



**Universidad
Zaragoza**

Trabajo Fin de Grado

Título del trabajo:

“PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO MEDIANTE RESIDUOS AGRÍCOLAS
DE ARGÁN”

English title:

“ACTIVATED CARBON PRODUCTION USING ARGAN SHELL RESIDUES”

Autor/es

Nombre y apellidos del autor

DIEGO HERNÁNDEZ ARTAL

Director/es

Nombre y apellidos del director

JAVIER ÁBREGO GARRUÉS

Titulación del autor

GRADO EN INGENIERÍA DE TECNOLOGÍAS INDUSTRIALES

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA

Año 2020

PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVO MEDIANTE RESIDUOS AGRÍCOLAS: RESUMEN

En el presente proyecto se busca dar una valorización a los residuos de cultivo de argán, endémico de Marruecos y del cual, actualmente se desecha su cáscara ya que no tiene propiedades adecuadas para su revalorización energética. Se plantea por tanto su transformación mediante pirólisis en carbón activo para su uso como adsorbente.

Se ha llevado a cabo un estudio del arte sobre la situación actual de la agricultura del argán y de la producción de carbón activado a partir de residuos agrícolas.

Tras conocer la situación actual de la que se parte, se han diseñado una serie de experimentos a escala de laboratorio en los que se han tenido en cuenta la influencia de diversos factores en las propiedades del producto. Con los resultados de los mismos se han caracterizado los diferentes productos obtenidos para analizar los resultados y sacar conclusiones.

Por último, se han estudiado diferentes posibles aplicaciones para las que los productos pueden ser válidas en función de sus propiedades y se plantea un diagrama de flujo de un hipotético proceso industrial de producción.

CONTENIDO

| | |
|---|----|
| PRODUCCIÓN DE CARBÓN ACTIVO MEDIANTE RESIDUOS AGRÍCOLAS: RESUMEN | 2 |
| 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS | 5 |
| 2. CARBÓN ACTIVADO A BASE DE RESIDUOS AGRÍCOLAS | 8 |
| 2.1 DEFINICIÓN | 8 |
| 2.2 MATERIAS PRIMAS..... | 9 |
| 2.3 ACTIVACIÓN | 11 |
| 2.3.1 Activación física..... | 11 |
| 2.3.2 Activación química | 12 |
| 2.4 PRINCIPIO DE ACTUACIÓN | 13 |
| 3. MÉTODO Y SISTEMA EXPERIMENTAL | 16 |
| 3.1 INSTALACIONES | 16 |
| 3.2 SISTEMA EXPERIMENTAL | 20 |
| 3.3 EXPERIMENTOS REALIZADOS | 21 |
| 3.3.1 Producción de carbón activo | 21 |
| 3.3.2 Caracterización de carbón activo | 22 |
| 4. RESULTADOS: PROPIEDADES Y CARACTERIZACIÓN | 24 |
| 4.1 ADSORCIÓN BET | 26 |
| 4.2 PRUEBAS DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO..... | 32 |
| 4.3 ANÁLISIS ELEMENTAL..... | 36 |
| 4.4 ANÁLISIS FTIR (TRANSFORMADA DE FOURIER INFRARROJA) | 40 |
| 5. POSIBLE DISEÑO DE PROCESO PRODUCTIVO A NIVEL INDUSTRIAL | 44 |
| 5.1 ESQUEMA DEL PROCESO..... | 45 |
| 5.2 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO | 46 |
| 6. CONCLUSIONES | 47 |
| 7. ANEXOS..... | 49 |
| ANEXO 1: Composición de distintos carbones activos a base de residuos agrícolas. | 49 |
| ANEXO 2: El argán. | 50 |
| EL ÁRBOL Y SU FRUTO | 50 |
| COMERCIO..... | 52 |
| IMPORTANCIA | 52 |
| ANEXO 3: Imágenes de equipos para la pirolisis..... | 54 |
| ANEXO 4: Diseño de los experimentos | 56 |
| ANEXO 5: Molino de martillos para triturar las cáscaras de argán..... | 58 |

| | |
|---|----|
| ANEXO 6: Comparación del comportamiento del calentamiento del horno eléctrico. | 59 |
| ANEXO 7: Adsorción BET, desarrollo..... | 61 |
| ANEXO 8: Ampliación proceso de caracterización de adsorción | 68 |
| ANEXO 9: Detalles del análisis elemental y contenido en cenizas. | 71 |
| ANEXO 10: Explicación y ampliación de la caracterización FTIR..... | 73 |
| REFERENCIAS | 74 |

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Pese a que la opción preferente para la gestión de residuos agrícolas debería ser su transformación en productos de valor añadido, no siempre es así; pues este tipo de residuos se ha utilizado tradicionalmente con una finalidad energética (Instituto Nacional de Estadística, 2006). En ocasiones, cuando dicho residuo no tiene buenas propiedades para su revalorización energética, es desechado. Esto sucede con la cáscara de argán, que tiene un poder calorífico de 19 MJ/kg. En este trabajo se aborda la valorización de residuos del cultivo de argán, propio de Marruecos y de cuyo fruto se obtiene un aceite muy valorado tanto en la industria cosmética como en la hostelera. El residuo de este cultivo es la cáscara del fruto, que por ser demasiado dura y por no tener buenas propiedades para la combustión, no se aprovecha, generando así una cantidad considerable de residuos. Con el fin de evitar el vertido de estos residuos al medio, se propone su transformación en carbón activo. Ello podría también abrir un mercado paralelo con el que contribuir al impulso del sector agrícola en este país.

Es bien conocido que los residuos agrícolas se producen en grandes cantidades alrededor de todo el mundo; sin embargo, es importante saber diferenciar que tipo de residuos se puede meter dentro de este grupo.

De acuerdo con (Instituto Nacional de Estadística, 2006), los residuos agrícolas son: *“aquellos residuos que se generan a partir de cultivos de leña o de hierba y los producidos en el desarrollo de actividades propias de estos sectores.”*. La Imagen 1 recoge una clasificación de residuos agrícolas.

| GENERACIÓN DE BIOMASA EN ACTIVIDADES FORESTALES Y AGRÍCOLAS | | | | |
|---|--|--|--|--|
| Recurso | Proceso regenerador | | Residuos | Destino |
| Residuos forestales | Tratamientos selvícolas (entresacas, clareos, podas) | | Pies no maderables, ramas, matorrales... | Combustibles |
| | Cortas de pies maderables | | Copas, ramas, rabeón... | Combustibles, industrias de la madera |
| | Podas de cultivos leñosos | | Restos de podas, ramas, ramones | Alimentación animal, combustibles fertilizantes |
| Residuos agrícolas | | Industriales (algodón, tabaco, oleaginosas...) | Plantas verdes, tallos, otros restos... | Alimentación animal, combustibles fertilizantes |
| | Restos de cultivos herbáceos | Cereales de invierno (trigo, cebada...) | Pajas | Alimentación animal, camas de ganado, combustibles |
| | | Cereales de primavera (maíz, sorgo...) | Tallos, zuros, cascarillas | Alimentación animal, combustibles |

Fuente: La Enciclopedia del Medio Ambiente Urbano

Imagen 1: Clasificación de residuos agrícolas. (Antonio Calvo Fuentes, 1996)

Existen multitud de opciones para el tratamiento de esta biomasa, desde una simple deposición en el suelo hasta su uso como combustible. Sin embargo, es conocido que no todos los residuos agrícolas poseen las mismas propiedades; un ejemplo pueden ser los tallos provenientes de cultivos herbáceos, que son utilizados como alimento para el ganado, pero no tienen buen poder calorífico como para ser utilizados de combustible. Los restos de talas, por el contrario, se usan para su quema en otros procesos. Con las cáscaras de argán, sucede que petardean y saltan si son quemadas, además son muy duras para servir de pienso para el ganado. Es por ello que en la actualidad no se les suele dar ningún uso, simplemente son tratadas como basura. En el caso de ser usadas en hornos, presentan cierta problemática a nivel de emisiones, ya que se liberan gases y compuestos como monóxido de carbono (CO), etileno (C₂H₄), etano (C₂C₆) y acetileno (C₂H₂).



Imagen 2: Restos de cáscaras de argán tras la cosecha

Dentro del Grupo de Procesos Termoquímicos del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón, la investigadora Zainab Afailal se percató de esta realidad y decidió abrir un proyecto en el que se cree carbón activo mediante cáscaras de argán, con el fin de dar una segunda vida este residuo y favoreciendo la economía local; mejorando así la vida de los agricultores al proporcionarles ingresos extra. Apenas existen referencias sobre la producción de carbón activo a partir de este material (Abdelhakim Elmouwahidi, 2012)

(Ouadi, 2018). Sin embargo, antes de ser capaces de establecer un proceso productivo a nivel industrial, es necesario conocer las condiciones óptimas para su producción, así como las propiedades del carbón activo resultante y estudiar si es interesante y viable; características que se pueden conocer a través de la experimentación.

2. CARBÓN ACTIVADO A BASE DE RESIDUOS AGRÍCOLAS

2.1 DEFINICIÓN

El carbón activo o activado es un producto procedente del carbón que posee una estructura cristalina reticular. Tiene unas propiedades similares a las del grafito, solo que el orden de la estructura del carbón activado es menos perfecto que la del grafito. En la Imagen 3 adjunta se comparan ambas estructuras.

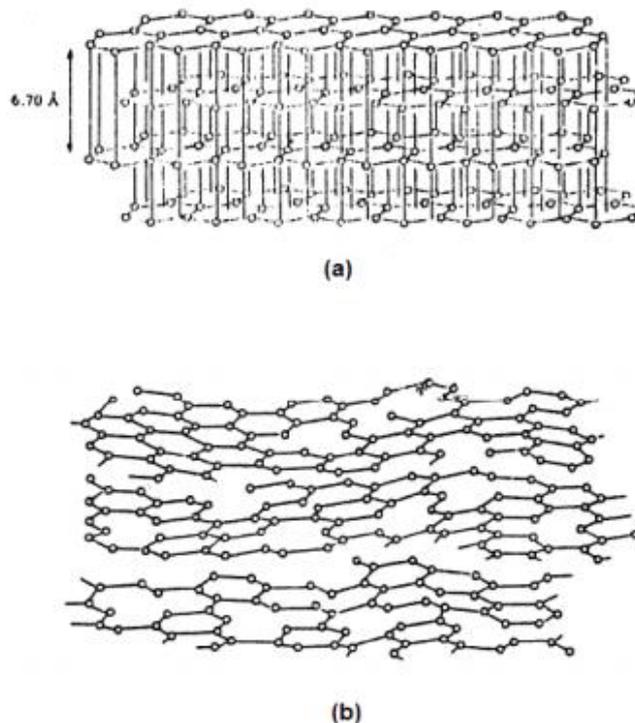


Imagen 3: a) Estructura interna del grafito. b) Estructura interna del carbón activo. (O. Ioannidou, 2006)

Como se puede observar, los enlaces intermoleculares del carbón activado no son regulares, sino que se distribuyen aleatoriamente. Esta estructura más desordenada facilita la formación de poros en su superficie.

