en la mezcla, obteniéndose un azúcar refino.

2.2. Obtención de los carbones primarios

En el presente epígrafe, se explica de forma concisa los pasos a seguir para la transformación de la cáscara de *Jatropha curcas* en carbón primario, mediante dos vías de síntesis: 1- carbonización con ácido fosfórico y 2- carbonización con ácido sulfúrico.

2.2.1. Preparación de la materia prima para su uso en la síntesis

La materia prima es amablemente donada por la estación experimental “Indio Hatuey” ubicada en el municipio de Perico, Matanzas.

La cáscara es separada de forma mecánica de los demás elementos del fruto mediante equipos especializados situados en dicha instalación. La materia prima se seca al sol, se muele en un molino de martillo y tamiza, alcanzando un tamaño de partícula menor de 2 mm.

Una parte se tamiza con diámetro promedio inferior a 1 mm con el objetivo de ser usada en la caracterización de la materia prima.

2.2.2. Caracterización de la materia prima

En la caracterización se tuvo en cuenta la determinación de humedad y ceniza de la materia prima.

Determinación de Humedad

La humedad de las muestras se determina por gravimetría ($T=105\pm 3^{\circ}\text{C}$), haciendo uso de una estufa (AISET® YLD-6000 P\G2007ba, R.P. China) y una balanza analítica (Sartorius BP 615, Alemania), según lo planteado por Sluiter A., *et al.*, (2003a). El contenido de sólidos totales y de humedad se calcula utilizando las expresiones siguientes:

$$ST = \frac{(MS+MC)-MC}{MH} * 100 \quad \text{Ec.2.1}$$

$$H = \frac{1-(MS+MC)-MC}{MH} * 100 \quad \text{Ec.2.2}$$

Donde: H- porcentaje de humedad (%); MS-Masa de la muestra seca (g); MC- Masa de cristalería (g); MH-Masa de la muestra húmeda (g).

Determinación de Cenizas

La determinación de cenizas se realiza con el objetivo de cuantificar el contenido de componentes minerales presentes en la materia prima. Para ello, la muestra se incinera en un horno o mufla (YUP XIN® SX2, R.P. China) a 550 °C, convirtiéndola en cenizas. Posteriormente se coloca en desecadora, y se pesa en balanza analítica (Sartorius BP 615, Alemania). El método se repite hasta lograr peso constante con una precisión de +/- 0,005 (Sluiter A., *et al.*, 2003b). El contenido de cenizas se calcula utilizando la expresión siguiente:

$$C = \frac{W_2}{W_1 * \left(\frac{ST}{100}\right)} * 100 \quad \text{Ec.2.3}$$

Donde: W₁ -masa inicial de la muestra (g), W₂ - masa de cenizas (g), C – porcentaje de cenizas (g).

2.2.3. Carbonización con ácido sulfúrico (H₂SO₄)

La síntesis del carbón activado, se lleva a cabo pesando 200 g de la cáscara en balanza técnica. A continuación se embebe en 300 mL de H₂SO₄ al 98 % (d=1,84 g/mL), con una relación sólido-líquido de 1:4 en peso del ácido, agitándola hasta obtener una mezcla homogénea. Esta mezcla se sitúa en una campana con la idea de eliminar los vapores generados en la reacción, posteriormente se coloca en la estufa (Aiset® YLD-6000 P\G2007ba, R.P. China), a una temperatura de 180±3 °C, durante 24 h. El material obtenido, ya carbonizado, se lava con 700 mL de agua destilada 4 veces y se neutraliza con 100 mL de una solución de hidróxido de sodio al 1% en peso.

Después de neutralizado, se lava una vez con alícuotas de 700 mL de agua destilada, se filtra y se pone en estufa a 105 °C durante 8 h.

Posteriormente el material carbonizado se tritura y tamiza a un tamaño de diámetro de partícula menor o igual que 250 µm. El carbón obtenido se nombra como carbón activado de cáscara de *Jatropha curcas* (CAJC).

2.2.4. Carbonización con ácido fosfórico (H₃PO₄)

Se pesan 200 g de cáscara en balanza técnica, y se agregan 350 mL de H₃PO_{4(ac)} con una concentración de 85% y una densidad igual 1,64 g/mL, (relación sólido-líquido de 1:4 en peso del ácido). Se agita la mezcla hasta lograr que el sólido se mezcle completamente en el ácido, y se coloca en la estufa a una temperatura de 180±3 °C, durante 24 h. El carbonizado obtenido se lava con 700 mL de agua destilada tres veces y se neutraliza el pH con 100 mL de una disolución de 1% molar de NaOH(ac).

Se lava el carbón obtenido con 700 mL de agua destilada, se filtra para eliminar el agua contenida y se seca en estufa a 105 °C por 8 h. El material carbonizado se pone en la desecadora 30 min. Se tritura y tamiza a un tamaño de diámetro de partícula menor o igual a 250 µm, el resultado es un carbón primario.

2.2.5. Rendimiento para los carbonizados

El rendimiento se determina según la expresión:

$$\%Rend = \frac{m_f}{m_i} * 100 \quad \text{Ec. 2.4}$$

Teniendo en cuenta que:

$$m_i = mh * (ST/100) \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde: m_f – masa seca final, m_i – masa seca inicial, mh – masa húmeda pesada y ST – porcentaje de sólidos totales.

2.2.6. Caracterización del carbonizado

Para la caracterización se selecciona el carbonizado adecuado, a partir de valorar el rendimiento y la capacidad de adsorción de los absorbentes obtenidos por ambos métodos de activación.

La caracterización del carbonizado seleccionado se realizó según las Normas propuestas por la CEFIC, 1986 (Corsiel Européen des Fedérations de l'Industrie Chimique).

- **Contenido de materia volátil:** La muestra se calienta a 900°C durante siete minutos en mufla. El porcentaje de materia volátil se calcula a partir de la pérdida de masa de la muestra, con la corrección del contenido de humedad.
- **Contenido de Cenizas:** Se coloca la muestra a masa constante en una mufla (YUP XIN® SX2, R.P. China) y capacidad de regulación de temperatura a 650 ±25 °C.

- **Contenido de Carbono fijo:** se calcula mediante la expresión:

$$CF = 100 - (\text{Cenizas} + \text{Materia Volátil}).$$

- **Humedad:** Se calienta la muestra en estufa con recirculación de aire a temperatura constante (145-155°C), durante 24h.

Determinación de densidad aparente: se determina por método picnométrico, mediante la determinación del volumen y la masa de la muestra, (Rosabal, 2006).

Determinación del índice de azul de metileno.

El Índice de azul de metileno se determinó por método espectrofotométrico. Según (Kumar, 2009), el índice de azul de metileno permite establecer una comparación entre cada carbón en estudio, donde se mide la cantidad de miligramos de azul de metileno adsorbido por gramo de carbón (índice de azul de metileno) y el porcentaje de adsorción. También es el parámetro que permite determinar si en la superficie del carbón hay formación de microporos y en qué grado.

Este método define la cantidad adsorbida de azul de metileno por un gramo de carbón en equilibrio con una solución de azul de metileno. En las determinaciones fueron comprobadas las concentraciones iniciales de todas las disoluciones preparadas para el estudio experimental,

además de determinar las concentraciones de equilibrio, tras el proceso de adsorción. Se emplea un espectrofotómetro (spectrophotometer de UV-Vis Alemania) a 663 nm.

Las cantidades adsorbidas por cada carbón se calculan a partir de las concentraciones final e inicial del azul de metileno en la disolución. Se toma como concentración final la concentración de equilibrio. Se determina el porcentaje de adsorción según la expresión:

$$\%Ads. = \frac{C_i - C_e}{C_i} * 100 \quad \text{Ec. 2.6}$$

Donde (C_e - es la concentración de equilibrio de la disolución y C_i , concentración inicial).

2.3. Estudio estadístico experimental

En el proceso de producción de azúcar refino, se emplean carbones activados en la etapa de filtrado. Este mecanismo es fundamental en la remoción de una cantidad considerable de impurezas coloreadas, razón por la cual se selecciona para estudiar la aplicación de los carbonizados obtenidos.

En la experimentación se replican, a partir del empleo de disoluciones patrones, las condiciones de las etapas de *disolución* y *decoloración* del proceso de azúcar refino, con el objetivo de evaluar el poder de adsorción de los carbonizados obtenidos.

El estudio estadístico experimental se realiza con la idea de sustituir el carbón actualmente utilizado en el proceso tecnológico, por el carbonizado obtenido a partir de la cáscara de *Jatropha curcas*.

