
EFECTO CATALÍTICO DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE BIOMASA SOBRE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS ASOCIADOS A LA SÍNTESIS DE CARBÓN ACTIVADO

Juan Matos

RESUMEN

En este trabajo fueron determinados los parámetros cinéticos y las energías de activación asociadas con la preparación de carbón activado empleando precursores lignocelulósicos tales como aserrín de la madera de apamate (*Tabebuia penthaphylla*) y bagazo del cocuy pecadero (*Agave treleasa*). Los resultados se compararon contra los obtenidos a partir del aserrín de la madera de algarrobo (*Hymenaea courbaril*). Se estudió la influencia de la fase gaseosa, la temperatura y el tiempo de residencia del tratamiento térmico sobre la cinética de degradación de los precurso-

res, de donde se estimaron las constantes aparentes de velocidad y las energías de activación. Los resultados muestran la presencia de tres etapas involucradas en la degradación térmica de los precursores: carbonización (200-300°C, endotérmica), rearrreglo de capas tipo grafeno (300-600°C, exotérmica) y la activación o generación de la estructura porosa ($T > 600^\circ\text{C}$, endotérmica). Se concluye que la composición química inorgánica del precursor es responsable de catalizar estos procesos reduciendo de forma apreciable las energías de activación asociadas.

Introducción

Gracias a sus características texturales tales como alta área superficial, control de la distribución de tamaños de poros y alta conductividad térmica, el carbón activado suele emplearse como adsorbente en el tratamiento de aguas y aires contaminados. También ha sido empleado como agente reductor químico y como soporte catalítico. Varios tipos de precursores carbonáceos pueden ser trans-

formados en carbón activado; sin embargo, la antracita y ciertos materiales lignocelulósicos tales como conchas, cáscaras, aserrín de maderas y, en general, cualquier desecho agroindustrial, son los materiales de partida más empleados para su producción a escala comercial (Rodríguez-Reinoso, 1998). En sentido topológico, los carbones activados son materiales que poseen una complicada estructura porosa, la cual es responsable de sus elevadas

áreas superficiales, de 800-1500m²·g⁻¹, e incluso superiores (Rodríguez-Reinoso, 1998). La elevada porosidad depende no solo del método de preparación del carbón activado sino también del precursor empleado, por lo que existe un creciente interés en el estudio de los parámetros cinéticos asociados a su preparación utilizando diferentes tipos de precursores (Di Blasi y Branca, 2001; Branca y Di Blasi, 2003; Matos *et al.*, 2004a).

La comprensión de los parámetros fisicoquímicos asociados a la síntesis de carbón activado permitiría entender el rol de trabajo de estos materiales en aplicaciones de interés industrial como la hidrogenación de olefinas (Matos *et al.*, 1997; Matos y Laine, 2003), hidrodesulfuración de moléculas aromáticas (Laine y Yunes, 1992; Laine *et al.*, 1994a, b), y en procesos medio ambientales y de tecnología solar como fotocatali-

PALABRAS CLAVE / Carbón Activado / Catálisis / Parámetros Cinéticos /

Recibido: 16/03/2009. Modificado: 26/10/2009. Aceptado: 28/10/2009.

Juan Matos. Ph.D. Investigador, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC),

Venezuela. Dirección: Centro de Ingeniería de Materiales y Nanotecnología, IVIC. Apar-

tado 21827, Caracas 1020-A, Venezuela. e-mail: jmatos@ivic.ve

CATALYTIC EFFECT OF CHEMICAL COMPOSITION OF BIOMASS ON THE KINETIC PARAMETERS ASSOCIATED TO THE SYNTHESIS OF ACTIVATED CARBON

Juan Matos

SUMMARY

In this work the kinetic parameters and activation energies associated to synthesis of activated carbon were obtained from lignocellulosic precursors such as sawdust of *Tabebuia pentaphylla* ("apamate") wood and of *Agave treleasea* (the common Venezuelan plant "cocuy pecayero"). The results were compared against those obtained using sawdust of *Hymenaea courbaril* ("algarrobo") wood. The influence of the gas phase, temperature and time of residence on thermal degradation patterns was studied. From the kinetics of thermal degradation, apparent

constant rates and activation energies were estimated. Results show the presence of at least three different stages involved in the thermal degradation of the present precursors: carbonization (200-300°C, endothermic), rearrangement of graphene layers (300-600°C, exothermic) and the activation or generation of porous structure ($T > 600^\circ\text{C}$, endothermic). It is concluded that the inorganic chemical composition of the precursor is responsible of catalyzing these processes, decreasing in a appreciable manner the associated activation energies.