Este tipo de carbón es utilizado normalmente para atrapar compuestos de todo tipo presentes en fluidos; ello es debido a su altísima porosidad, que lo convierte en un magnífico adsorbente. Dicha porosidad lo hace útil también como soporte de catalizadores heterogéneos para diversos procesos químicos.

Cuando se activa un carbón, se busca precisamente aumentar su superficie específica, cosa que se logra al incrementar la porosidad, pues se tienen más huecos internos; esto se ve de manera visual en la figura.

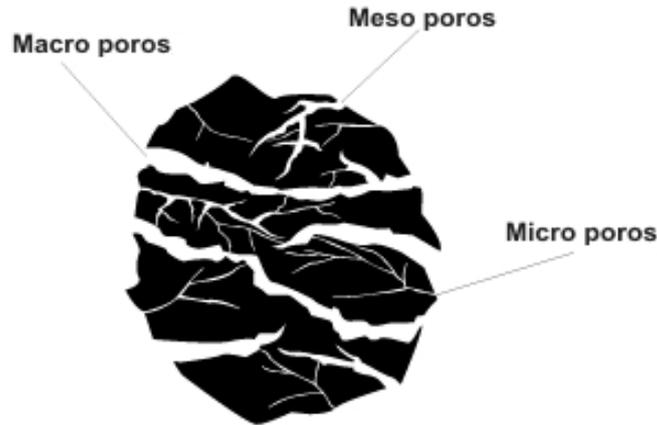


Imagen 4: Partícula de carbón activado aumentada. (CARBOTECNIA, 2020)

Por ejemplo, un gramo de carbón procedente de leña suele tener un área superficial de alrededor de 50 m^2 , los cuales se pueden convertir en hasta 800 m^2 tras la activación. (CARBOTECNIA, 2020)

La capacidad de adsorción de un carbón activado no depende únicamente de su área superficial, pues en función de la sustancia que se desee adsorber, serán más adecuados unos carbones con determinado tamaño de poros u otros. Los poros se dividen en tres grupos en función de su tamaño o diámetro: macroporos ($d > 50 \text{ nm}$), mesoporos ($2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$) y microporos ($d < 2 \text{ nm}$). Esta clasificación es la estipulada por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemists). (Ósmosis inversa, 2019).

2.2 MATERIAS PRIMAS

Este apartado se centra en aquellos carbones cuya fuente son los residuos agrícolas lignocelulósicos.

El carbón procedente de residuos agrícolas presenta un grado de ordenación de sus átomos menor que otros carbones, ello lo hace menos duro. La dureza de un carbón es función de su materia base, temperatura y tiempo de formación. El hecho de tener un orden de átomos menor facilita su rotura y con ello la formación de agujeros en su superficie (poros). (O. Ioannidou, 2006)

Algunos de los residuos agrícolas más utilizados para la fabricación de carbón activado son paja de trigo, huesos de oliva, cáscara de maíz, etc.



caña de azúcar



cáscara de nuez



hueso de oliva



cáscara de arroz

Imagen 5: Aspecto de diferentes residuos de cultivos

Como resulta evidente, el primer paso a la hora de obtener un carbón activo, es obtener carbón propiamente dicho, lo que requiere la descomposición térmica parcial del material de inicio mediante pirólisis (también llamada carbonización), en equipos especializados y unas condiciones operacionales determinadas (temperatura, tiempo y atmósfera de activación) para lograr la posterior activación del carbón que contienen los residuos a tratar.

La cáscara de argán se considera biomasa lignocelulósica (BLC). Este tipo de biomasa es el recurso renovable biológico más abundante en la naturaleza, y al no estar dentro de la cadena alimentaria, resulta una materia prima muy atractiva (Alarcón, 2019).

Específicamente, la biomasa lignocelulósica está formada por tres componentes principales: celulosa ($C_6H_{10}O_5$), hemicelulosa ($C_5H_8O_4$) y lignina [$C_9H_{10}O_3(OCH)_{0,9-1,7}$] (Balat, 2011). Además de otros componentes como alcaloides, proteínas, fenoles, pectinas, gomas, resinas y diferentes grasas. Todos estos componentes son los que forman y dan consistencia y cohesión a las paredes celulares. (Vaibhav Dhyani, 2018)

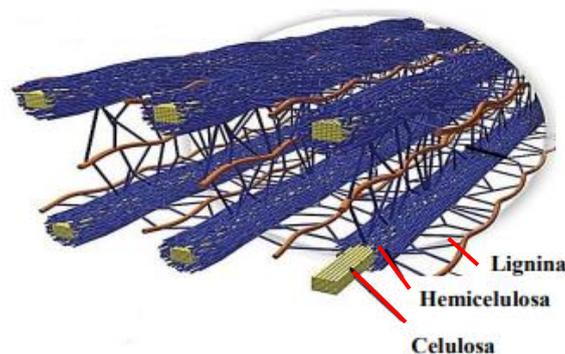


Imagen 6: Disposición espacial de la celulosa, hemicelulosa y lignina en la biomasa lignocelulósica. (Alarcón, 2019)

La celulosa es el componente mayoritario en la BLC. Se trata de un homopolímero lineal constituido por unidades de glucosa. Entre las principales propiedades de la celulosa, hay que destacar el índice o grado de polimerización (número de unidades de glucosa que componen cada cadena), la cristalinidad (según la disposición de los enlaces dentro de las cadenas) y la porosidad (espacio entre cadenas de celulosa dentro de cada grupo).

La hemicelulosa, a diferencia de la celulosa, se compone de distintos azúcares que forman cadenas más cortas y ramificadas. Es el componente que más varía de un tipo de biomasa a otro.

La lignina es llamada el “material de incrustación”, pues actúa como aglomerante de las fibras. Otra función que tiene es la de proteger contra la humedad y agentes atmosféricos.

Estudios previos indican que la variable con mayor efecto en las propiedades y composición de carbones procedentes de residuos agrícolas es la temperatura. (O. Ioannidou, 2006).

En el Anexo 1 se muestra la composición de algunos carbones activos procedentes de residuos agrícolas.

2.3 ACTIVACIÓN

Una vez se tiene el carbón, hay que activarlo. Activar un carbón consiste únicamente en aumentar su superficie específica sin aumentar su volumen. Cabe destacar que, siempre que sea posible, pirólisis y activación se llevan a cabo en un único paso; de modo que se logra un ahorro en tiempo y espacio.

Existen diversas maneras de activación.

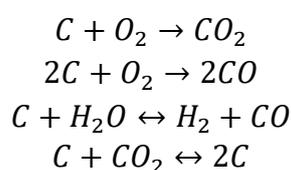
2.3.1 Activación física

La activación física se realiza calentando el carbón a elevada temperatura en presencia de gases oxidantes tales como CO₂, vapor de agua, aire o mezclas.

Consiste en hacer reaccionar el agente activante con los átomos de carbono del carbón, de modo que éstos “se queman”, generando los poros. (F. Rodríguez-Reinoso M. M.-S., 1995)

Se trata de un tipo de activación en dos pasos, en la que se trabaja con el carbón ya creado.

Las siguientes reacciones químicas son las encargadas de eliminar los átomos de carbono:



Como se puede observar, las moléculas de carbono pasan a fase gaseosa como dióxido de carbono o monóxido de carbono, aumentando así el número de poros.



Imagen 7: Instalación de activación térmica

Se conoce que, de los carbones activados procedentes de residuos agrícolas, presentan buenas propiedades con activación física, aquellos cuya materia prima es cáscaras de pistacho, cáscaras de pipa, colza, huesos de oliva, cáscaras de cacahuete, cáscaras de almendra, roble, restos de arroz y caña de azúcar. (O. Ioannidou, 2006)

Una variante de la activación física es la activación por vapor. Este método de activación también es de un solo paso. Para llevarlo a cabo, los residuos agrícolas son calentados a temperaturas moderadas de entre 500 y 700°C bajo una corriente de vapor de agua puro.

2.3.2 Activación química

En la activación química, la materia prima se mezcla previamente con el agente químico apropiado, el cual actúa tanto como deshidratante como oxidante, lo que permite que los dos pasos de carbonización y activación de la materia prima se suelen llevar a cabo de manera simultánea. Ello conlleva ventajas sobre la activación física, ya que se necesitan temperaturas más bajas, lo que resulta en un ahorro de energía (F. Rodríguez-Reinoso M. M.-S., 1992). Cabe destacar que la impregnación también puede hacerse tras la pirólisis; solo que en este proyecto se ha realizado antes. También existe la posibilidad de realizar la activación en dos pasos, lo que facilita el control del proceso, pero lo alarga y encarece. (O. Ioannidou, 2006)

Pese a la necesidad de usar productos químicos para lograr la activación, la rentabilidad de la activación química aumenta gracias a la posibilidad de recuperar los agentes activantes con el fin de reutilizarlos o reciclarlos, siempre que sea factible.

Si se particulariza el proceso para biomasa de origen agrícola, la materia prima se impregna con el agente químico en forma de solución concentrada. Durante la impregnación, el agente activante rompe parcialmente la estructura de los polímeros naturales (celulosa, hemicelulosa y lignina) presentes en todo residuo agrícola.

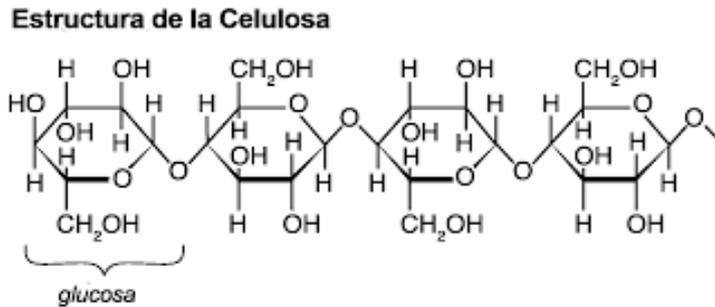


Imagen 8: Estructura de la celulosa. (Zamora, 2020)

Los agentes químicos más utilizados para la activación son cloruro de zinc (ZnCl_2), hidróxido de potasio (KOH), ácido fosfórico (H_3PO_4), hidróxido de sodio (NaOH) y, en menor cantidad carbonato de potasio (K_2CO_3).