Se estudia, primeramente la influencia estadística de las variables: temperatura, tiempo de contacto, dosis de carbón, y tipo de carbonizado producido (obtenidos con ácidos sulfúrico y fosfórico), mediante un diseño de tamizado mitad factorial 2^{4-1} . Como variable respuesta se selecciona la masa adsorbida de impurezas por gramo de carbón, término conocido como Ca.

Los resultados de este estudio permiten definir las variables más influyentes en la etapa de adsorción. Las condiciones experimentales se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 2.1: Modelo de tamizado

Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Dosis de carbón (g)	Tipo de carbón
90	30	2,5	Fosfórico
70	10	1,5	Sulfúrico
70	30	1,5	Fosfórico
70	30	2,5	Sulfúrico
90	10	2,5	Sulfúrico
90	30	1,5	Sulfúrico
70	10	2,5	Fosfórico
90	10	1,5	Fosfórico
90	30	2,5	Fosfórico
70	10	1,5	Sulfúrico
70	30	1,5	Fosfórico
70	30	2,5	Sulfúrico
90	10	2,5	Sulfúrico
90	30	1,5	Sulfúrico
70	10	2,5	Fosfórico
90	10	1,5	Fosfórico

Luego de identificar estadísticamente las variables más significativas por el modelo de tamizado, se realiza un diseño de superficie respuesta Box-Behnken, con el objetivo de determinar las mejores condiciones en el rango de operación. Este diseño tiene como ventaja que evita las condiciones extremas en los tratamientos, considerado ligeramente más eficiente que el diseño compuesto central, y mucho más eficiente que el diseño factorial completo a tres niveles (Ferreira, 2007).

Tanto en el diseño de tamizado como en el superficie respuesta Box-Behnken las variables estudiadas son: temperatura (70-90°C), tiempo (10-30 min) y dosis de carbón utilizada (1,5-2,5 g).

Tabla 2.2: Diseño de Box-Bekhen.

Temperatura, °C	Tiempo, min	Dosis de Carbón, (g)
70	20	1,5
80	20	2
80	30	2,5
80	30	1,5
70	20	2,5
80	20	2
80	20	2
90	10	2
80	10	2,5
90	30	2
80	20	2
80	10	1,5
70	30	2
90	20	1,5
80	20	2
90	20	2,5
70	10	2

Para el análisis estadístico se empleó el software Design – Expert versión 7.0

2.4. Determinación del índice de carbón

La determinación del Índice de carbón se realizó a partir de la expresión 2.6.

$$IC = MC/MA \quad \text{Ec 2.7}$$

Donde MC es la masa de carbón (kg) y MA es la masa de azúcar (t)

Masa de carbón: corresponde a la dosis de adsorbente que estadísticamente cumple con las condiciones de mejor adsorción obtenida en el rango de operación de la etapa experimental (1,5 g).

Masa de azúcar que se procesa depende del porcentaje de sólidos (A.R) y de la masa de azúcar (LC), y se determina mediante la expresión 2.8

$$\text{Masa de azúcar} = \frac{\% \text{ de sólidos (A.R)} * \text{masa de azúcar (L.C)}}{\text{Brix}} \quad \text{Ec. 2.8}$$

Esta expresión responde a las corrientes que intervienen en el proceso de cristalización (figura 2.2).

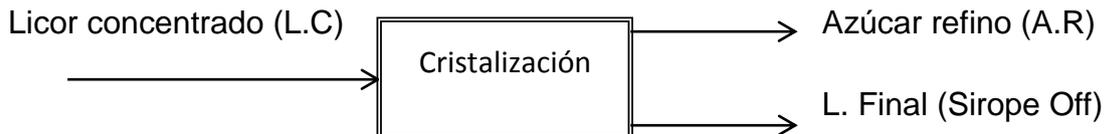


Figura 2.2. Esquema de corrientes que intervienen en el balance de masa.

La masa de azúcar (LC) se determinó a partir de preparar inicialmente 50 mL de una disolución de sirope, en la que se fue incrementando los gramos de azúcar hasta lograr la concentración de 60 °Brix.

Para determinar el porcentaje de sólidos de la corriente A.R se emplea la ecuación 2.7,

$$\% \text{ de sólidos (A.R)} = \frac{\text{sólidos (A.R)}}{\text{sólidos totales}} \quad \text{Ec. 2.9}$$

Donde:

sólidos (A.R) es la fracción de sólidos en la corriente A.R y

$$\text{sólidos totales} = \text{sólidos (A.R)} + \text{sólidos (S. Off)} \quad \text{Ec. 2.10}$$

La fracción de sólidos (A.R) se calcula a partir de aplicar la metodología de la Cruz de Cúbense, propuesta por Hugot, (1986). Este procedimiento se fundamenta en la determinación de las purezas de las corrientes y la aplicación de un balance de masa en el proceso.

Determinación de la pureza.

La pureza se determina según la expresión siguiente:

$$\text{Pureza} = \frac{\text{Pol}}{\text{Brix}} \quad \text{Ec. 2.11}$$

considerando que:

$$^{\circ}\text{Brix} = 100 - \text{Humedad} \quad \text{Ec. 2.12}$$

Dónde: Pol – azúcar aparente, $^{\circ}\text{Brix}$ – Sólidos solubles.

Balance de masa en la etapa de cristalización.

Con el objetivo de realizar el balance de masa del sistema, se construye una Cruz de Cúbense como la mostrada a continuación (figura 2.3):

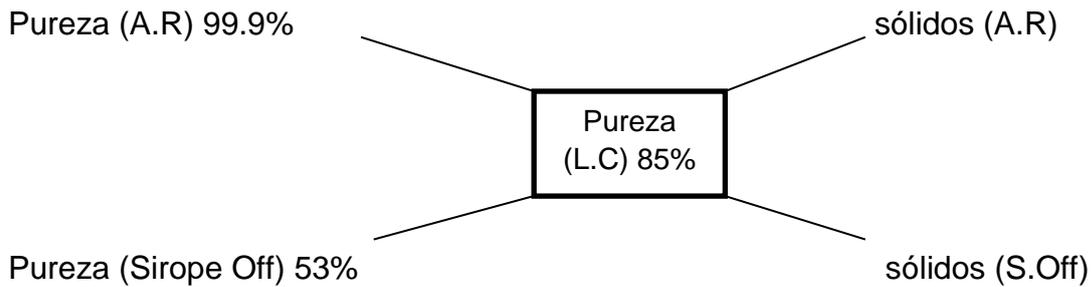


Figura 2.3. Cruz de Cúbense para la etapa de cristalización

Los valores de purzas de las corrientes A.R, S.Off y L.C se obtienen de Díaz (1986). Una vez definidos se determinan las fracciones de sólidos de las corrientes finales A.R y S.Off:

$$\text{sólidos (A.R)} = (\text{A.R}) - (\text{L.C}). \quad \text{Ec. 2.13}$$

$$\text{sólidos (S.Off)} = (\text{Sirope Off}) - (\text{L.C}). \quad \text{Ec. 2.14}$$

Para la valoración se considera el valor modular de cada fracción (positivo).

Capítulo 3: Análisis de los resultados

En este capítulo se discuten los resultados siguiendo las metodologías expuestas en el capítulo anterior, se caracteriza la materia prima utilizada para la producción de los carbones y se comparan los rendimientos obtenidos en las síntesis de los mismos. Además se determina, a partir de un diseño de tamizado, cuál de los carbones remueve en mayor proporción las impurezas coloreadas y haciendo uso de un diseño estadístico de superficie respuesta, se obtienen las condiciones de trabajo del carbón. Al final del capítulo se compara el producto obtenido con el Norit, en cuanto al índice de consumo por tonelada métrica de azúcar refino y se propone el posible diagrama de flujo de la planta.

3.1 Caracterización de la materia prima

Conocer la composición química de los materiales en estudio, brinda información útil para el trabajo con estas materias primas.

Humedad:

La humedad que presenta la cáscara de *J curcas* es de $8,1\pm 0,9\%$ con un coeficiente de variación igual a 5%, concordando con lo planteado por Duan Xin-hui, *et al* (2010), el cual trabaja con una materia prima que posee 9,5 % de humedad.