EFEITO CATALÍTICO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE BIOMASSA SOBRE OS PARÂMETROS CINÉTICOS ASSOCIADOS À SÍNTESE DE CARVÃO ATIVADO

Juan Matos

RESUMO

Neste trabalho foram determinados os parâmetros cinéticos e as energias de ativação associadas com a preparação de carvão ativado empregando precursores lignocelulósicos tais como serragem da madeira de apamate (*Tabebuia pentaphylla*) e bagaço do agave cocuy (*Agave cocuy trelease*). Os resultados foram comparados com os obtidos a partir da serragem da madeira de jatobá (*Hymenaea courbaril*). Estudou-se a influência da fase gasosa, a temperatura e o tempo de residência do tratamento térmico sobre a cinética de degradação dos precursores, de

onde se estimaram as constantes aparentes de velocidade e as energias de ativação. Os resultados mostram a presença de tres etapas envolvidas na degradação térmica de los precursores: carbonização (200-300°C, endotérmica), rearranjo de camadas tipo grafeno (300-600°C, exotérmica) e a ativação ou geração da estrutura porosa ($T > 600^\circ\text{C}$, endotérmica). Conclui-se que a composição química inorgânica do precursor é responsável de catalizar estes processos reduzindo de forma apreciável as energias de ativação associadas.

sis heterogénea (Matos *et al.*, 1998, 2001).

En este sentido, resulta atractivo un estudio de preparación y caracterización de carbones activados con materias primas autóctonas, principalmente lignocelulósicos como ciertos desechos agroindustriales comunes en Venezuela. Este estudio significaría no solamente un aporte al conocimiento del carbón activado, sino también la información contribuiría con datos fisicoquímicos relacionados con los procesos involucrados en su método de preparación.

El objetivo principal de este trabajo es estudiar la cinética de degradación térmica de dos precursores lignocelulósicos de carbón activado, como lo son el aserrín de la madera de apamate y el bagazo de la planta cocuy pecadero, con el fin de compararlos con resultados previos obtenidos con aserrín de la madera de algarrobo (Matos *et al.*, 2004b). Esta comparación permitirá verificar la influencia de la

composición química inorgánica de estos tres precursores lignocelulósicos sobre la cinética de degradación térmica. Para ello se estudia el efecto de la naturaleza química de la fase gaseosa, la temperatura y el tiempo de reacción en cada isoterma, con el fin de estimar los parámetros cinéticos, y las energías asociadas a la preparación de carbón activado por el método de activación física.

Materiales y Métodos

Se emplearon muestras trituradas y tamizadas (tamaño promedio de partícula 354-200µm) de aserrín de la madera de apamate (*Tabebuia pentaphylla*) y bagazo de cocuy peca-

yero (*Agave treleasea*) como precursores lignocelulósicos. Estos materiales se caracterizaron por medio de los ensayos convencionales de humedad (Storel, 1986), volátiles (Storel, 1986), densidad aparente (método volumétrico), cenizas (Storel, 1986), y su composición química inorgánica

fue cuantificada por emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP). Las cinéticas de degradación térmica (pirólisis) y activación de las muestras se realizaron en un sistema de flujo continuo en un reactor de Pyrex o acero inoxidable (según la temperatura). Se estudiaron tres rangos de temperatura: 200-350°C, 350-600°C y >600°C (hasta 800 o 900°C), bajo flujo continuo de CO₂ o N₂ a presión atmosférica, empleando un reóstato para controlar la velocidad de calentamiento del horno en 10°C/min. Un esquema del sistema empleado en el presente estudio cinético se muestra en la Figura 1. Se verificó el cambio de masa de los precursores como función del tiempo de reacción empleando 0;

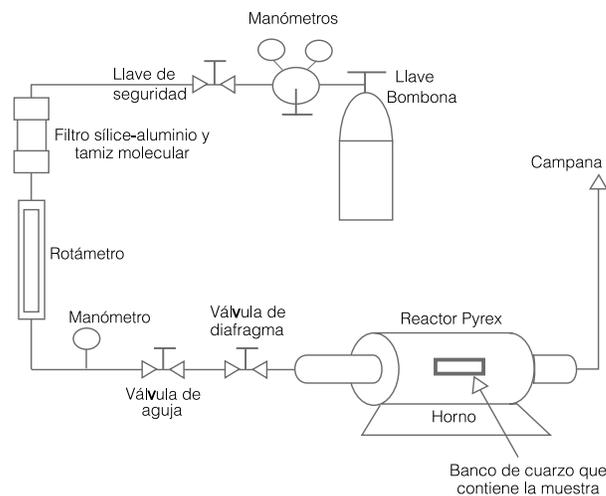


Figura 1. Sistema de reacción para la degradación térmica y activación de los precursores.