En el presente proyecto se ha elegido un método de activación química con hidróxido de potasio (KOH) por ser válido para un rango más amplio de materias primas y el KOH ser, en líneas generales, el activante que mejores propiedades le confiere al carbón. (F. Rodríguez-Reinoso M. M.-S., 1992) (O. Ioannidou, 2006)

La atmósfera inerte se crea con una corriente de nitrógeno puro N_2 .

2.4 PRINCIPIO DE ACTUACIÓN

Este apartado responde a las cuestiones de cómo funciona el carbón activo y como filtra las partículas contaminantes.

La respuesta es: por adsorción.

La adsorción es la propiedad que tiene un sólido de adherir a sus paredes una molécula. Al sólido que adsorbe se le denomina adsorbente y a la molécula adherida adsorbato.

En el carbón activo, la adsorción funciona de la siguiente manera: los átomos de carbono que forman el carbón están unidos entre sí mediante enlaces tipo covalente (CARBOTECNIA, 2020). Cada átomo comparte un electrón con otros cuatro átomos de carbono. Este tipo de enlace se representa de forma gráfica de la siguiente manera.

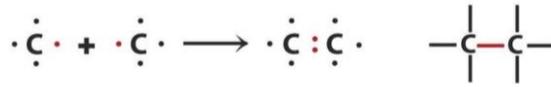


Imagen 9: Representación enlace covalente de carbono. (Balat, 2011)

Los átomos que no están en la superficie del sólido, distribuyen sus cuatro enlaces en todas las direcciones; sin embargo, aquellos que se encuentran en la superficie, aunque sigan teniendo cuatro enlaces, se ven “obligados” a orientarlos en un menor espacio. Ello genera un desequilibrio de fuerzas que los lleva a atrapar moléculas del fluido que rodea al carbón.

Esas fuerzas con las que el átomo superficial de carbono atrapa a la molécula se denominan “Fuerzas de London”, que son uno de los siete tipos de “Fuerzas de Van der Waals” que se conocen. Las “Fuerzas de London” se consideran uniones fisicoquímicas, suficientemente fuertes para retener al adsorbato, pero no tan fuertes como para considerarse una unión química irreversible que cambie la estructura interna del adsorbente. Es por esta razón que la adsorción es reversible y el carbón activado puede reutilizarse si se limpia y retira el adsorbato adherido; este proceso es el contrario a la adsorción y se denomina desorción.

Es importante mencionar que, en el caso de que se quiera obtener un enlace más fuerte y con ello, irreversible, se puede conseguir a través de la adición de energía que aumente la diferencia de potencial entre las moléculas de carbono y las del adsorbato; creando así enlaces permanentes. Este caso de adsorción se llama quimio-adsorción.

Debido a la naturaleza covalente del carbono, el carbón posee mejores aptitudes adsorbentes cuando se trabaja con sustancias covalentes. Ello no quita que sea efectivo para otro tipo de sustancias, como pueden ser las de naturaleza iónica.

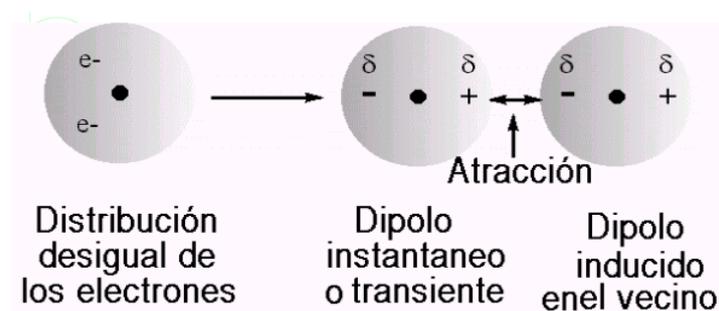


Imagen 10: Representación de las fuerzas de London. Donde e- es un electrón y δ es la diferencia de potencial entre los átomos. (García, 2015)

Cabe destacar la importancia del área superficial del carbón activo, ya que al ser esta mayor, se crean un mayor incremento de potenciales que generan una mayor atracción de moléculas externas.

La adsorción se incrementa con el aumento de presión del fluido sobre el sólido; por el contrario, la desorción disminuye. Es por ello que, si el proceso a realizar incluye ambas reacciones, se debe encontrar un término medio de presión sobre el adsorbato.

La adsorción tiene una dependencia directamente proporcional con la temperatura. (Stephen Bruanuer, 1940).

3. MÉTODO Y SISTEMA EXPERIMENTAL

En este apartado se muestra y desarrolla todo el procedimiento que se tiene que llevar a cabo a escala laboratorio para conseguir resultados experimentales.

3.1 INSTALACIONES

En este proyecto se ha elegido un método de activación química con hidróxido de potasio (KOH) por ser válido para un rango más amplio de materias primas y el KOH ser, en líneas generales, el activante que mejores propiedades le confiere al carbón. (F. Rodríguez-Reinoso M. M.-S., 1992) (O. Ioannidou, 2006)

La atmósfera inerte se crea con una corriente de nitrógeno puro N₂.

Los experimentos se han realizado en las instalaciones del Grupo de Procesos Termoquímicos del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón de la universidad de Zaragoza.

Como instalaciones, materiales y maquinaria, se deben nombrar:

Materiales utilizados

- Biomasa → la cáscara de argán molida es la materia prima usada para el proyecto. La composición de esta biomasa es la siguiente según un análisis realizado a las cáscaras sin ningún tipo de tratamiento.

Tabla 1: Composición de las cáscaras de argán usadas en el proyecto

| | | | |
|--------------------------|-----------|-------------------------|------------------|
| % cenizas | 0.2±0.04 | % Carbono | 47.5±0.2 |
| % agua | 8.74±0.03 | % Hidrógeno | 6.55±0.08 |
| % materia volátil | 74.6±0.3 | % Nitrógeno | 0.177±0.003 |
| % carbono fijo | 16.5±0.4 | % Azufre | 0.044±0.001 |
| % extractos | 0.2±0.1 | % Oxígeno | 45.5±0.2 |
| % hemicelulosa | 21.2±1.1 | % lignina | 34.1±1.7 |
| % celulosa | 35.2±1.8 | Poder calorífico | 18.61±0.04 MJ/kg |

- Hidróxido de potasio (KOH) → presentado en forma de pellets con pureza 85%.

Preparación de las muestras

- Molienda → se utiliza una molienda de impacto o molino de martillos circular para machacar las cáscaras.
- Secado → una estufa se encarga de mantener la biomasa ya impregnada a una temperatura de aproximadamente 105°C, lo que ayuda a terminar de deshidratarla.

Activación química

- Base magnética → es un soporte sobre el que se colocan los recipientes con la muestra y el agente activante. Se introduce un imán que, debido a las corrientes magnéticas que crea la base, gira dentro del recipiente para mezclar todo su contenido.

Carbonización

- Suministro de gases → necesarios para crear la atmósfera bajo la que se carboniza la materia prima.
- Caudalímetro → conectado a la red de suministro de gas, mide la cantidad de nitrógeno que entra al reactor.
- Reactor → dentro del que se coloca la biomasa de la que obtiene el carbón activo. Este reactor cuenta con entrada y salida de gas.
- Campana extractora → se encarga de absorber los gases de salida del reactor para evitar que se queden dentro del laboratorio y puedan dañar la salud de las personas.
- Horno eléctrico → conectado a red eléctrica, se encarga de calentar el reactor a la temperatura deseada. Dispone de tres termopares para el control de la temperatura.
- Fibra de vidrio → se usa como aislante térmico adicional para conseguir que se alcance lo antes posible la temperatura de reacción y disminuir pérdidas.
- Termopares → miden la temperatura interna del reactor y la comparan con la fijada por la fuente de alimentación. Se utilizan termopares tipo K.

El Anexo 3 muestra fotografías reales de los diferentes aparatos y equipos.

A continuación, se adjunta un esquema de la instalación que se ha utilizado en los experimentos.