Contenido en minerales (cenizas):

El porcentaje de cenizas que se obtuvo es de $14,1\pm 0,1\%$ (CV=0,51%). Estos resultados fueron comparados con los obtenidos por Duan Xin-hui, *et. al.*, (2010), el cual obtuvo un 3,8 %, la diferencia pudiera deberse al uso de diferentes variedades de *Jatropha curcas*, las cuales fueron cultivadas en condiciones climáticas y terrenos diferentes. Sin embargo, resultados mostrados por Moya, (2012), (16,1%), concuerdan con los obtenidos en este trabajo.

3.2. Obtención de los carbones mediante método químico con ácido sulfúrico y ácido fosfórico

Es este epígrafe se comparan los rendimientos obtenidos mediante los métodos presentados.

Obtención de los carbones.

Para la obtención de los carbones se utiliza un método químico, en el cual se carboniza la materia prima con los ácidos sulfúrico y fosfórico respectivamente.

Para cada procedimiento el rendimiento alcanzado fue de 48 %, para el carbón producido haciendo uso de ácido sulfúrico como agente activante, en lo adelante, mencionado como CPAS y un 52 % para el carbón producido haciendo uso de ácido fosfórico como agente activante (CPAF), correspondiendo con los rendimientos obtenidos por Kumar, (2009), el cual obtuvo un 50 y 44 % respectivamente (figura 3.1).

El carbón obtenido por el método de síntesis con ácido sulfúrico presenta el inconveniente de colorear los aguardientes cuando se emplea en el proceso de filtración (Moya, 2012).

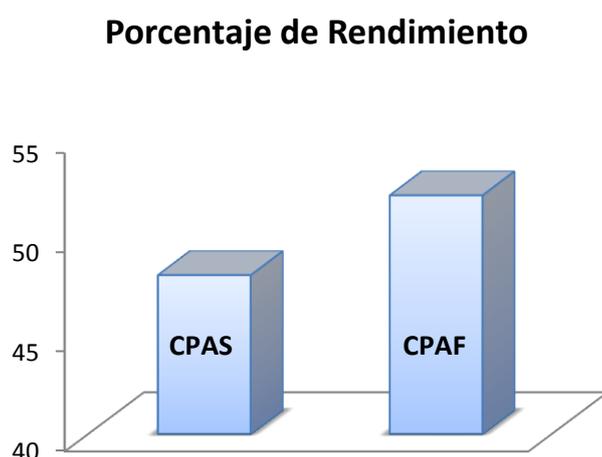


Figura 3.1 Porcentaje de rendimiento para los métodos de obtención.

No obstante a los resultados obtenidos en el rendimiento, el análisis estadístico experimental arrojó que el carbón primario CPAS reporta los mayores valores de adsorción en la disolución azucarada (epígrafe 3.5); razón por la cual se selecciona para la etapa experimental.

3.2.1. Caracterización del carbonizado a partir del ácido sulfúrico (CPAS)

En este epígrafe se analiza los porcentajes de humedad, material volátil, contenido de carbono fijo, cenizas, densidad aparente, índice de azul de metileno y porcentaje de remoción.

Humedad, cenizas y densidad aparente

La humedad del carbonizado es de un $11,5 \pm 0,7$ % (ver tabla 3.1 anexo 2), concordando con lo planteado por Hernández, 2000, el cual plantea que la humedad del producto debe ser menor a 10 %. Otros estudios (Kumar, 2009), obtienen valores de humedad de hasta 15 %.

El contenido de cenizas es de $5,35 \pm 0,4$ % (ver tabla 3.2 anexo 3). El porcentaje en cenizas permitido, dependiendo de la materia prima y el tipo de carbón se encuentra entre 1 y 10% (*Introduction to activated carbón, s/f*). Otros autores, obtuvieron valores de porcentaje de cenizas de 3,8 % (Hernández, 2000), y 12,5 % (Kumar, 2009). La diferencia en los valores, es atribuible a que la composición en minerales de la muestras, y está influenciado por el método de obtención y las características de la biomasa utilizada.

El valor de la densidad aparente correspondiente al carbón obtenido, es de 0,74 g/mL. Kumar, (2009) reporta valores de densidad de 0,47 g/mL, sugiriendo que el producto resultante de la síntesis es un carbonizado (carbón primario), no un carbón activado. Al ser activado el carbón primario, se crean canales en la estructura del carbón que provocan la disminución de la densidad del mismo.

Determinación de material volátil y carbono fijo (C.F)

La materia volátil representa un $76,4 \pm 0,3$ %, valor elevado si es comparado con lo obtenido por Kumar, 2009, el cual obtuvo un 36 %.

El carbono fijo nos brinda información acerca del contenido en carbono de la materia prima. Para el caso del carbonizado en estudio en el presente trabajo, el C.F es de 18,2 %, no coincidiendo con estudios mostrados por Kumar, 2009, el cual reporta valores de 64 %. Analizando los resultados mostrados se confirma, que el adsorbente obtenido es un carbón primario, por lo que es necesaria una etapa de activación posterior.

Índice de azul de metileno

La prueba del índice de azul de metileno muestra la calidad del carbón en estudio, en cuanto a su filtrabilidad, (Wimonrat, 2011), de esta forma se mide el poder de adsorción de los mismos, el grado de activación y la cantidad de macro y mesoporos.

Se obtuvo un índice de azul de metileno de 0,22 mg/gCarbón, para un 86,8 % de remoción.

Las características del carbón CPAS se comparan con el obtenido por Kumar (2009) en la tabla 3.1

Tabla 3.1 Caracterización de los carbones CPAS y CAJH.

Características.	Carbón primario CPAS.	Carbón activado CAJH (Kumar, 2009).
Densidad aparente.(g/mL)	0,74	0,47
% humedad	11,5	15
% Cenizas	3,5	12,5
% Material volátil	76,4	36
% CF	18,2	64
Índice de azul de metileno. (mg AM*/g CA**)	0,22	-

3.3. Barrido de longitud onda

La determinación del color es un método utilizado en los centrales y puertos de exportación de azúcar, con el fin de evaluar la calidad del producto al determinar si cumple con las normas establecidas.

En la práctica, los carbones activados inicialmente adsorben entre 10 y 60 % de su propio peso en impurezas a partir de soluciones acuosas, pero en casos excepcionales, ha sido encontrado que remueven hasta un 100 %. En muchos casos, la naturaleza química de la impureza es desconocida, la única forma de determinar si el tratamiento con carbón es efectivo es analizando el licor a ser tratado, (*Introduction to activated carbón, s/f*). La espectrofotometría mide la luz absorbida al pasar a través de una disolución. Con vistas a determinar cuanta impureza es eliminada mediante la adsorción con carbón, el licor en estudio, se somete a análisis espectrofotométrico y de esta forma se cuantifica el poder adsorbente del carbón en estudio, la determinación debe ser llevada cabo a una longitud de onda, la cual se determina mediante un barrido de la misma. Con los valores obtenidos de absorbancia a diferentes longitudes de onda se elabora una curva de calibración mostrada en la figura 3.2, la cual nos muestra que el máximo de absorbancia a 360 nm, en lo adelante esta será la longitud de onda utilizada en el estudio. El modelo ajustado a la datos experimentales correlaciona los mismos un 89.2%.

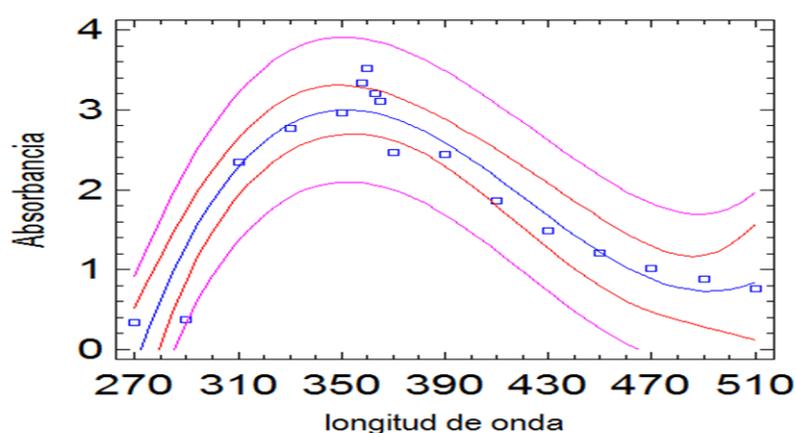


Figura 3.2 Gráfico de longitud de onda.