0,5; 1 y 2h. El flujo gaseoso de CO₂ y N₂ (100ml/min) y la masa inicial de precursor (3g) se mantuvieron constantes en todo el estudio. En cada tiempo de reacción se calculó el rendimiento del proceso (%R) como la proporción porcentual entre la masa final (m_f) e inicial (m_o) del precursor según

$$\%R = (m_f/m_o) \times 100 \quad (1)$$

Asumiendo que la cinética de degradación térmica del precursor lignocelulósico sigue un mecanismo de reacción de primer orden, como ha sido sugerido por Di Blasi y Branca (2001) y Branca y Di Blasi (2003), entonces el cambio en el rendimiento del proceso en función del tiempo de reacción queda descrito por la ecuación

$$(d\%R/dt) = -k_{app} \cdot R \quad (2)$$

donde k_{app}: constante aparente de velocidad de primer orden. De la integración de la Ec. 2 se obtiene la transformación lineal

$$(\ln(\%R_o/\%R_t)) = k_{app} \cdot t \quad (3)$$

cuya pendiente es la constante aparente de velocidad (k_{app}). El valor de %R_o corresponde al rendimiento porcentual del proceso en el tiempo t=0 de reacción; es decir, el rendimiento obtenido luego de calentar la muestra desde temperatura ambiente hasta la temperatura final seleccionada. R_t es el rendimiento del proceso luego de cada tiempo de reacción estudiado en dicha isoterma, y t es el tiempo de residencia o reacción a dicha isoterma. Estos valores permiten calcular la energía de activación según el modelo de Arrhenius-Vant Hoff indicados por las Ecs. 4 y 5:

$$k_{app} = A \cdot e^{-E_{act}/kT} \quad (4)$$

$$\ln(k_{app}) = \ln(A) - (E_{act}/kT) \quad (5)$$

La Ec. 5 tiene la forma de una recta, de cuya pendiente se obtiene la energía de activación (E_{act}) y el parámetro (A) conocido como

TABLA I
CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES
DE CARBÓN ACTIVADO

Parámetro	APA	ALG a	CPY
Humedad (%)	9,45 +0,25	9,80 +0,37	9,23 +0,11
Cenizas (%)	0,87 +0,03	1,32 +0,04	5,19 +0,22
Volátiles (%)	82,8 +0,3	72,14 +0,69	82,4 +0,1
Densidad (g·cm ⁻³)	0,50 +0,05	0,89 +0,03	0,398 +0,001
Carbono total (%) b	6,88	16,74	3,18

a Valores reportados (Matos *et al.*, 2004a).

b Carbono total = 100 – humedad (%) – cenizas (%) – volátiles (%)

parámetro pre-exponencial, que corresponde a un factor de frecuencia que puede asociarse a la probabilidad de que ocurra el proceso. Comparando los valores de las energías de activación obtenidos en las regiones de temperaturas anteriormente indicadas, se puede verificar si la composición química de los precursores influye de alguna manera sobre los parámetros cinéticos asociados al proceso de síntesis de carbones activados.

Resultados y Discusión

Caracterización de los precursores

En la Tabla I se muestra la caracterización de algunas de las propiedades de las materias empleadas en este estudio: apamate (APA), algarrobo (ALG) y cocuy pecayero (CPY). De la Tabla I se puede resaltar que los tres precursores prácticamente tienen la misma cantidad de humedad, lo cual concuerda con lo reportado para precursores carbonáceos de origen lignocelulósico. Con respecto a la composición de volátiles, el menor valor fue observado para el ALG, que al mismo tiempo presentó la más alta densidad aparente. Esto se debe fundamentalmente al hecho que ésta es una madera dura cuya menor proporción de volátiles le confiere a la vez una alta densidad (Matos *et al.*, 2004a, b). Por el contrario, los menores valores de densidad y mayor cantidad de volátiles encontradas en

los precursores APA y CPY se deben a que el primero es una madera blanda y el segundo es una planta, y ambas presentan baja dureza mecánica y muy baja den-