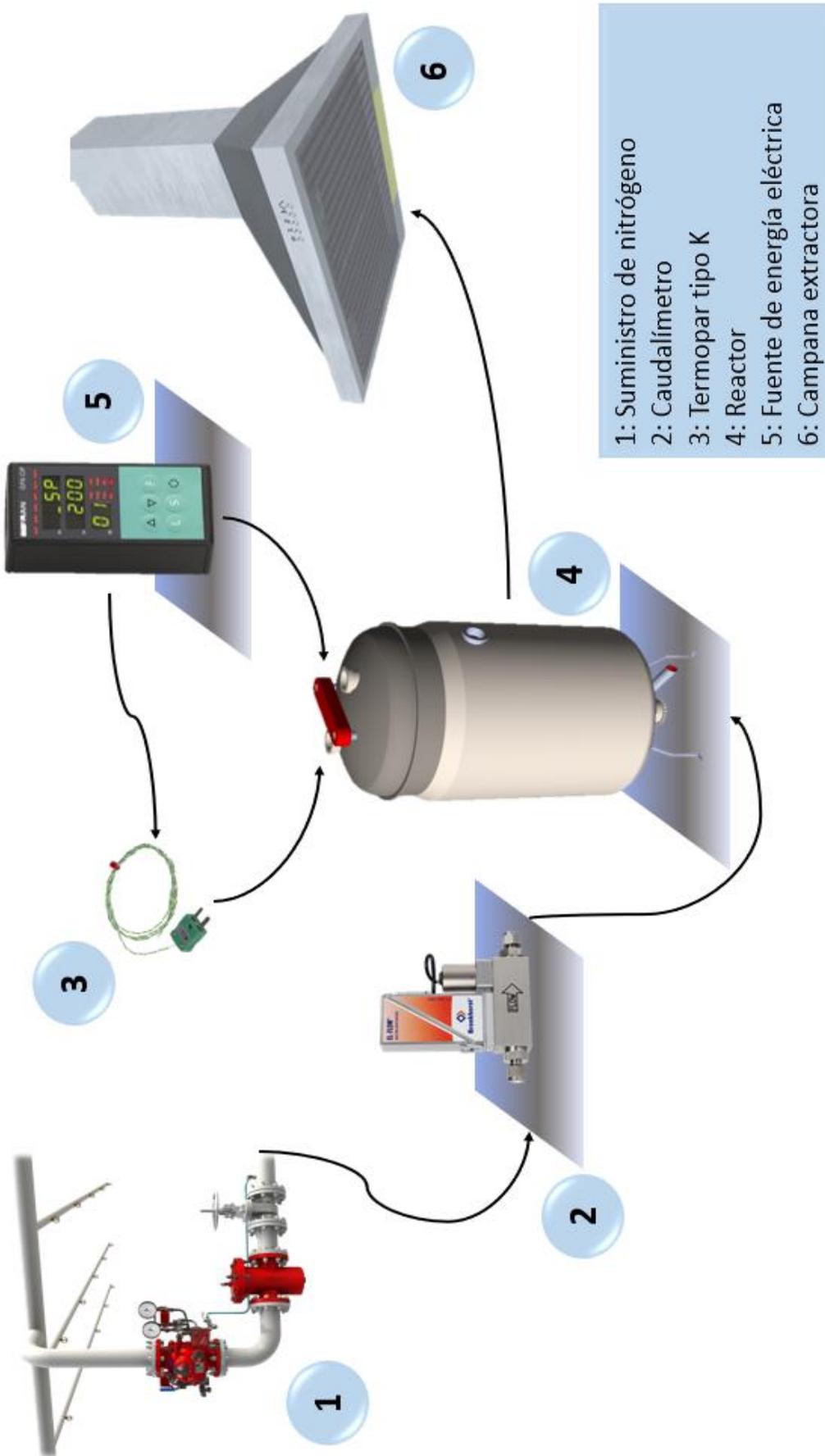


Imagen 11: Esquema de la instalación

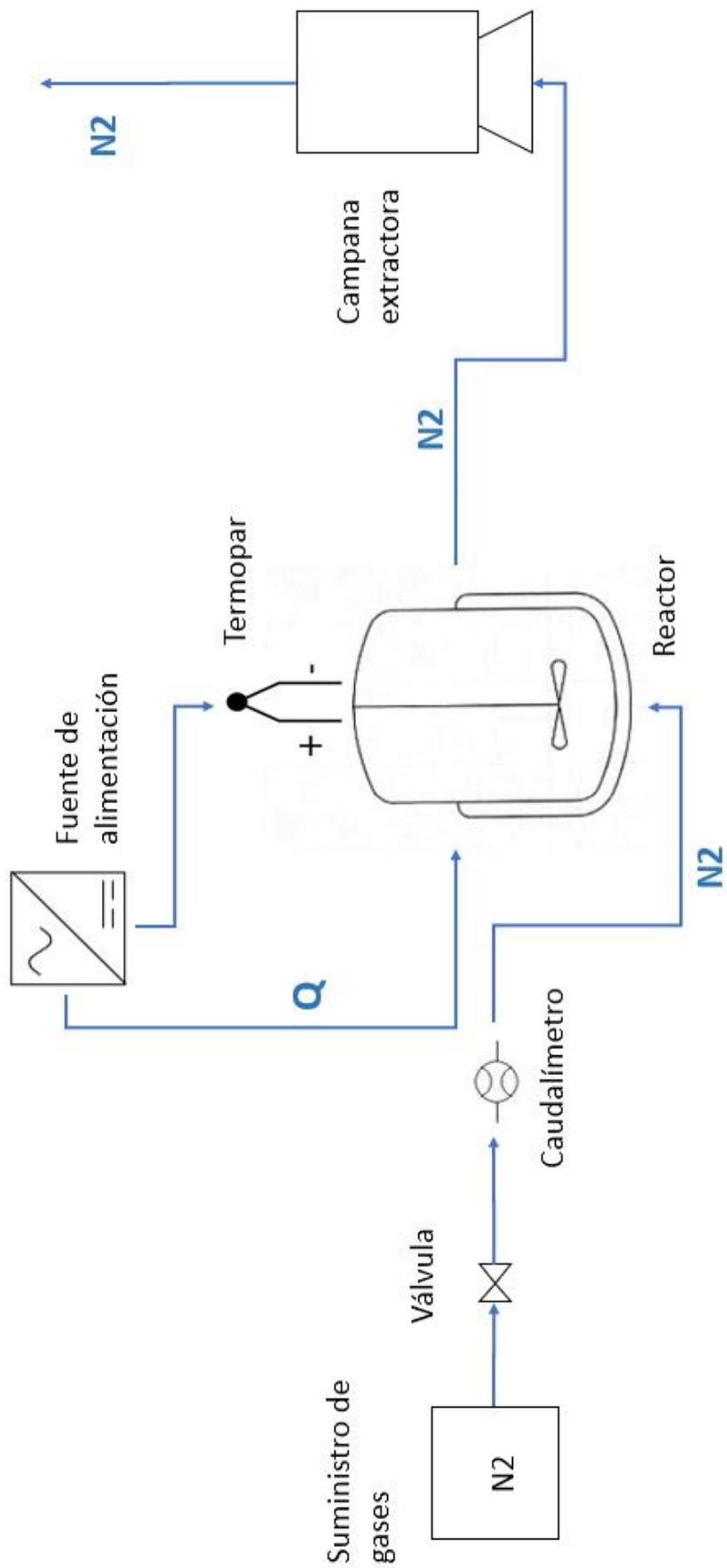


Imagen 12: Diagrama de bloques de la instalación

3.2 SISTEMA EXPERIMENTAL

Para el diseño de experimentos se ha llevado un estudio de variables; de modo que, de entre las variables que influyen significativamente en la producción de carbón activo, en este trabajo se han fijado como constantes la materia prima (argán), la atmósfera de reacción (N₂) y la velocidad de calentamiento durante la carbonización. Los tres valores seleccionados varían conforme a los valores indicados en la tabla adjunta.

| | | Factor 1 | Factor 2 | Factor 3 |
|------------|-----|-----------------|-----------------|-----------------|
| std | run | A:impreg_ratio | B: temperatura | C: tiempo |
| 6 | 1 | 5 | 700 | 2 |
| 8 | 2 | 5 | 900 | 2 |
| 7 | 3 | 1 | 900 | 2 |
| 10 | 4 | 3 | 800 | 1.25 |
| 2 | 5 | 5 | 700 | 0.5 |
| 1 | 6 | 1 | 700 | 0.5 |
| 9 | 7 | 3 | 800 | 1.25 |
| 5 | 8 | 1 | 700 | 2 |
| 5 | 8 | 1 | 700 | 2 |
| 4 | 9 | 5 | 900 | 0.5 |
| 3 | 10 | 1 | 900 | 0.5 |
| 11 | 11 | 3 | 800 | 1.25 |

Donde “impreg ratio” es la ratio de impregnación KOH/biomasa. Estos valores se han seleccionado de acuerdo con la bibliografía disponible (Abdelhakim Elmouwahidi, 2012) (O. Ioannidou, 2006), si bien hay que remarcar su escasa extensión en lo referente al argán.

El diseño de experimentos se ha realizado con el programa “*Design Expert*”, software para el diseño y análisis de datos. El proceso detallado del diseño de los experimentos se adjunta en el Anexo 4.

Una vez hechos los experimentos que nos proporciona el diseño experimental, el análisis de los resultados puede llevarse a cabo mediante el llamado método ANOVA (análisis de varianza). Este método permite conocer si los factores estudiados (temperatura, ratio de impregnación y tiempo) y sus interacciones tienen influencia en las variables respuesta (en este caso en las características de los carbones activos), y si esa influencia es de tipo lineal o presenta curvatura.

Como resultado del análisis de varianza ANOVA se obtiene un valor p que, comparado con un límite predefinido (nivel de significancia, usualmente 0.05 o 0.10), permite establecer si la influencia de cada variable resulta estadísticamente significativa o no, y por tanto tiene impacto apreciable en las características del carbón obtenido.

En este trabajo se ha fijado 0.01 como umbral de significancia para su comparación con el valor de p obtenido en el test.

3.3 EXPERIMENTOS REALIZADOS

3.3.1 Producción de carbón activo

En este apartado se explica el proceso a realizar hasta llegar al producto final de carbón activo el cual se caracterizará.

El primero paso es triturar las cáscaras de argán, para ello se tritura una cantidad aproximadamente de 40 gramos en un pequeño molino de martillos (Anexo 5). Esta biomasa triturada se mezcla con 40, 120 y 200 gramos de KOH, correspondientes a las concentraciones 1:1, 3:1, 5:1.

El segundo paso del proceso es impregnar la biomasa. Una vez se tiene dentro de un recipiente la biomasa de cáscara de argán y una disolución completamente diluida de hidróxido de potasio, se coloca en la base magnética mezclándose durante 8 horas a 60°C de temperatura con el fin de incrementar la impregnación y la penetración de KOH en la biomasa.

Durante la impregnación, la biomasa se deshidrata, se oxida y se rompen los enlaces de celulosa, hemicelulosa y lignina.

El tercer paso es el almacenamiento de la biomasa ya impregnada en un horno a 105°C para secarla y terminar de deshidratarla. Se precisan de recipientes plásticos resistentes porque, los recipientes de cristal típicos de laboratorio quedaban destrozados por la agresividad del hidróxido de potasio.

El cuarto paso es introducir la biomasa en el reactor. Una vez se saca el recipiente del horno a 105°C, se ha de manipular lo más rápido posible para que no absorba humedad del ambiente. Para lograr que no absorba humedad, se introduce en un deshumidificador desecador (que lleva gel de sílice). De este modo se tiene tiempo para preparar el reactor a la vez que la biomasa se enfría ligeramente para poder manipularse con mayor facilidad. Un problema con el que se tuvo que copar fue que el reactor es demasiado grande como para llenarlo completamente de materia prima, pues se malgastaría muchísimo material, siendo que el necesario para llevar a cabo los experimentos es menor. Para solucionarlo se propuso una solución que consiste en pequeñas cestas metálicas que soportan tanto temperaturas de reacción como contacto con KOH. Estas cestitas facilitan la manipulación además de abaratar costes en el proceso.

La quinta tarea a realizar es montar y ajustar toda la instalación. Una vez introducida la biomasa en el reactor, éste se aísla lo máximo posible a nivel térmico con lana de vidrio. Como medida de seguridad durante la manipulación de fibra de vidrio, se ha de llevar mascarilla, guantes y gafas, ya que en el caso de inhalarse fibras o que éstas entren en contacto con la piel, pueden causar irritación y picores. Se abre el caudal de nitrógeno a

cuatro bares de presión y, mediante el caudalímetro, se regula la cantidad de gas que entra al reactor; que en este caso son 100 ml/min de N₂.

Como se trabaja con temperaturas muy elevadas, se ha de tener vigilada la instalación en todo momento durante la realización de cualquier experimento. Hasta alcanzar la temperatura de experimentación, se debe ir aumentando progresivamente el punto de control de la fuente de energía al reactor; esto se hace para evitar grandes picos de temperatura, pues ante una mayor diferencia de potencial, mayor el pico que crea la fuente de alimentación hasta que se estabiliza debido al error porcentual que presenta el conjunto fuente-termopar. El Anexo 6 muestra unas gráficas del comportamiento de la fuente eléctrica frente a la temperatura fijada.