3.4. Curva de azúcar

La adsorción es un término usado para describir la existencia de una alta concentración de sustancias en la interface, entre un fluido y un sólido que está presente en el fluido. La curva de la disolución azucarada se elabora con el objetivo de obtener un modelo que permita conocer la concentración de los licores en estudio. La figura 3.3, muestra un 98,6 % de correlación entre la absorbancia (Abs) y la concentración (Conc, g/L), siendo el modelo: **Abs=0,0035 Conc.**

Curva de disolución azucarada

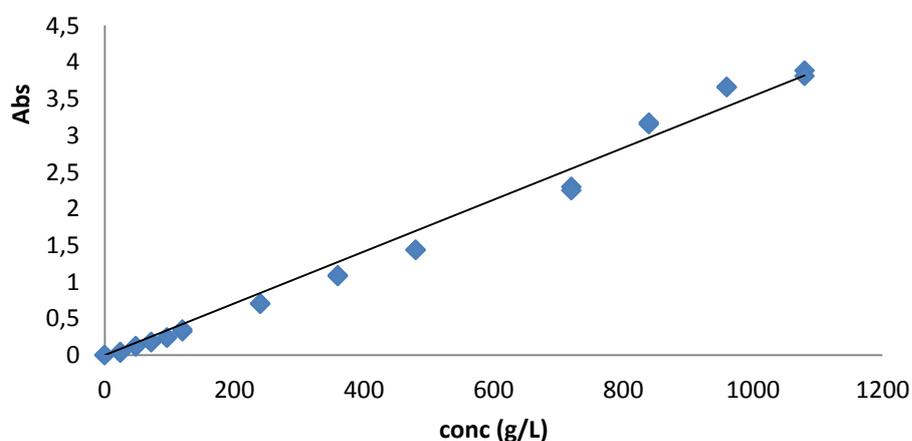


Figura 3.3. Curva de disolución azucarada.

3.5. Estudio estadístico experimental

3.5.1. Diseño de tamizado

Se realizó un diseño estadístico experimental de tamizado 2^{4-1} , en el que se estudia la influencia de las variables, Temperatura, Tiempo, Dosis de carbón y Tipo de carbón así como la interacción entre las mismas, como variable respuesta es seleccionada los gramos de impurezas adsorbidos por gramos de carbón (Ca, g/gCarbón).

El resultado reportó que todas las variables y sus interacciones son significativas, influyendo positivamente la temperatura y el tiempo, y negativamente las otras. La Dosis de carbón es la variable que mayor influencia estadística posee sobre variable respuesta. El carbón sintetizado usando ácido sulfúrico se corresponde con el nivel negativo de la variable; según se muestra en el gráfico de Pareto, se selecciona como tipo de carbón el obtenido mediante esta vía (con ácido sulfúrico), ya que reporta los mayores valores de adsorción en la disolución azucarada. Los resultados experimentales, ajustados mediante un análisis de regresión, poseen un coeficiente de correlación de 99.98%.

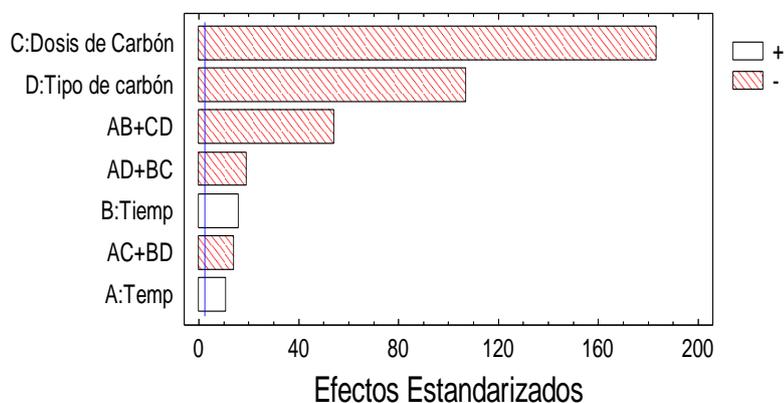


Figura 3.3. Diagrama de Pareto

Debido a lo antes planteado, se selecciona el CPAS para estudios posteriores.

3.5.2. Estudio experimental de superficie respuesta (Box-Behnken)

Con el objetivo de encontrar las condiciones apropiadas para llevar a cabo el proceso de adsorción de impureza en la etapa de filtrado para la decoloración del azúcar crudo, se elaboró un estudio experimental de superficie respuesta Box-Behnken, el cual trabaja una cantidad de experimentos reducidos, siendo la eficiencia mostrada en el procesamiento de los datos superior a otros diseños experimentales.

Como resultado del análisis estadístico de los valores experimentales se obtiene:

Tabla 3.2. Tabla ANOVA para el modelo cuadrático de superficie respuesta.

	p-value
Modelo	0.0416 significativo
<i>A-T</i>	<i>0.4598</i>
<i>B-t</i>	<i>0.2629</i>
<i>C-D</i>	0.0018
<i>AB</i>	<i>0.3905</i>
<i>AC</i>	<i>0.4985</i>
<i>BC</i>	<i>0.6592</i>
<i>A²</i>	<i>0.8716</i>
<i>B²</i>	<i>0.3107</i>
<i>C²</i>	0.0374
<i>Pérdida de ajuste</i>	<i>0.2048 no significativo</i>

En la tabla 3.2 se aprecia la significancia del modelo, siendo el análisis de pérdida de ajuste no significativo, ambos aspectos son positivos.

En cuanto a las variables en estudio, solo la variable dosis y su cuadrado resultan significativas.

Teniendo en cuenta todas las variables el modelo ajustado a los datos experimentales es:

$$Ca = 1331,8 - 3,935 * T - 16,3 * t - 616,75 * D + 0,168 * T * t - 2,62 * T * D - 1,69 * t * D + 0,03 * T^2 + 0,196 * t^2 + 183,4 * D^2$$

El mismo puede ser reducido a:

$$Ca = -616,75 * D - 2,62 * T * D - 1,69 * t * D + 183,4 * D^2$$

Aunque, puede reducirse más teniendo en cuenta lo mencionado con respecto a que la dosis y su cuadrado son significativas.

$$Ca = 1331,8 - 616,75 * D + 183,4 * D^2$$

R-Square	0,8358
Adj R-Squared	0,6248
Std. Dev.	36,71
C.V. %	13,33
Mean	275,49

El modelo explica el 83,6 % de la correlación existente entre las variables experimentales. El coeficiente de variación (13,3 %) reporta un valor cercano al 12 % que ya es considerado aceptable.

Como se muestra en la figura 3.4, los datos experimentales se distribuyen según probabilidad normal, lo cual permite llevar a cabo los cálculos.

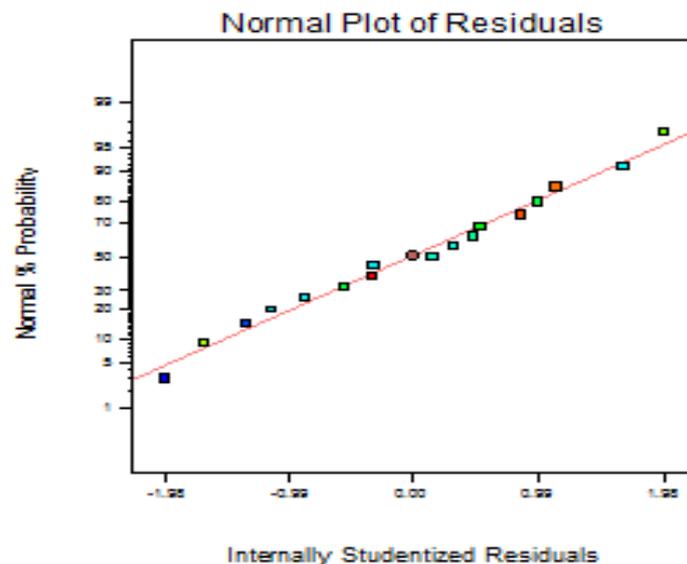


Figura 3.4. Gráfico de ploteo de normal/residual

Pruebas realizadas (figuras 3.2, 3.3, anexos 4 y 5), muestran la adecuación del modelo, ya que los valores predichos, se corresponden con los valores experimentales.

3.5.3. Estudio del porcentaje de remoción de las impurezas presentes en la disolución azucarada

Según parámetros medidos en la industria azucarera el porcentaje de remoción debe ser de un 75-80 %.

La mayor remoción obtenida para el carbonizado fue de un 48 %, calculado teniendo en cuenta la cantidad de impurezas antes y después de la remoción, según las condiciones experimentales establecidas en el diseño Box-Behnken. La diferencia en cuanto al porcentaje de remoción sugiere una vez más que trabaja con un carbón primario.