TABLA II
COMPOSICIÓN QUÍMICA
PORCENTUAL DE LAS CENIZAS
OBTENIDAS POR ICP

Elemento	APA	ALG	CPY
Na	0,048	0,002	0,668
K	0,214	0,032	0,563
Mg	0,082	0,085	1,330
Ca	0,431	0,407	0,029
Ba	0,002	<0,001	0,059
Sr	0,003	0,002	0,337
Cr	0,001	<0,001	0,005
Mn	0,004	<0,001	0,010
Fe	0,029	0,065	1,374
Co	-0-	-0-	0,001
Ni	0,006	<0,001	0,001
Cu	0,001	0,001	0,012
Zn	0,004	0,004	0,062
Cd	-0-	-0-	0,001
B	-0-	0,001	-0-
Si	0,007	0,001	0,050
Al	-0-	0,014	0,386
P	0,040	0,706	0,303
Total	0,872	1,320	5,191

sidad. Los valores de esta caracterización gravimétrica permiten obtener la cantidad de carbono total, que corresponde aproximadamente a 7, 17 y 3% para el APA, ALG, y CPY, respectivamente. Estos valores concuerdan perfectamente con lo esperado, dado que el APA es una madera blanda (alta cantidad en volátiles) y el CPY es una planta (bajo contenido en carbono total). Cabe resaltar también que de los valores de composición química in-

orgánica de los precursores, el más alto valor corresponde al CPY (>5% p/p) y el más bajo valor al APA, que es el precursor con mayor pureza (<1% p/p).

La composición química inorgánica de las cenizas se resume en la Tabla II. De ella es posible concluir que los precursores carbonáceos estudiados contienen en general los mismos elementos en su composición, aun cuando los mismos se encuentran en proporciones diferentes. En particular, se observan elementos alcalinos y alcalinotérreos, así como proporciones importantes de algunos metales de la primera serie de transición. Resalta la alta proporción de Ca en APA y ALG, así como fósforo en ALG, el cual corresponde a más de la mitad del total de las cenizas contenidas en dicha madera. Finalmente, en el CPY encontramos altas composiciones de elementos alcalinos como el Na y K, con porcentajes en peso de 0,668 y 0,563p/p%, respectivamente, y alcalinotérreos como Mg y Sr, con 1,330 y 0,337p/p%. Igualmente, el Fe es 1,374p/p%, ya que es conocido el hecho que el Fe puede actuar como catalizador durante la degradación del CPY (Matos *et al.*, 2004c).

Cinéticas de degradación y activación

Como ejemplo de la metodología empleada, en la Figura 2 se muestra el cambio en el rendimiento de masa (%R) del APA en función de la tempe-

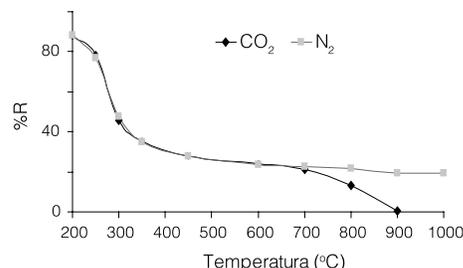


Figura 2. Rendimiento del APA luego de 1h de degradación térmica bajo flujo de CO₂ y/o N₂.

ratura, luego de 1h de tratamiento térmico bajo flujo de CO₂ y/o N₂. El APA muestra tres regiones bien definidas en las que el precursor sufre cambios de peso; una primera entre 200 y 300°C; una segunda desde 350 hasta 600°C; y finalmente a temperaturas >600°C. Se puede ver también en la Figura 2 que para la degradación térmica bajo flujo de CO₂, el perfil de degradación muestra una abrupta pérdida de masa por encima de 700°C, mientras que bajo flujo de N₂, el %R prácticamente se mantiene constante por encima de esa temperatura.