Por último, y tras dejar enfriar el reactor hasta temperatura ambiente, aislándolo para que no le entre oxígeno, se tiene que sacar el carbón activado.



Imagen 13: Carbón activado obtenido

Como procedimiento adicional, y a modo de prueba, se ha fabricado una muestra en la que la pirólisis se hace antes de la impregnación; es decir, pirólisis-impregnación-lavado. La ratio de impregnación es 1:1 y la temperatura de trabajo 900°C.

3.3.2 Caracterización de carbón activo

Para la caracterización en detalle de los carbones activos producidos se han utilizados las siguientes técnicas:

- Análisis elemental: se utiliza un equipo Leco modelo CHN 628.
- Análisis BET: se utiliza un equipo
- Pruebas de adsorción de azul de metileno: se utiliza una disolución de azul de metileno en contacto con el carbón activo. Posteriormente, con un espectrofotómetro Shimadzu modelo UV mini-1240. Previamente a esta caracterización se realizó una curva de calibrado para servir como herramienta

para obtener una idea de que comportamiento tiene la disolución frente a diferentes concentraciones de contaminante.

- Caracterización con transformada de Fourier infrarroja (FTIR): se utiliza un equipo modelo Cary 630 FTIR de Agilent Technologies combinado con el software Microlab; el cual trata los datos.

4. RESULTADOS: PROPIEDADES Y CARACTERIZACIÓN

En este apartado se muestran los resultados de las diferentes caracterizaciones llevadas a cabo. Todas ellas con el fin de conocer que combinación de variables durante la fabricación es la más idónea en cuanto a propiedades. Al variar las condiciones de trabajo, es entendible que los aspectos de los productos también sean diferentes.

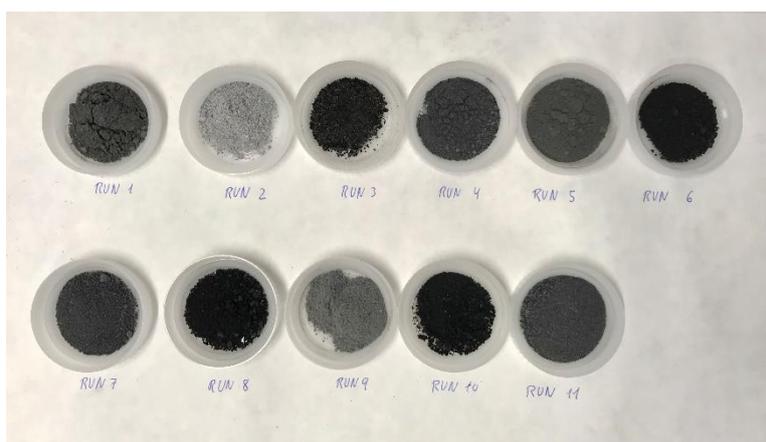


Imagen 14: Aspecto de todas las muestras fabricadas

Es necesario conocer los rendimientos de cada experimento, ello se logra conociendo la masa de biomasa antes y después de pasar por el reactor, y de ahí calcular el grado de recuperación de materia. Estos resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Porcentajes de recuperación de materia

| Run | Ratio impreg | Temperatura (°C) | Tiempo (h) | Peso inicial (g) | Peso final (g) | % recuperación | Área BET (m ² /g) |
|-----------|--------------|------------------|------------|------------------|----------------|----------------|------------------------------|
| 1 | 5 | 700 | 2 | 9,04 | 8,05 | 89,049 | 2,13 |
| 2 | 5 | 900 | 2 | 9,04 | 7,85 | 86,836 | 3,69 |
| 3 | 1 | 900 | 2 | 8 | 1,52 | 19,000 | 19,95 |
| 4 | 3 | 800 | 1,25 | 9 | 8,03 | 89,222 | 2,72 |
| 5 | 5 | 700 | 0,5 | 8,97 | 7,98 | 88,963 | 4,34 |
| 6 | 1 | 700 | 0,5 | 8,2 | 3,68 | 44,878 | 10,57 |
| 7 | 3 | 800 | 1,25 | 9,08 | 7,96 | 87,665 | 4,79 |
| 8 | 1 | 700 | 2 | 8,1 | 5,1 | 62,963 | 8,43 |
| 9 | 5 | 900 | 0,5 | 8,92 | 7,55 | 84,641 | 4,62 |
| 10 | 1 | 900 | 0,5 | 8,24 | 2,54 | 30,825 | 19,06 |
| 11 | 3 | 800 | 1,25 | 8,97 | 8,01 | 89,298 | 37,76 |
| 10 lavado | 1 | 900 | 0,5 | 9 | 2,754 | 30,6 | 382,45 |

El test ANOVA revela que la ratio de impregnación es el factor que influye más significativamente en esta variable respuesta ($p=0.0004$). En general, los altos porcentajes de recuperación de materia sugieren que la mayor parte del agente activante permanece en las muestras tras el tratamiento de pirólisis. Según (O. Ioannidou, 2006), los

porcentajes de carbón obtenidos suelen estar en torno al 20% de la masa inicial de biomasa. De hecho, observa que los mayores porcentajes de recuperación se obtienen para las ratios de impregnación mayores que uno (5:1 y 3:1). Este mayor grado de recuperación puede deberse a la mayor cantidad de KOH contenida. El KOH no se volatiliza en su paso por el reactor; de modo que es indicativo que la masa medida antes de la pirólisis era en su gran parte KOH, el cual había destruido casi por completo la biomasa de cáscara de argán.

Response 1 pct recuper

ANOVA for selected factorial model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F Value | p-value Prob > F | |
|----------------|----------------|----|-------------|---------|------------------|-------------|
| Model | 4577.95 | 1 | 4577.95 | 33.59 | 0.0004 | significant |
| A-Impreg Ratio | 4577.95 | 1 | 4577.95 | 33.59 | 0.0004 | |
| Curvature | 1408.54 | 1 | 1408.54 | 10.32 | 0.0124 | significant |
| Residual | 1090.34 | 8 | 136.29 | | | |
| Lack of Fit | 1088.64 | 6 | 181.44 | 213.60 | 0.0047 | significant |
| Pure Error | 1.70 | 2 | 0.85 | | | |
| Cor Total | 7074.83 | 10 | | | | |

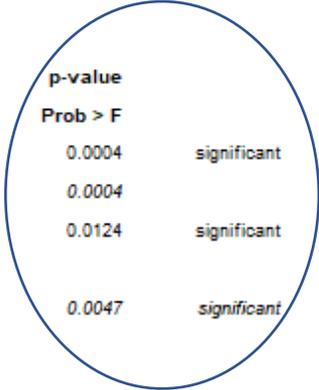


Imagen 15: Resultados test ANOVA

Por otro lado, los carbones 1:1 pierden mucha más cantidad de materia, debido a su menor concentración de KOH, y con ello, menor cantidad de materia no volátil. Además de ello, la menor concentración de agente activante, destruye en menor grado la materia prima sin sacrificar la activación.

En general, los datos parecen mostrar que el agente activante permanece incorporado casi totalmente al residuo carbono resultante de la pirólisis. Lo que implicaría que la capacidad adsorbente de estas muestras se vería comprometida por la presencia de elevadas cantidades de KOH, que no es poroso. Más adelante se presentarán los resultados relativos al análisis BET.

Para la muestra lavada, se impregnaron 26.6 g de cáscara de argán con 26.6g de KOH. Tras lavar y secar la materia prima, se obtuvo un peso final de 21.15g, lo que indica un porcentaje de pérdida tras impregnación de 21.5%.

El aspecto del carbón activado también difiere de los no lavados, pues se ve más suelto y uniforme; tal como muestra la Imagen 16.



Imagen 16: Carbón activo obtenido con biomasa lavada

El hecho de que un carbón activado tenga menor o mayor grado de recuperación no es sinónimo de que sea peor o mejor, pues lo que se debe tener en cuenta su capacidad adsorbente, que puede determinarse con análisis específicos de superficie porosa (BET, mostrado en el apartado siguiente) o con ensayos específicos de adsorción de algún contaminante (como el azul de metileno).

4.1 ADSORCIÓN BET

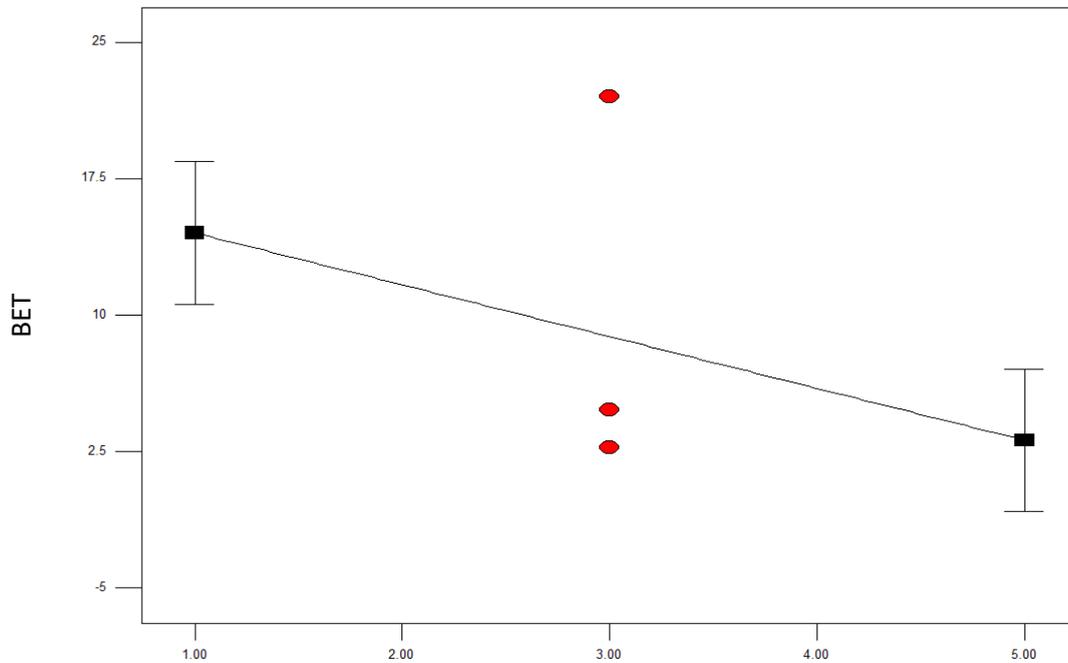
La caracterización BET da como resultado el área superficial del carbón activado, así como el tamaño y distribución de los poros. El Anexo 7 presenta el método desarrollado y detallado.