Teniendo en cuenta los porcentajes de remoción por gramo de carbón (%Rem/gCarbón), para cada condición ensayada en el diseño de superficie respuesta se aprecia como el mayor de %Rem/gCarbón, se obtienen en los experimentos 4 y 14, los cuales se corresponden con la menor dosis de carbón.

Analizando los experimentos 1 y 5, (a igual valores de temperatura y tiempo), se aprecia como la dosis menor favorece el proceso de adsorción, evidenciándose la correspondencia con los resultados proporcionados por Design-Experts 7.0.

Al comparar los experimentos 3 y 9, en los cuales las variables temperatura y dosis coinciden, el %Rem/gCarbón no resulta influido estadísticamente por el tiempo de contacto.

Los experimentos 1 y 14, donde las variables Tiempo y Dosis tienen el mismo valor, se muestra una influencia pequeña (no estadísticamente significativa), de la temperatura sobre la variable respuesta. Ver anexo 6 tabla 3.3.

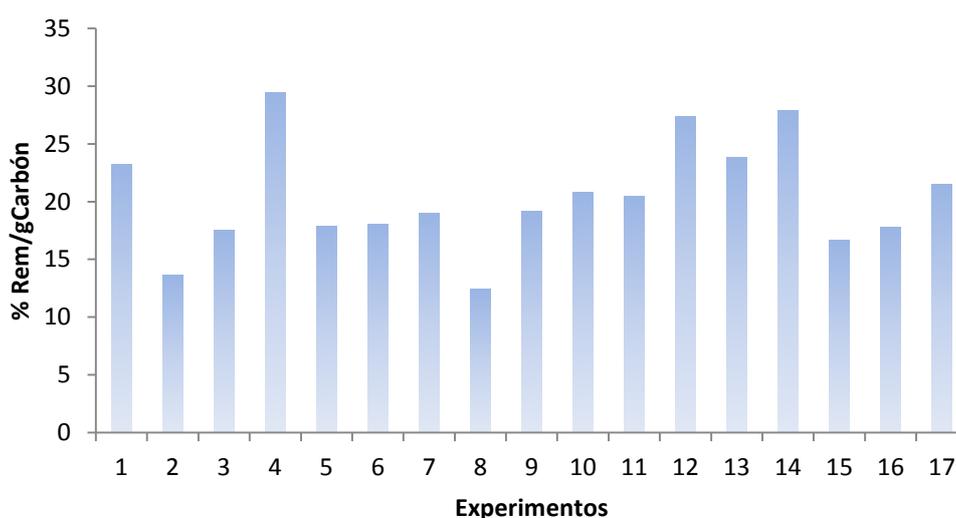


Figura 3.5. Gráfico de variación del porcentaje de remoción

En el gráfico de superficie respuesta (figura 3.8), se muestra que para un tiempo de 30 min., la mayor adsorción por gramo de carbón (Ca), se obtiene para una dosis mínima de 1,5 g.

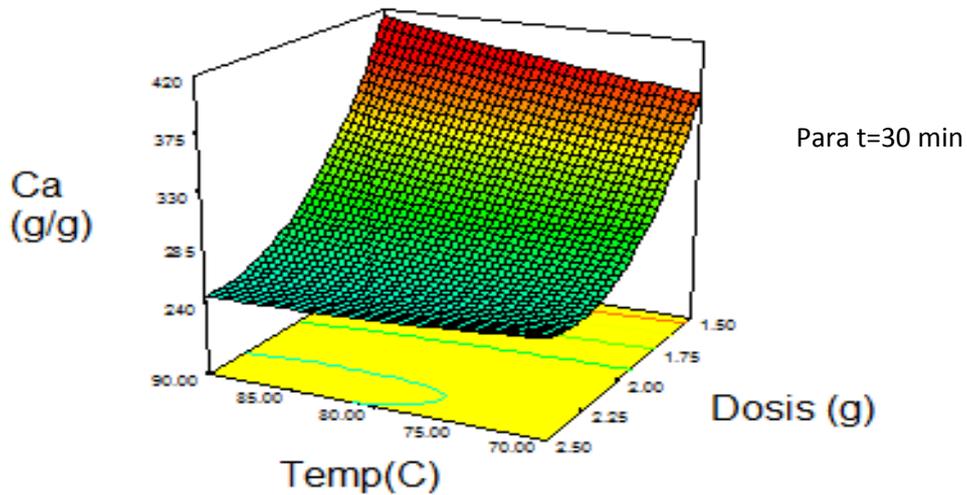


Figura 3.6. Gráfico de variación de la dosis con respecto a la temperatura.

La figura 3.7 muestra, que la mayor Ca se obtiene para una dosis mínima.

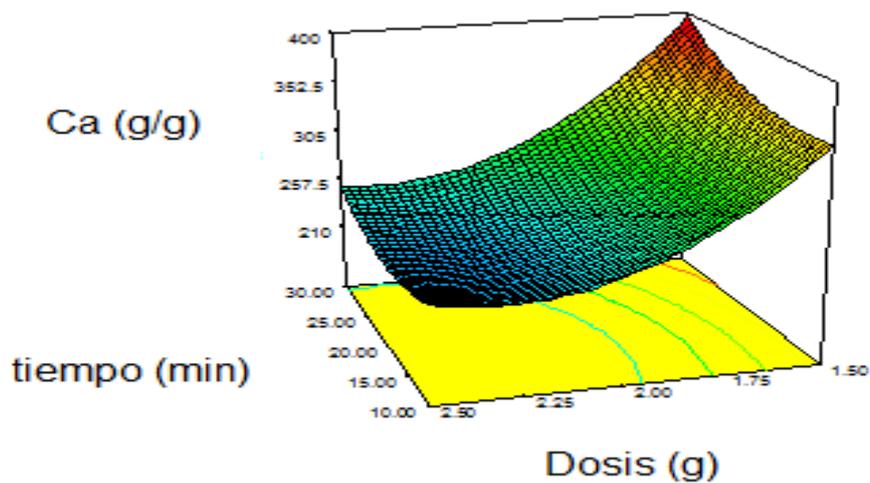


Figura 3.7. Gráfico de variación de la dosis con respecto al tiempo.

Ambas figuras (3.6 y 3.7), muestran la no influencia de las variables temperaturas y tiempos.

La figura 3.8, muestra el efecto de la interacción temperatura-tiempo sobre la variable respuesta Ca, para una dosis de 1,5 g. Según el modelo la mejor remoción, se evidencia para el caso donde la temperatura y el tiempo poseen los mayores valores.

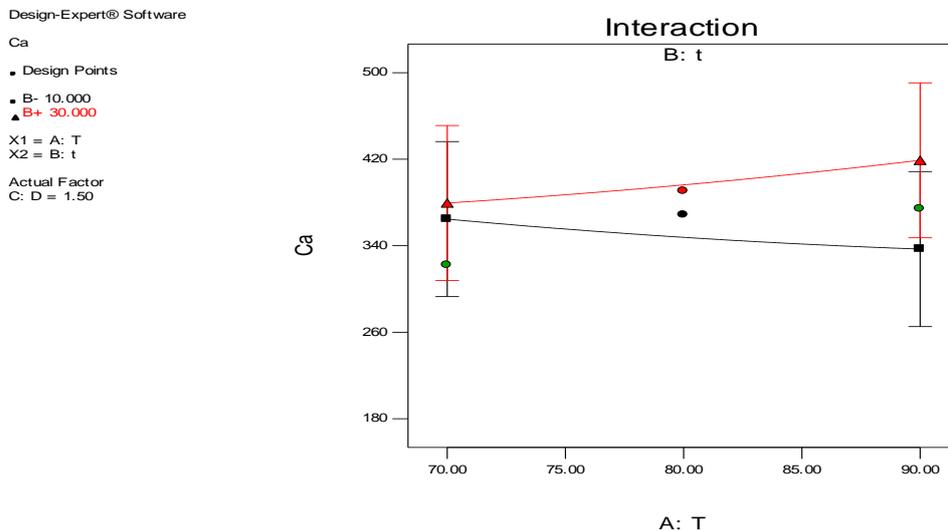


Figura 3.8. Gráfico de Interacción.

A criterio del autor, el material en estudio es un carbón primario. Lo mencionado, esta en desacuerdo con lo planteado por Kumar (2009), el cual plantea la obtención de un carbón activado para la cáscara de la *Jatropha curcas*.