Este hecho puede ser atribuido a que bajo flujo de CO₂, el carbón sufre gasificación a través de la reacción reversa de Boudouard (C + CO₂ → 2CO), dado que esta se hace termodinámicamente espontánea a ~690°C y, en consecuencia, se presenta un mayor consumo del precursor a partir de dicha temperatura (Matos *et al.*, 2004a, 2005). De igual forma se realizó el estudio sobre el APA con 0; 0,5 y 2h de reacción como una función de la temperatura y del tipo de fase gaseosa, y finalmente se hizo el estudio de degradación térmica sobre el CPY en cada tiempo de reacción. Empleando los valores del rendimiento porcentual de estos estudios y por medio de la Ec. 3 se estimaron las constantes aparentes de velocidad de primer orden (k_{app}). Estos valores se resumen en las Tablas III y IV para el caso del empleo de la pirolisis bajo flujo de N₂ y la activación bajo flujo de CO₂, respectivamente. En el caso específico del estudio realizado bajo flujo de N₂ se debe mencionar que para los tres precursores estudiados, los factores de regresión cuadrática obtenidos de las rectas (no mostrados) fueron en promedio ≥0,95 en los intervalos de menor y mayor temperatura, mientras que en la zona intermedia (350-600°C) estos valores mostraron factores de regresión promedio entre 0,8 y 0,85. Estos valores fueron incluso más bajos en el caso del precursor CPY, por lo que

es posible sugerir que la alta composición de cenizas podría influir de forma importante en los procesos que ocurren en esta región intermedia de temperaturas. No obstante, los valores cercanos a la unidad del factor de regresión indican que la aproximación de que estos procesos se rigen por un mecanismo de reacción de primer orden, funciona razonablemente bien en las regiones de temperatura entre 200 y 300°C y para T>600°C, mientras que en la región intermedia entre 350 y 600°C la aproximación no es válida.

De la Tabla III se puede observar que en estas tres regiones de temperaturas ocurren fenómenos muy diferentes. En las regiones de bajas y altas temperaturas los valores de k_{app} aumentan, mientras que en la región intermedia encontramos que k_{app} prácticamente o no cambia como en el caso del APA (con menor composición de cenizas), o inclusive disminuyen al aumentar la temperatura. Como puede verse de la Tabla IV, las tendencias mostradas por las constantes de velocidad para la degradación de los precursores bajo flujo de CO₂ en las tres regiones muestran un comportamiento bastante similar al caso anterior. Sin embargo, a T>600°C estos valores son muy superiores a los de la Tabla III. Esto se atribuye a que en esta región, a temperaturas cercanas a 700°C y en presencia de CO₂ la reacción reversa de Boudouard se hace termodinámicamente espontánea y, por tanto, los valores de k_{app} son muy elevados puesto que el sistema se encuentra en régimen termodinámico. Los factores de regresión cuadrática obtenidos para este caso fueron superiores a los observados bajo flujo de N₂ para los tres precursores y en todos los intervalos de temperaturas estudiados. Dichos valores fueron muy cercanos a la unidad para APA y ALG, pero al igual que en el caso anterior, bajo flujo de N₂ para el CPY, dichos factores incluso fueron <0,8 en la región intermedia de temperatura, lo cual confirma que la

alta composición de cenizas afecta de forma importante los cambios que ocurren en el material, particularmente en este intervalo. Al igual que en el caso anterior, los valores cercanos a la unidad indican que considerar un mecanismo de reacción del primer orden funciona bien entre 200-300°C y para T>600°C, mientras que en la región intermedia entre 350-600°C la aproximación no debe ser del todo válida. Con los valores de k_{app} (Tablas III y IV) y usando la Ec. 5 se obtienen las energías de activación para cada región de temperaturas que se resumen en las Tablas V y VI.

En primer lugar se discutirán los valores de energías de activación encontrados en las regiones de baja y alta temperaturas como función de la composición inorgánica total de los precursores. La Figura 3 muestra dicha comparación. Se puede apreciar de las Tablas V y VI y de la Figura 3 que en la región de bajas temperaturas, 200-300°C, el proceso depende fuertemente del tipo de gas utilizado. Por ejemplo, bajo flujo de CO₂ hay una clara tendencia de descenso de energía de activación como función de la composición inorgánica total, mientras que bajo flujo de N₂ la energía de activación de los tres

TABLA III
RESULTADOS CINÉTICOS DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LOS PRECURSORES BAJO FLUJO DE N₂

Temperatura (°C)	k _{app} APA (10 ⁻³ min ⁻¹)	k _{app} ALG (10 ⁻³ min ⁻¹)	k _{app} CPY (10 ⁻³ min ⁻¹)
200	0,245	0,142	0,315
250	0,768	0,837	1,412
300	3,935	2,773	4,653
350	0,792	1,338	0,802
450	0,793	0,761	0,608
600	0,735	0,456	0,338
700	0,198	0,343	0,473
800	1,001	0,407	1,055
900	1,465	0,760	0,895