A continuación, se muestran los resultados; tanto gráficamente como de manera tabulada. También los resultados del test ANOVA.

El instrumento utilizado es *Autodorb* de *Quantachrome Instruments*.

De forma general, se observa que los valores obtenidos están muy alejados de las superficies específicas típicas de los carbones activos comerciales, que pueden alcanzar los 2000 m²/g. En el caso de este trabajo, los valores no superan los 20 m²/g. Esta gran diferencia evidencia que el método de preparación de las muestras no es efectivo para la producción de adsorbentes con superficie porosa significativa.

Según se desprende del análisis ANOVA de la superficie BET, el único factor que influye de forma significativa en los mismos es de nuevo la ratio de impregnación. Cuanto mayor es este parámetro, menor es la superficie específica. La siguiente gráfica, proporcionada por el programa Design Expert, muestra esta variación.



A: Ratio Impregnación

Imagen 17: Variación de la superficie específica BET con la ratio de impregnación

Response 2 BET

ANOVA for selected factorial model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F Value | p-value | Prob > F | Significance |
|----------------|----------------|----|-------------|---------|---------|----------|-----------------|
| Model | 259.46 | 1 | 259.46 | 6.28 | 0.0366 | | significant |
| A-Impreg Ratio | 259.46 | 1 | 259.46 | 6.28 | 0.0366 | | |
| Curvature | 2.28 | 1 | 2.28 | 0.055 | 0.8203 | | not significant |
| Residual | 330.47 | 8 | 41.31 | | | | |
| Lack of Fit | 106.41 | 6 | 17.73 | 0.16 | 0.9666 | | not significant |
| Pure Error | 224.06 | 2 | 112.03 | | | | |
| Cor Total | 592.21 | 10 | | | | | |

The Model F-value of 6.28 implies the model is significant. There is only a 3.66% chance that a "Model F-Value" this large could occur due to noise.

Values of "Prob > F" less than 0.1000 indicate model terms are significant. In this case A are significant model terms.

Imagen 18: Resultados del modelo resultante del análisis ANOVA

Se puede deducir de este hecho que el haber impregnado las muestras originales con grandes cantidades de KOH, sin realizar un lavado posterior a la impregnación para retirar este compuesto, no ofrece buenos resultados. Al igual que el porcentaje de recuperación era inusualmente elevado por la presencia de KOH, este mismo compuesto impide apreciar el posible desarrollo poroso de la materia carbonosa de las muestras.

Tabla 3: Resultados análisis BET de las muestras fabricadas.

| Run | Ratio impreg | Temperatura (°C) | Tiempo (h) | Área BET (m ² /g) | Constante C | Tamaño de poro (Å) |
|-----|--------------|------------------|------------|------------------------------|-------------|--------------------|
| 1 | 5 | 700 | 2 | 2,13 | 4,33 | 15,65 |
| 2 | 5 | 900 | 2 | 3,69 | 5,031 | 15,65 |
| 3 | 1 | 900 | 2 | 19,95 | 52,92 | 15,67 |
| 4 | 3 | 800 | 1,25 | 2,72 | 4,35 | 15,64 |
| 5 | 5 | 700 | 0,5 | 4,34 | 4,43 | 17,48 |
| 6 | 1 | 700 | 0,5 | 10,57 | 4,21 | 18,54 |
| 7 | 3 | 800 | 1,25 | 4,79 | 1,55 | 16,54 |
| 8 | 1 | 700 | 2 | 8,43 | 17,11 | 16,55 |
| 9 | 5 | 900 | 0,5 | 4,62 | 4,83 | 15,53 |
| 10 | 1 | 900 | 0,5 | 19,06 | -219,5 | 16,55 |
| 11 | 3 | 800 | 1,25 | 37,76 | 0,57 | 14,84 |

Si se observan con detenimiento los resultados obtenidos en las imágenes, las superficies específicas de los carbones activos son muy pequeñas. Se llegó a la conclusión, por tanto, de que esos valores se deben al alto contenido de hidróxido de potasio que contienen las muestras, el cual altera los resultados. De ahí, se decidió tomar parte de la muestra impregnada número 10, por ser la que mejores propiedades presenta y lavarla previamente a la pirólisis; es decir retirar el KOH impregnado en la muestra con agua tras la impregnación. De este modo, el hidróxido de potasio no es parte del análisis y no altera los resultados. Las siguientes imágenes corresponden a la muestra lavada. La última muestra, la cual se lavó tras la impregnación, presenta un grado de recuperación muy similar al resto de muestras con impregnación 1:1.

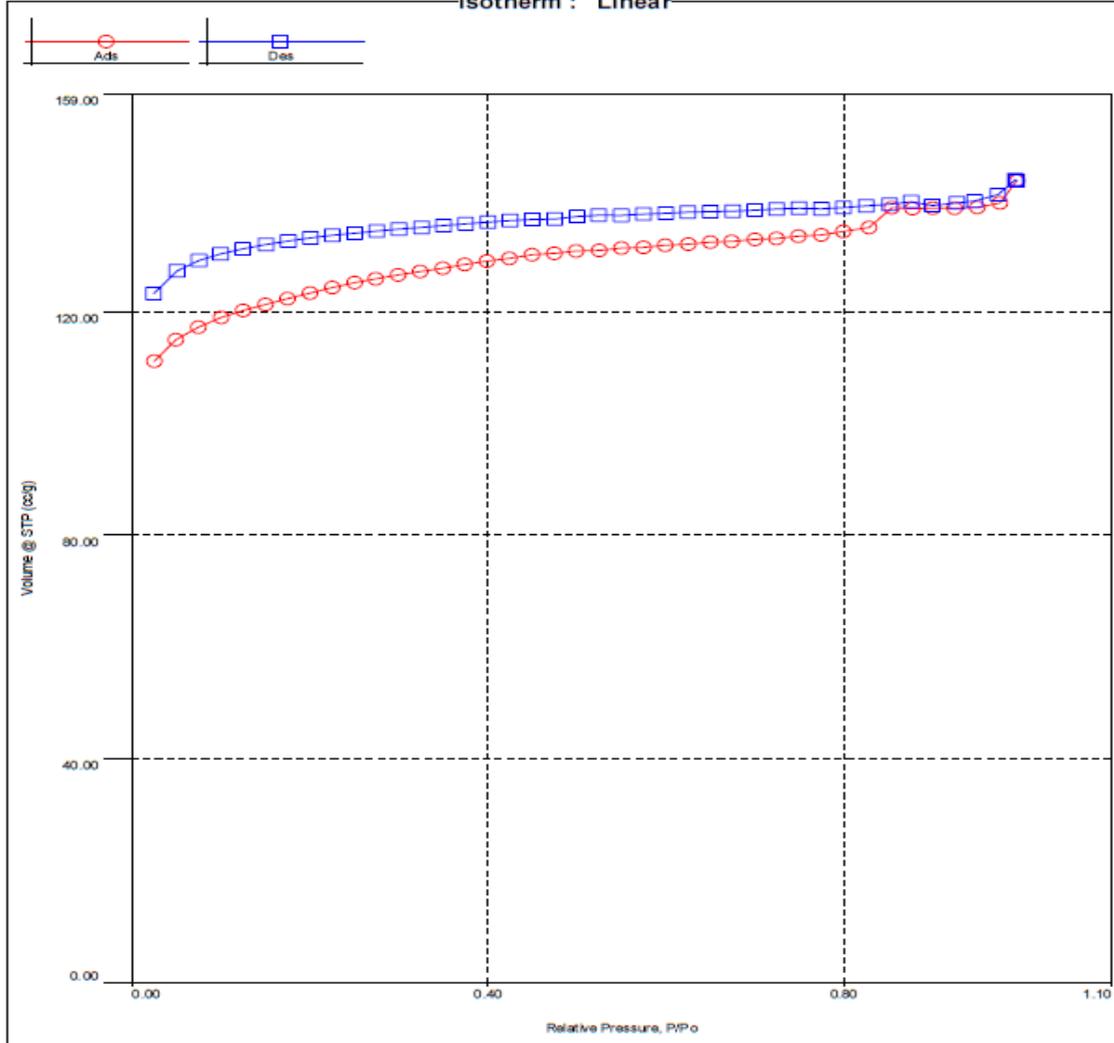
RUN 10; 1:1; 900°C; 0,5h (lavado)

Quantachrome® ASiQwin™ - Automated Gas Sorption Data
 Acquisition and Reduction
 © 1994-2017, Quantachrome Instruments
 version 5.2

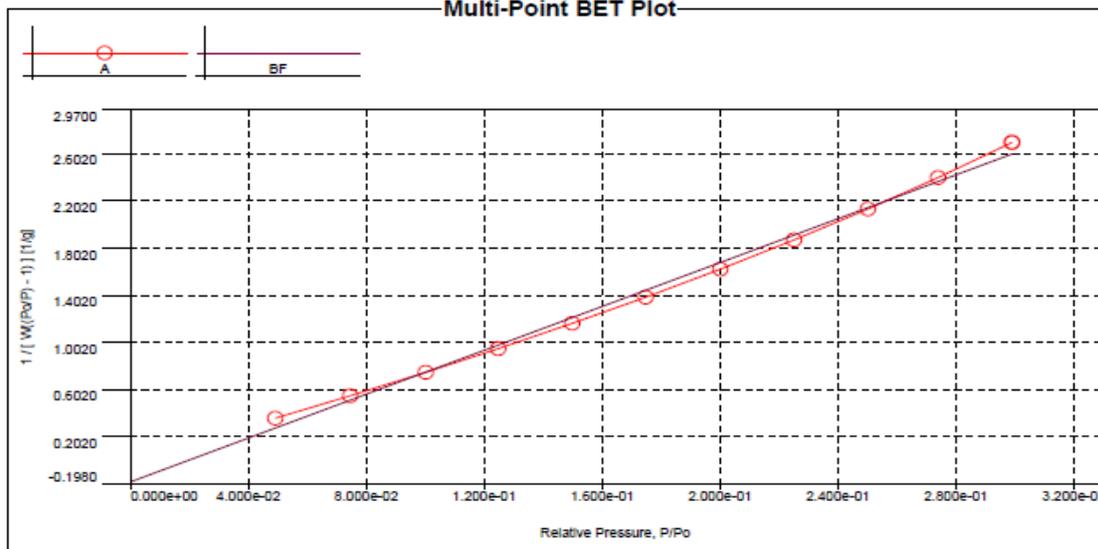


| | | | |
|----------------------|----------------------------|---------------------|--------------------------------|
| Analysis | | Report | |
| Operator: | lesmat | Date: | 2020/09/29 |
| Sample ID: | Carbon activo argán lavado | Operator: | lesmat |
| Sample Desc: | | Filename: | Carbon activo argán lavado.qps |
| Sample Weight: | 0.1507 g | Instrument: | Autosorb IQ Station 2 |
| Approx. Outgas Time: | 16.3 hrs | Final Outgas Temp.: | 250 °C |
| Analysis gas: | Nitrogen | Non-ideality: | 6.58e-05 1/Torr |
| Analysis Time: | 7:53 hr:min | Bath temp.: | 77.35 K |
| Analysis Mode: | Standard | Cold Zone V: | 8.04662 cc |
| VoidVol. Mode: | He Measure | Extended info: | Available |
| | | Cell Type: | 9mm w/o rod |
| | | VoidVol Remeasure: | off |
| | | Warm Zone V: | 15.9103 cc |