3.6. Índice de consumo del carbón por tonelada métrica de azúcar refino

El índice de consumo de carbón se determina con el fin de realizar una comparación entre el carbonizado producido a partir de la cáscara de la *Jatropha curcas* y el producido por la Norit, compañía de alto prestigio en cuanto a su creación a nivel mundial. El consumo para la producción de una tonelada métrica de azúcar refino utilizando en la etapa de filtrado el carbón producido por la Norit, es de 5 kg (Díaz, 1986) sin embargo el consumo para el carbonizado obtenido es de 37 kg. Si se analizan los valores, es evidente la superioridad de la Norit, sin embargo no deja de ser importante el carbón sintetizado a partir de la cáscara de la *Jatropha*,

ya que a este no presenta ninguna etapa de activación, debido a que no se contaba con el equipamiento necesario para lograrlo, en dicha etapa se aumentan los centros activos presentes en el carbonizado, además se mejora la porosidad. Si se logra estas condiciones disminuye el índice de consumo y se logra un carbón activado. Debido a los altos costos de adquisición de la Norit, en Cuba la producción de azúcar refino para el consumo de la población, se realiza sin usar carbón activado, de ahí surge como alternativa el estudio de un carbón activado, producido nacionalmente utilizando materiales lignocelulósicos residual obtenido de la producción de biodiesel.

3.7. Descripción del diagrama de flujo propuesto para la planta de carbón primario

Para la obtención de carbón primario se toma la cáscara de *Jatropha* que se encuentra almacenada en tolvas y se muele disminuyendo de esta forma el tamaño de partícula, el producto resultante es enviado hacia un tamiz en el cual se separa la cáscara molida en tamaños de partículas menores de 2 mm, las de mayor tamaño son recirculadas hacia el molino con vistas de no desaprovechar materia prima, las que cumplen con el tamaño adecuado se envían al mezclador, en este ocurre un homogenizado de los elementos que se incluyen en la reacción como son el ácido sulfúrico a 98% y la cáscara; dicha reacción en transcurso se coloca en el horno, en el cual se eleva la temperatura a 180 °C y se deja secar la mezcla, el resultado es un carbón primario que aún no está listo para el proceso debido a la acidez que presenta, se le realiza un proceso de neutralizado, utilizando agua e hidróxido de sodio; el carbón neutralizado es incorporado a la etapa de secado en la cual se usa una temperatura de 105 °C, el producto es molido y tamizado hasta alcanzar un tamaño de partícula menor de 250 µm, obteniendo de esta forma un carbón primario a partir de la cáscara de *Jatropha curcas*.

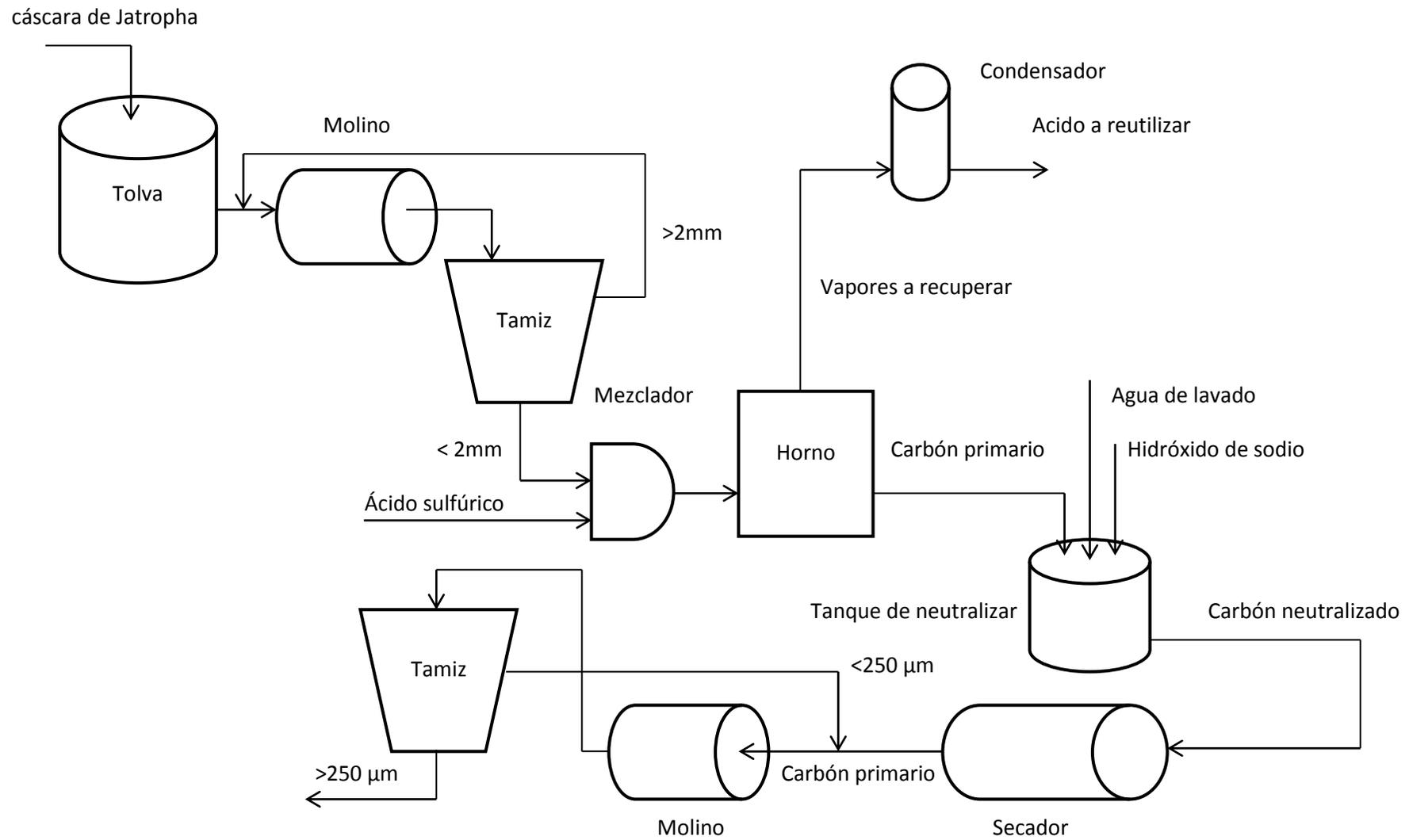


Figura 3.9. Diagrama de flujo para la obtención de carbón primario a partir de la cáscara de *Jatropha curcas*.

3.8 Descripción de la posible etapa de activación

Para lograr un carbón activado es imprescindible la etapa de activación, para el caso del carbón primario obtenido (CPAS) es necesario activarlo, y para esto se propone una activación física. En esta etapa se ponen en contacto en un intercambiador el carbonizado con un vapor sobrecalentado, este presenta una temperatura de 900-1000 °C, el vapor cuando entra en contacto con el carbón se introduce en los poro limpiándolos, de esta forma se logra activar el carbonizado.

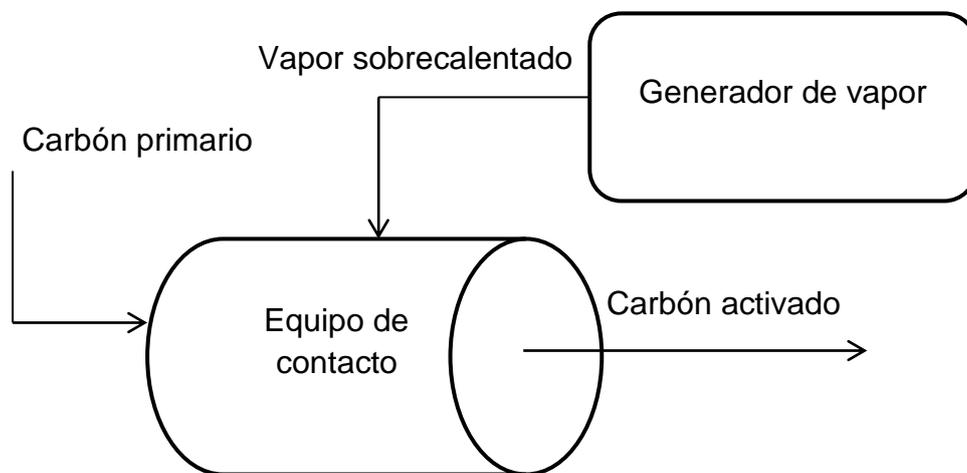


Figura 3.10 Gráfico de la etapa de activación

3.9. Análisis de los residuales

La gestión ambiental es un aspecto fundamental para lograr un desarrollo sostenible, de esta forma se logra un equilibrio adecuado para el incremento de la economía, crecimiento de la población, uso racional de los recursos, protección y conservación del ambiente.