TABLA IV
RESULTADOS CINÉTICOS DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE LOS PRECURSORES BAJO FLUJO DE CO₂

Temperatura (°C)	k _{app} APA (10 ⁻³ min ⁻¹)	k _{app} ALG (10 ⁻³ min ⁻¹)	k _{app} CPY (10 ⁻³ min ⁻¹)
200	0,315	0,229	0,317
250	0,876	0,603	1,408
300	3,680	2,338	4,245
350	0,813	0,956	0,671
450	0,751	0,671	0,887
600	0,321	0,380	0,304
700	0,981	0,984	2,691
800	5,743	3,695	6,851
900	45,76	25,24	---a

^aNo se pudo estimar porque el CPY pirolizó 100%.

TABLA V
ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN OBTENIDAS BAJO FLUJO DE N₂

Intervalo de temperatura	E _{act} APA (kcal/mol)	E _{act} ALG (kcal/mol)	E _{act} CPY (kcal/mol)
200-300°C	14,83	16,06	14,51
300-600°C a	-4,47	-5,75	-7,58
700-900°C	23,07	8,84	7,55

a Corresponde a un cambio de energía interna y no a energía de activación.

TABLA VI
ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN OBTENIDAS BAJO FLUJO DE CO₂

Intervalo de temperatura	E _{act} APA (kcal/mol)	E _{act} ALG (kcal/mol)	E _{act} CPY (kcal/mol)
200-300°C	13,14	12,41	14,01
300-600°C a	-6,96	-5,54	-7,12
600°C-900°C	33,30	27,77	29,29 b

a Corresponde a un cambio de energía interna y no a energía de activación.

b Calculado hasta 800°C por la pirolisis total del CPY a 900°C.

precursores es prácticamente constante, con un ligero valor máximo en ALG. En este intervalo de temperatura ocurre fundamentalmente la carbonización de los precursores de origen lignocelulósicos, como

los del presente estudio. La carbonización es un proceso de degradación térmica durante el cual ocurre un enriquecimiento en átomos de carbono de la matriz original, consecuencia de la eliminación de heteroátomos, en particular H y O, debido a que a bajas temperaturas el CO₂ no reacciona con los átomos de carbono del precursor carbonáceo por medio de la reacción reversa de Boudouard.

Por otro lado, si existen elementos químicos dentro del precursor, en particular metales de transición que tengan tendencia a interactuar con el CO₂, como en el caso del CPY, que posee ~1,45p/p% de metales de transición, destacando en particular el Fe (Tabla II) y que muestra una alta tendencia a la coordinación de grupos oxigenados, y por lo tanto, la eliminación de heteroátomos podría estar inhibida a bajas temperaturas bajo flujo de CO₂. Esto explica el ligero aumento que se observa en la energía de activación en la Figura 3, en el caso de CPY con respecto al ALG bajo flujo de CO₂, mientras que en presencia de N₂ la tendencia es contraria; es decir, disminuye la energía de activación en el CPY debido a que en este caso predomina el efecto catalítico, principalmente del Fe, para la descomposición térmica del precursor. Es conocido que el método de activación química empleado para la preparación de carbón activado se caracteriza por emplear concentraciones importantes de compuestos inorgánicos para promover la activación del sólido, así como para mejorar rendimientos (Matos *et al.*, 2004a; Laine y Calafat, 1991; Laine y Yunes, 1992).

Por otro lado, para el caso de la región a alta temperatura (T>600°C), se puede observar de los valores de las Tabla V y VI y de la Figura 3 que existe un efecto catalítico por parte de las cenizas inorgáni-

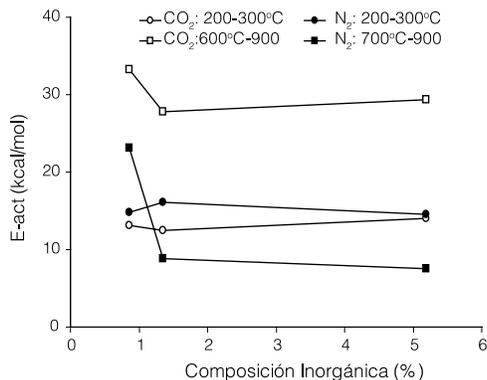


Figura 3. Comparación de las energías de activación obtenidas como una función de la composición inorgánica del precursor.