Isotherm : Linear



Multi-Point BET Plot



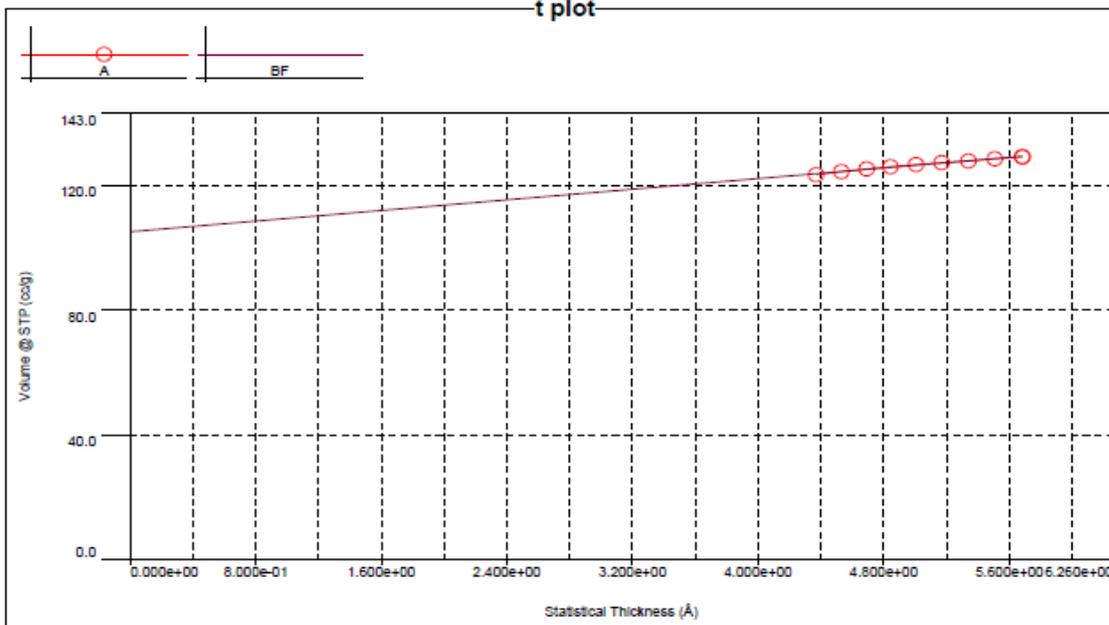
MBET summary

Slope = 9.285 1/g
 Intercept = -1.794e-01 1/g
 Correlation coefficient, r = 0.997402
 C constant = -50.748
 Surface Area = 382.453 m²/g

Multi-Point BET

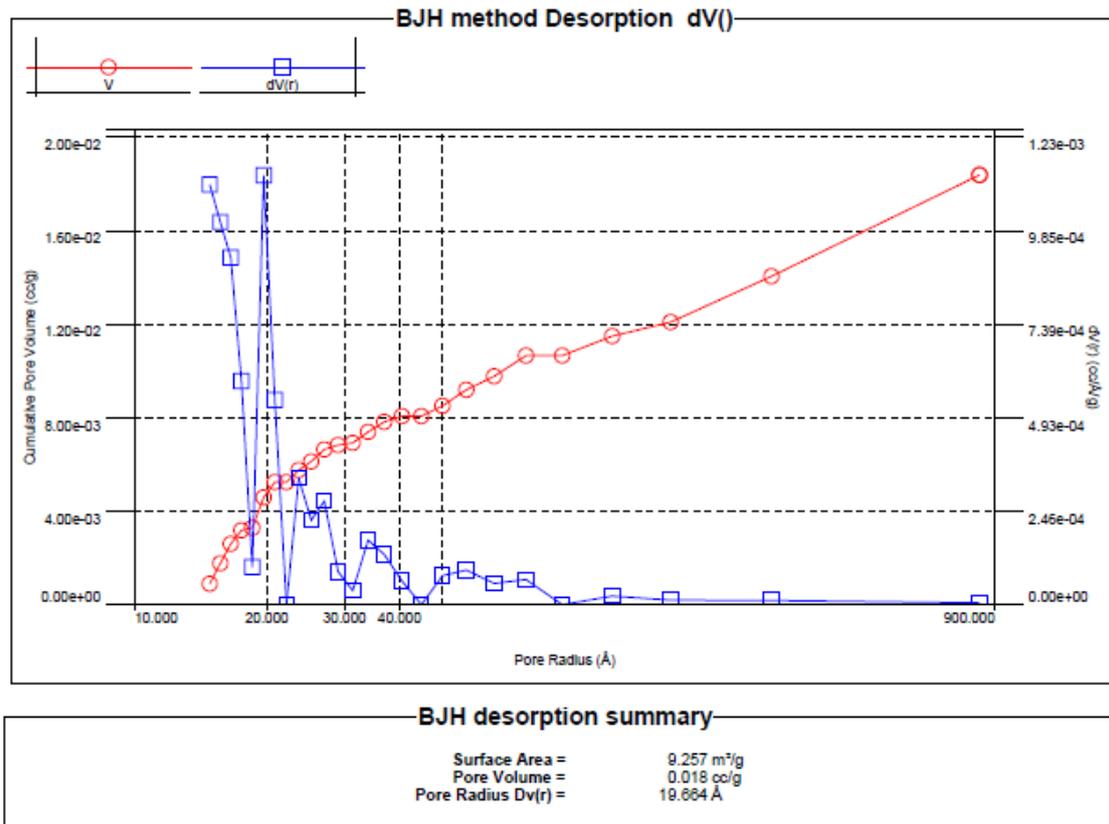
| Relative Pressure [P/Po] | Volume @ STP [cc/g] | 1 / [W((Po/P) - 1)] [1/g] | Relative Pressure [P/Po] | Volume @ STP [cc/g] | 1 / [W((Po/P) - 1)] [1/g] |
|--------------------------|---------------------|-----------------------------|--------------------------|---------------------|-----------------------------|
| 4.91905e-02 | 115.0348 | 3.5984e-01 | 2.00105e-01 | 123.3833 | 1.6223e+00 |
| 7.45701e-02 | 117.2721 | 5.4977e-01 | 2.25145e-01 | 124.3558 | 1.8695e+00 |
| 1.00219e-01 | 119.0202 | 7.4877e-01 | 2.50199e-01 | 125.2480 | 2.1317e+00 |
| 1.24786e-01 | 120.2538 | 9.4868e-01 | 2.73982e-01 | 125.9148 | 2.3979e+00 |
| 1.49898e-01 | 121.3293 | 1.1628e+00 | 2.99038e-01 | 126.6263 | 2.6956e+00 |
| 1.74777e-01 | 122.3818 | 1.3847e+00 | | | |

t plot



V-t method summary

Thickness method: DeBoer
 Slope = 4.253
 Intercept = 105.133
 Correlation coefficient, r = 0.995295
 Micropore volume = 0.163 cc/g
 Micropore area = 316.663 m²/g
 External surface area = 65.790 m²/g



Como se puede observar en los resultados, el hecho de lavar la muestra tiene una altísima influencia en las propiedades del producto final, lográndose, para este caso, un área superficial de 382,4 m²/g. De esta cifra, 316,6 m²/g corresponden a área interna de microporos; es decir, al área del “agujero” del poro. El resto corresponde a superficie externa; es decir, la superficie entre poro y poro.

La curva isoterma de adsorción/desorción, rojo y azul respectivamente, es de tipo 4, independientemente a no cerrarse en los puntos de presión menores. El hecho de que el ciclo de histéresis no se cierre puede estar ligado a los valores negativos de la constante C y del punto de detención, teóricamente positivos. Esto puede ser indicio de que los poros presentes en este carbón activado son muy pequeños (el volumen de microporos es prácticamente la totalidad) y, por tanto, necesitar una presión relativa de trabajo menor, debido a que la primera monocapa en el adsorbente se forma antes y la máquina no puede trabajar con valores reales.

La última gráfica muestra el volumen que ocupan poros en la muestra en función de su tamaño (línea roja), siendo su valor máximo 0,018 cm³/g. En esta gráfica también aparece la curva recíproca de desorción; solo que ésta está dividida además entre el radio de poro. Ello da un aspecto irregular al gráfico. Para este caso, el valor de radio de poro que se halla en mayor concentración en la muestra es 19,664 Angstroms.

4.2 PRUEBAS DE ADSORCIÓN DE AZUL DE METILENO

En esta parte de la caracterización se ha querido medir la capacidad que tienen los carbones activos para adsorber sustancias contaminantes. La adsorción del carbón activado se obtiene tanto de forma visual como numérica.

Se ha escogido azul de metileno para que actúe como contaminante del agua; y para la obtención de datos numéricos se ha utilizado un espectrofotómetro.

El Anexo 8 explica detalladamente el proceso llevado a cabo en esta caracterización.

Posteriormente, se han graficado los datos de las diferentes disoluciones en contacto con las muestras y se ha creado una recta de calibración de la disolución para comparar el efecto de los carbones activos fabricados.

A continuación, se muestran los resultados.

Si se colocan todas las disoluciones juntas, se observa la diferente tonalidad en función del producto y del tiempo en contacto.