Cumpliendo con lo planteado se utiliza como materia prima en la elaboración del carbón primario, el residual de la producción de biodiesel, tratándose de la cáscara de la *Jatropha curcas*, esto resulta de gran factibilidad económica, ya que se trata de un residual, de esta forma se evita la contaminación al medio ambiente y se logra un valor agregado para la producción.

Para el caso de la propuesta de la planta de producción de carbón primario, se reutiliza como forma de gestión de los residuos, el agua de lavado utilizada en la etapa de neutralización, disminuyendo de esta forma los costos variables de la planta. Además se instaló un condensador barométrico en la salida del horno, con el fin de condensar los vapores resultantes de la reacción, evitando la contaminación del medio ambiente e implementando su posterior uso.

Conclusiones

1. Los carbones primarios obtenidos de la activación química, con ácido sulfúrico al 98 % (CPAS) y ácido fosfórico al 85 % (CPAF), de la cáscara de la *Jatropha curcas*, presentan características adecuadas para ser aplicados en procesos de adsorción, con lo cual queda demostrada la hipótesis.
2. El carbón primario obtenido por activación química de la cáscara de *Jatropha curcas* con ácido sulfúrico (CPAS), demostró tener mejores capacidades de adsorción al remover 48,6 % de impurezas coloreadas.
3. El balance de masa en la etapa de cristalización, utilizando la Cruz de Cúbense, permitió obtener 37 kg de carbón primario por tonelada de azúcar refino, como índice de consumo necesario a considerar en etapas posteriores de aplicación de dicho adsorbente.

Recomendaciones

- 1- Profundizar en el diseño estadístico realizado, aumentando el rango de las variables de prueba, con vistas a alcanzar óptimas condiciones para el carbón primario.
- 2- Realizar un estudio económico para determinar si el carbonizado producido es rentable a escala industrial.

Referencias bibliográficas

- 1- Aguilar, O. (2006). La biomasa como una fuente de energía renovable en Centroamérica. *Profesor FIM / UTP Consultor en Mediciones Ambientales y Fuentes Renovables de Energía*.
- 2- Carpintero, O. (2006). Biocombustibles y usos energéticos de la biomasa: un análisis crítico. Disponible en: <http://habitat.aq.upm.es/bioc/aocar.html>.
- 3- Castell, Xavier Elías; Cadavid, Carlos (2005). Clasificación de la biomasa, en Tratamiento y valorización energética de residuos. Pág 118. ISBN 978-84-7978-694-6.
- 4- Díaz, E. (1986). Tecnología azucarera II.
- 5- Dougall, Mc J.S., (1991). "Metall", Afr. Inst. Min. 91, 4, p. 109-120.
- 6- Duan Xin-hui, *et. al.* (2011). Preparation of activated carbon from Jatropha hull with microwave heating: Optimization using response surface methodology. *Fuel Processing Technology*, 92, Pag 394-400.
- 7- Estevan, A. (2008). Biocombustibles: la agricultura al servicio del automóvil. *El ecologista*. ISSN1575-2712. <http://habitat.aq.upm.es/bioc/aaest.html>.
- 8- González, L. (2003). Elaboración de adsorbentes a partir de lodos de EDARS urbanas para la remoción de contaminantes orgánicos. Cap I.
- 9- Groso, G. (1999). El carbón activado, materias primas y aplicaciones.
- 10- Glasstone, S. (1968). Tratado de Química Física. Edición Aguilar, Madrid pp 629.
- 11- Guerra, J; Sevilla, E. (1987) introducción al análisis estadístico para procesos. Segunda Edición. La Habana Cuba.
- 12- Hugot E. (1986). Manual para ingenieros azucareros Ed., Tomo I y II
- 13- Klibansky, (1983). M.: "Alcohol etílico", La industria de los derivados de la caña de azúcar, Cap XII, pp: 341-349.
- 14- Kula, I., M. Ugurlu, H. Karaoglu and A. Celik. (2008). Adsorption of Cd(II) ions from olive stone by ZnCl₂ activation. *Bioresource Technol.*, 99(3), 492-501.

- 15- Kumar, Ramakrishnan; Chinnaiya, Namasivayam (2009). *Development and Characteristics of activated Carbons from Jatropha Husk, Anagro Industrial Solid Waste, By Chemical Activation Methods*. J. Environ. Eng. Manage. 19(3), 173-178.
- 16- Martín, C.; Moure A.; Martín G.; Carrillo E.; Domínguez H. y Parajó, JC (2008). *Fractional characterisation of some non-edible oil-bearing seeds to be used for biodiesel production in Cuba. Biomass Bioenergy*.
- 17- Matos Tamayo, R. y Hing Corton, R (1988). Aspectos fundamentales de la química-física. 1ra ed. Ciudad la Habana: Editorial Pueblo y Educación. 262-274p.
- 18- Makkar, 2007. Phorbol Esters: Structure, Biological Activity, and Toxicity in Animals. *International Journal of Toxicology*, 26: 279-288.
- 19- Menéndez Díaz, J. A. y Gullón, Martín I. (2008). *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*.
Disponibile en: <http://ieonline.microsoft.com/#ieslice> .
- 20- Míguez Tabares, J.L. (2012). Procesos termoquímicos para obtención de energía a partir de la fito-masa residual (Combustión, Gasificación, Pirólisis) p 233, cap.9. Disponible en: <http://habitat.aq.upm.es/bioc/aaest.html>.
- 21- Montes de Oca López, S.; Sotolongo Pérez, J. A., (2005). Monografía *Jatropha Curcas*. Una especie importante para el medio ambiente. Sus potencialidades económicas y producción de biodiesel. Ministerio de Ciencia Tecnología y Medio Ambiente. Centro de Aplicaciones Tecnológicas para el Desarrollo Sostenible. CATEDE.
- 22- Moya, N., (2012). Propuesta de la utilización del carbón activado hecho con la cáscara de la *Jatropha curcas* y de la madera del marabú, para la filtración del aguardiente. Cap III.
- 23- Mozia, S., Tomaszewska, M. y Morawski, W., (2005). Studies on the effect of humic acids and phenols on adsorption, *Water Research*.

- 24- Namasivayam, C. y K. Kadirvelu. (1997). Activated carbon prepared from coir pith by physical and chemical activation methods. *Bioresource Technol.*,62(3), 123-127
- 25- Naredo, J. M, Antonio Valero (1999). *Desarrollo económico y deterioro ecológico*. Madrid, Fundación Argentaria y Visor Distrib.
- 26- Naredo, José Manuel. (2009). Fuentes de biomasa para fines energéticos. Disponible en:<http://ieonline.microsoft.com/#ieslice>.
- 27- Norit. *Introdution to activated carbón, s/f*.
- 28- Openshaw, K. (2000). *A review of Jatropha Curcas: an oil plant unfulfilled promise. Biomass and Bioenergy, 19*.
- 29- Oviedo, J. (2012). Properties of activated carbon.CPL Carbon Link.Disponible en: <http://ieonline.microsoft.com>.
- 30- Pérez, N. 2002. Obtención de carbón activado a partir del residual sólido generado en el beneficio húmedo del café. Tesis (en opción al grado científico de Master en Ciencias Ambientales). Universidad de Pinar del Río. Cuba.
- 31- Rengaraj, S., Arabindoo, B. and V. Murugesan, (1999). Preparation and characterisation of activated carbon from agricultural wastes. *IndianJ. Chem. Tech.*, 6(1), 1-4
- 32- Rodríguez Reinoso, F., (1991)."Controlled, gasification of carbon and pore structure development", in *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*", Series E., Applied Sciences, vol. 192, p. 536,Shafyzadeh, F. Avd Chem. Ser, 207, 489.
- 33- Rodríguez Reinoso, F. (1998). Carbones activados a partir de materiales lignocelulósicos. *Química e Industria*, p. 563 – 571.
- 34- Rodríguez Reinoso; F. (2002). [Carbón](#) vegetal/carbón y ecología. Disponible en: <http://ieonline.microsoft.com>.
- 35- Rodríguez Reinoso, F.; Molina Sabio, M. (2004). El carbón activado en procesos de descontaminación. Universidad de Alicante. España. Disponible
- 36- Rosabal Vega, J. M. y Valles Matos, M. (2006). Hidrodinámica y Separaciones Mecánicas. Editorial Félix Varela. La Habana. tomo I y II pp 317.