cas, que promueve un marcado descenso en la energía de activación necesaria para la creación de la estructura porosa del sólido carbonáceo, (Matos *et al.*, 2004c, 2005). Esta tendencia es bien marcada para el caso del ALG el cual, posee un alto contenido de fósforo. La Figura 3 muestra que la tendencia de la energía de activación a T>600°C y bajo flujo de CO₂ pasa por un valor mínimo para el caso del precursor ALG, mientras que bajo flujo de N₂ la menor energía de activación se encuentra en el caso del CPY. Esto puede estar asociado al hecho que el ALG posee un poco más del doble de fósforo (Tabla II) que el CPY y, por lo tanto, en presencia de alta temperatura de reacción y de un gas oxidante como el CO₂, el presente efecto catalítico puede ser atribuido al fósforo. Por ejemplo, ha sido reportado que carbones activados preparados en presencia de este elemento, en la forma de ácido fosfórico (Laine y Calafat, 1991) o como fosfatos (Laine y Yunes, 1992) permite la obtención de carbones con elevadas áreas superficiales y altos rendimientos, debido al retardo considerable en la pirolisis del material. En estos trabajos (Laine y Calafat, 1991; Laine y Yunes, 1992) se encontró que el fósforo se encontraba en la forma de poli-fosfatos cíclicos [(P_nO_{3n})]ⁿ⁻ o lineales [(P_nO_{3n+1})]⁽ⁿ⁺²⁾⁻ coordinado a las láminas de carbono, lo cual es indicativo de una elevada interacción

entre la estructura carbonácea original y el fósforo. Estas estructuras, que muestran carácter aniónico, permiten inferir que los grupos fosfatos son capaces de coordinarse eficientemente a centros positivos o insaturados de las láminas de carbono, lo cual permitiría una activación más eficiente bajo flujo de CO₂.

En otras palabras, en presencia de fósforo el proceso requiere de menor aporte energético para lograr la activación bajo flujo de CO₂, lo cual concuerda con los valores encontrados en el presente trabajo, mientras que en presencia de un gas inerte como el N₂, el efecto catalítico predominante es consecuencia de la presencia de metales de transición, que para el presente caso está fuertemente asociada a la alta concentración de Fe en el CPY (~1,4p/p%).

Finalmente, cabe resaltar que como en la región intermedia de 350-600°C se encuentra que, contrario a lo esperado por la ecuación de Arrhenius-Vant Hoff (Ec. 5), como k_{app} disminuye al aumentar la temperatura (Tablas III y IV), entonces resulta claro que una gráfica que represente Ln(k_{app})= f(1/T) en esta región debe dar una pendiente positiva y, por lo tanto, valores negativos de energías como los indicados en las Tablas V y VI. Un signo negativo en la energía de activación de un proceso es física y químicamente irracional, y por tanto es necesario entender estos números y proponer un significado coherente para esta aparente contradicción, como se propone a continuación. Como en los perfiles de degradación térmica de la Figura 2 se puede apreciar que en este intervalo moderado de temperatura los rendimientos de masa del precursor APA prácticamente no muestra variaciones, lo cual se observó igualmente en los otros precursores, entonces los valores negativos de estas energías indicarían la presencia de un

proceso claramente exotérmico que puede estar asociado a un cambio de energía interna, posiblemente consecuencia de cambios físicos como, por ejemplo, en la estructura topológica de la matriz carbonácea, y no debido a cambios químicos. Esto puede ser explicado en virtud de que la matriz lignocelulósica que constituye al precursor, originalmente muy caótica en términos topológicos, una vez superada la barrera energética del proceso de carbonización en la región de 200-300°C, se encuentra enriquecida en átomos de carbono, pero por haber eliminado una buena fracción de heteroátomos, O e H principalmente, los átomos de carbono se encuentran en buena proporción insaturados y por tanto bastante inestables. En consecuencia, como ha sido sugerido (Matos *et al.*, 2004a), a temperaturas superiores a los 300°C la estructura topológica de esta matriz rica en carbono comienza un proceso de reordenamiento o rearrreglo de sus capas de carbono aun muy caóticas en capas paralelas o laminares del tipo grafeno. En otras palabras, en este intervalo la matriz enriquecida en átomos de carbono tiende a adoptar la estructura topológica termodinámicamente más estable, que correspondería a una estructura del tipo grafito. Sería un reordenamiento de capas laminares desde una estructura caótica de mayor energía interna hacia otra estructura con mayor grado de orden topológico como el grafito y por tanto de menor energía interna. Es decir, en este intervalo, los valores reportados en las Tablas V y VI, corresponden a cambios de energía interna asociada al reordenamiento de capas de tipo grafeno. Esta transformación física debe estar asociada con un cambio de energía interna con signo negativo y por lo tanto ser un proceso exotérmico, como el observado en el presente estudio. Los valores de estos cambios de energía en la región entre 350-600°C de las