- 37- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D. (2003b) Determination of ash in biomass. Laboratory Analytical Procedure (LAP). Technical Report NREL/TP-510-42622. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado.
- 38- Sluiter, A., Hames, B., Hyman, D., Payne, C., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., Wolfe, J. (2003a). Determination of total solids in biomass and total dissolved solids in liquid process samples. Laboratory Analytical Procedure (LAP). Technical Report NREL/TP-510-42621. National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado.
- 39- Sotolongo Pérez, J. Á; Ohm, N. (2007). Producción Sostenible de Biodiesel, usando la biomasa del árbol JCL cultivado en tierras semidesérticas y abandonadas por la producción agrícola. "Curso de formación". CATEDES. CITMA - CIEPET. MIMBAS.
- 40- Suárez, J.A. y Beatón PA., (2007). Estado y perspectivas de las energías renovables en Cuba. Tecnología Química 27, 3. 75-82.
- 41- Van Heek, K.H. and Mühlen, H.J., (1991). "Chemical Kinetics of carbon and char gasification", in Fundamental Issues in Control of carbon. Gasification Reactivity, Series E: Applied Sciences, vol 192, p.2-9.
- 42- Wimonrat Tongpoothorn, Manop Sriuttha; Phunsiri Homchan, Saksit Chanthai; Chalerm Ruangviriyachai (2 0 1 1). *Preparation of activated carbon derived from Jatropha curcas fruit shell by simple thermo-chemical activation. Elsevier* 89- 335-340. Disponible en:www.elsevier.com/locate/cher.

Anexos

Anexo 1.



Figura 1.1 Diferentes formas de presentación del carbón activado.

Anexo 2.

Tabla 3.1. Valores de Humedad.

Descripción	Pesada-1 (g).	Pesada-2 (g).	Masa de H ₂ O (g).	Humedad (%)	Humedad media (%)
CPAS-1	19,1872	19,1293	0,0579	11,56	11,5
CPAS-2	20,5243	20,4666	0,0583	11,45	
CPAS-3	19,2841	19,2261	0,058	11,51	

Anexo 3.

Tabla 3.2. Valores del porcentaje de cenizas.

Descripción	Pesada-1 (g).	Pesada-2 (g).	Masa final (g).	Cenizas (%)	Cenizas media (%)
CPAS-1	19,1872	18,7103	0,4769	5,39	5,35
CPAS-2	20,5243	20,0441	0,4802	5,31	
CPAS-3	19,2841	18,8059	0,4782	5,35	

Anexo 4

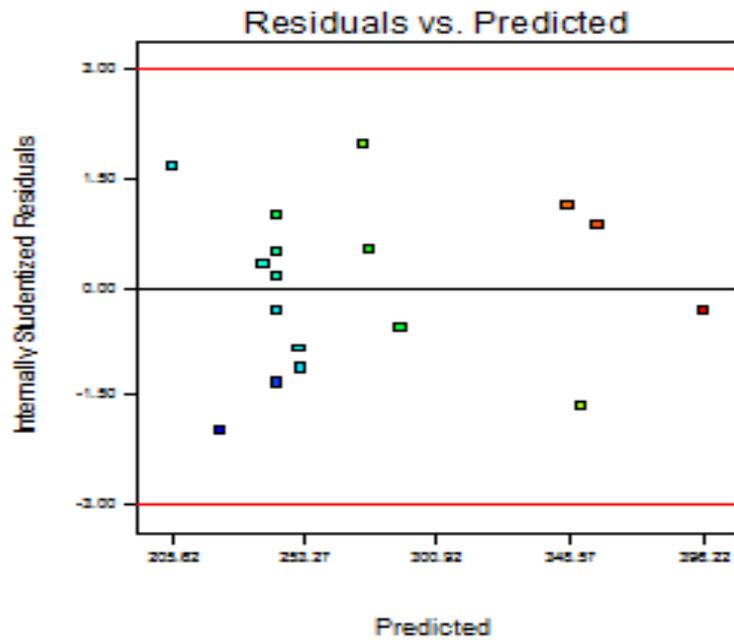


Figura 3.2. Gráfico de predichos contra actuales.

Anexo 5.

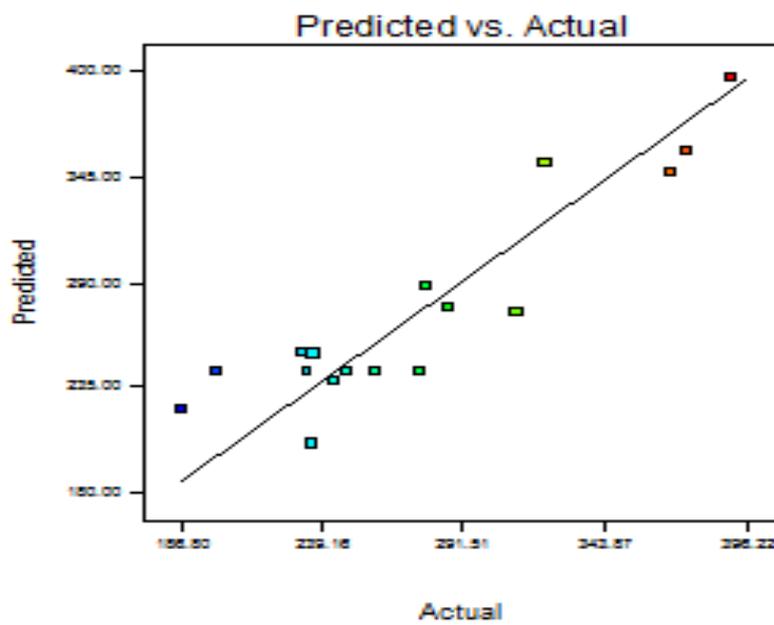


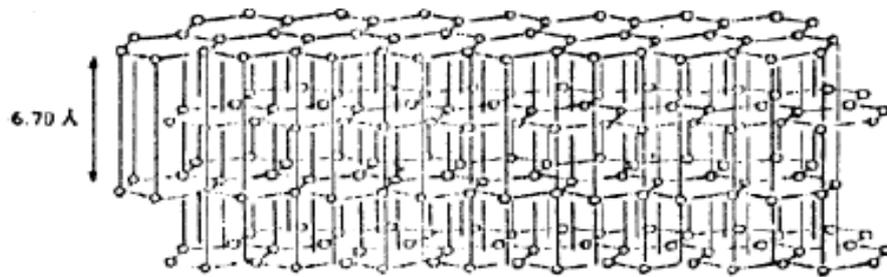
Figura 3.3. Gráfico de residuales contra predichos.

Anexo 6.

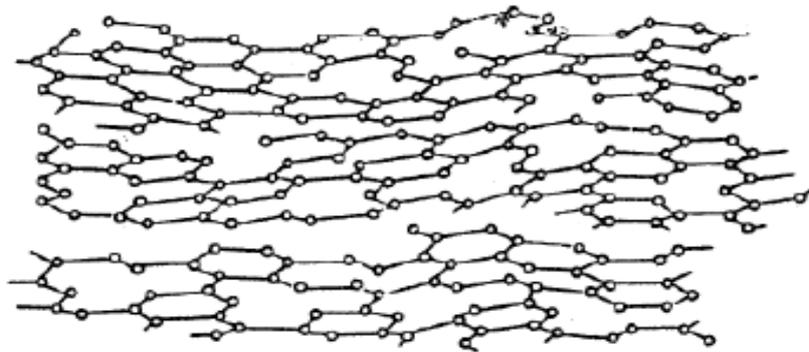
Tabla 3.3. Tabla de porcentaje de remoción contra gramo de carbón.

N° de Exp	Temp	Tiempo	Dosis de C	% Rem/g carbón
1	70	20	1,5	23,2
2	80	20	2	13,6
3	80	30	2,5	17,5
4	80	30	1,5	29,4
5	70	20	2,5	17,9
6	80	20	2	18,0
7	80	20	2	19,0
8	90	10	2	12,4
9	80	10	2,5	19,2
10	90	30	2	20,8
11	80	20	2	20,5
12	80	10	1,5	27,4
13	70	30	2	23,8
14	90	20	1,5	27,9
15	80	20	2	16,7
16	90	20	2,5	17,8
17	70	10	2	21,5
			Promedio=	20,4

Anexo 7



(a)



(b)

Figura 3.4 (a) arreglo estructural de las capas planas del grafito, (b) estructura propuesta de las capas de carbón activado.