Tablas V y VI sugieren que tales rearrreglos o reordenamientos de capas laminares de carbono estarían influenciados por la composición de cenizas del precursor. Esto se puede inferir al observar que los valores encontrados con el precursor CPY son de mayor magnitud y signo negativo que los encontrados en APA y ALG.

Conclusiones

Se comprueba la presencia de tres etapas diferentes durante el proceso de preparación de carbón activado a partir de precursores lignocelulósicos. La primera endotérmica (200-300°C) asociada a la carbonización del precursor, la segunda (350-600°C) exotérmica atribuida al reordenamiento estructural del sólido carbonizado, y finalmente una tercera, también endotérmica ($T > 600^\circ\text{C}$) en donde ocurre la formación de la porosidad sobre la matriz enriquecida en átomos de carbono. Se puede concluir

también que la composición inorgánica de los precursores, en particular el fósforo en presencia de CO_2 y el hierro bajo flujo de N_2 , son responsables de un efecto catalítico caracterizado por el descenso en las energías de activación durante la etapa de creación de estructura porosa a altas temperaturas.

REFERENCIAS

- Branca C, Di Blasi C (2003) Kinetics of the isothermal degradation of wood in the temperature range 528-708K. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 67: 207-219.
- Di Blasi C, Branca C (2001) Kinetics of primary product formation from wood pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40: 5547-5556.
- Laine J, Calafat A (1991) Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shell catalyzed by potassium. *Carbon* 29: 949-953.
- Laine J, Yunes S (1992) Effect of the preparation method on the pore size distribution of activated carbon from coconut shell. *Carbon* 30: 601-604.
- Laine J, Severino F, Labady M (1994a) Optimum Ni composition in sulfided Ni-Mo hydrodesulfurization catalysts: Effect of the support. *J. Catal.* 147: 355-357.
- Laine J, Severino F, Labady M, Gallardo J (1994b) The synergistic participation of the support in sulfided Ni-Mo/C hydrodesulfurization catalysts. *J. Catal.* 138: 145-149.
- Matos J, Laine J (2003) Ethylene conversion on activated carbon supported NiMo catalysts: effect of the support. *Appl. Catal. A: Gen.* 241: 25-38.
- Matos J, Laine J, Brito JL (1997) Activated carbon supported Ni-Mo: Effects of pretreatments and composition on catalyst reducibility and on ethylene conversion. *Appl. Catal. A: Gen.* 152: 27-42.
- Matos J, Laine J, Herrmann JM (1998) Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. *Appl. Catal. B: Env.* 18: 281-291.
- Matos J, Laine J, Herrmann JM (2001) Effect of the type of activated carbons on the photocatalytic degradation of aqueous organic pollutants by UV-irradiation. *J. Catal.* 200: 10-20.
- Matos J, Nahas C, Rojas L (2004a) Estimación de Parámetros Cinéticos y Energías de Activación en la preparación de Carbón Activado Microparticulado a partir de la Madera Algarrobo por el Método de Activación Física. Actas in extenso XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Mérida, México. pp 2007-2014.
- Matos J, Nestares I, Nebreda A (2004b) Influencia de Agentes Químicos en la Preparación de Carbones Activados Microparticulados a partir de la Madera Algarrobo (*Hymenaea courbaril*). Actas in extenso XIX Simposio Iberoamericano de Catálisis. Mérida, México. pp. 1999-2006.
- Matos J, Labady M, Albornoz A, Laine J, Brito JL (2004c) Topological Organization and Textural Changes of Carbon Macro-networks Submitted to Activation with N_2 and CO_2 . *J. Mater. Sci.* 39: 3705-3716.
- Matos J, Labady M, Albornoz A, Laine J, Brito JL (2005) Catalytic effect of KOH on textural changes of carbon macro-networks by physical activation. *J. Molec. Catal. A: Chem.* 228: 189-194.
- Rodríguez-Reinoso F (1998) The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon* 36: 159-175.
- Storel R (1986) ASTM Standards Wood. 0409: D2016-74; 0409: D1102-84; 0409: D1762-84.