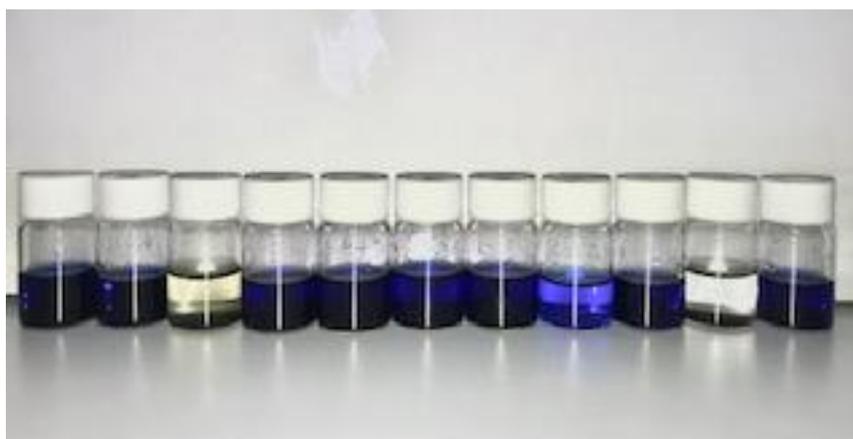


Imagen 19: Muestras de la disolución tras efecto de carbón activo 24h

Se aprecia que las muestras 3 [1:1, 900°C, 2h], 8 [1:1, 700°C, 1.25h] y 10 [1:1, 900°C, 0.5h] (ordenadas de izquierda a derecha) son las que más cantidad de contaminante han adsorbido durante el tiempo de contacto. Es por ello que se podría afirmar que son las que mejores propiedades adsorbentes poseen.



Imagen 20: Detalle del contraste entre las muestras original, 3, 8, 10, de izquierda a derecha

Para verificar estos resultados analizados de forma visual, se han de tener en consideración aquellos dados por el espectrofotómetro.

Tabla 4: Adsorción de la disolución de azul de metileno en contacto con los diferentes carbones activos

| ADSORBENCIA | | | | | |
|-------------|-------|-------|--------------|-------------|--|
| 3h | 6h | 24h | C 24H (mg/l) | % retencion | |
| 2,71 | 2,709 | 2,66 | | | |
| 2,686 | 2,709 | 2,683 | | | |
| 0,187 | 0,041 | 0,03 | 0,18237082 | 0,99854103 | |
| 2,619 | 2,617 | 2,638 | | | |
| 2,662 | 2,684 | 2,66 | | | |
| 2,686 | 2,684 | 2,683 | | | |
| 2,598 | 2,661 | 2,638 | | | |
| 2,71 | 2,492 | 1,994 | 12,1215805 | 0,90302736 | |
| 2,862 | 2,709 | 2,708 | | | |
| 0,018 | 0,019 | 0 | 0 | 1 | |
| 2,662 | 2,684 | 2,66 | | | |

Como se puede apreciar, las muestras 3, 8 y 10 se ven claramente influenciadas por el tiempo de contacto, llegando incluso, a la claridad total de 0 en el caso de la muestra 10 tras 24 horas. Cuanto mayor es la adsorción de contaminante por parte del carbón activo menor es la adsorbancia; pues se entiende por adsorbancia la “cantidad de azul de metileno” que hay en la disolución.

Las dos últimas columnas de la Tabla 4 muestran la concentración de la disolución tras 24 horas y el porcentaje de adsorbato retenido por el adsorbente.

Response 3 adsorbancia

ANOVA for selected factorial model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

| Source | Sum of Squares | df | Mean Square | F Value | p-value Prob > F | |
|----------------------|----------------|----|-------------|----------|------------------|-------------|
| Model | 10.14 | 7 | 1.45 | 8982.32 | 0.0001 | significant |
| A-Ratio Impregnación | 4.51 | 1 | 4.51 | 27929.76 | < 0.0001 | |
| B-Temperatura | 2.62 | 1 | 2.62 | 16224.00 | < 0.0001 | |
| C-Tiempo | 0.058 | 1 | 0.058 | 362.49 | 0.0027 | |
| AB | 2.78 | 1 | 2.78 | 17246.53 | < 0.0001 | |
| AC | 0.050 | 1 | 0.050 | 311.43 | 0.0032 | |
| BC | 0.060 | 1 | 0.060 | 373.17 | 0.0027 | |
| ABC | 0.069 | 1 | 0.069 | 428.88 | 0.0023 | |
| Curvature | 1.13 | 1 | 1.13 | 6973.39 | 0.0001 | significant |
| Pure Error | 3.227E-004 | 2 | 1.613E-004 | | | |
| Cor Total | 11.27 | 10 | | | | |

Imagen 21: Resultados del análisis ANOVA aplicado a la adsorbancia con azul de metileno

Del análisis ANOVA se deduce que los tres factores estudiados en este trabajo (temperatura, ratio de impregnación y tiempo) influyen de forma significativa en la capacidad de adsorción de azul de metileno.

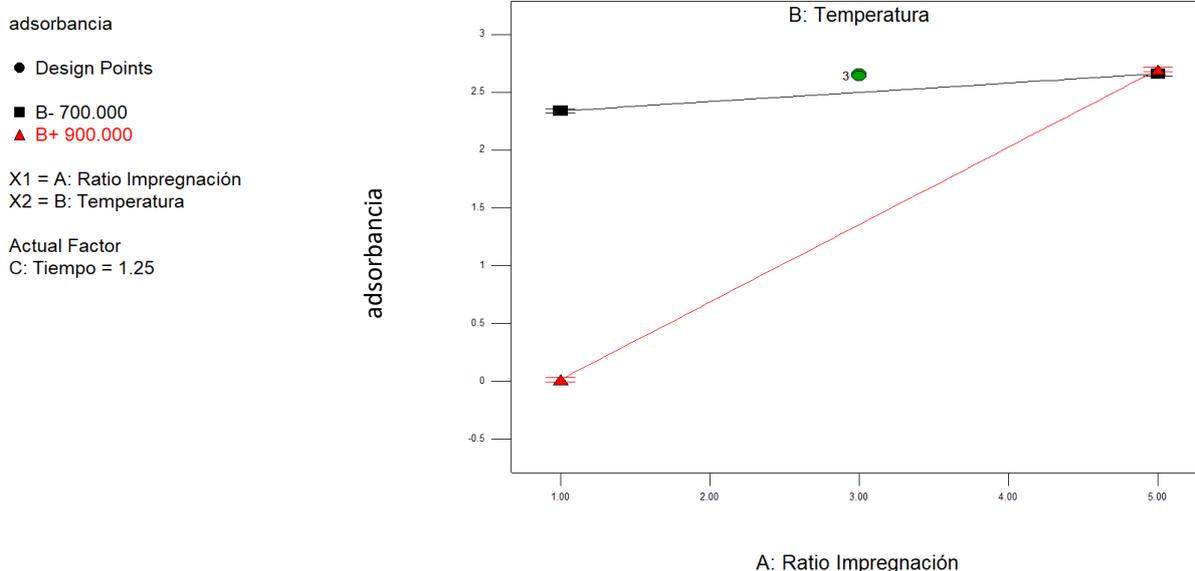


Imagen 22: Adsorbancia de la disolución en función de la ratio de impregnación

Como puede observarse en la Imagen 22, un aumento en la ratio de impregnación produce aumentos de la adsorbancia detectadas por el espectrofotómetro. Lo mismo ocurre con un aumento de la temperatura. Puede concluirse entonces que bajas temperaturas dentro del

rango estudiado producen los mejores resultados en cuanto a adsorción de azul de metileno en el interior de las muestras.

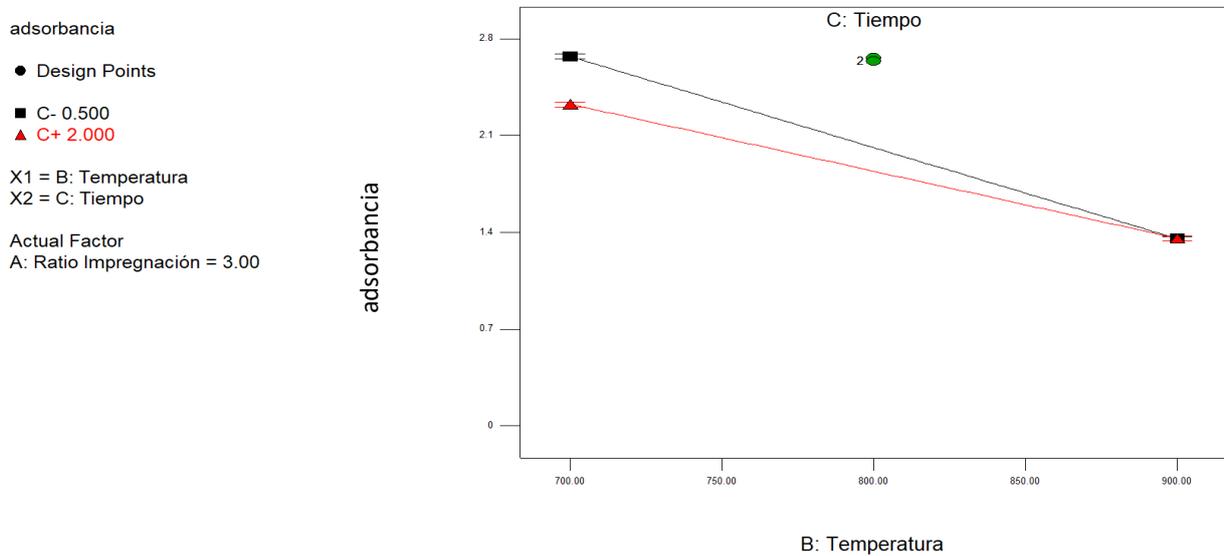


Imagen 23: Adsorbancia de la disolución en función de la temperatura de fabricación del carbón.

Por último, en la Imagen 23 se observa la interacción entre las variables tiempo y temperatura de pirólisis. Se puede apreciar que un aumento del tiempo de operación mejora, aunque levemente, la capacidad de adsorción de las muestras (disminuye la adsorbancia de la disolución).

Ahora se muestran los dos tipos de resultados para las muestras lavadas: impregnación-lavado-pirólisis y pirólisis-impregnación-lavado. Ambas muestras se han fabricado con una ratio 1:1 de impregnación, 900°C y 0.5 horas de tiempo de residencia.

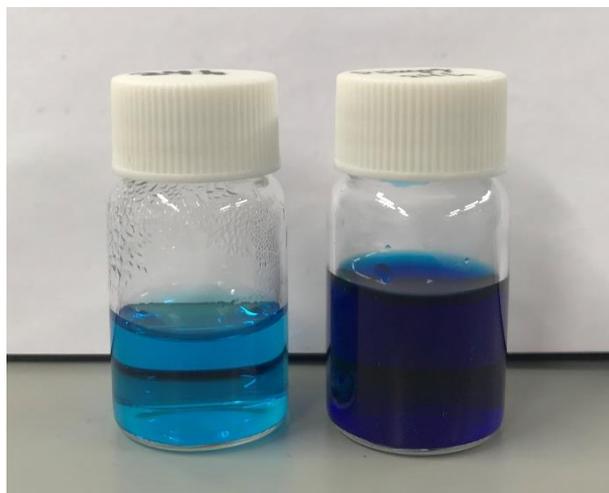


Imagen 24: Disolución tras 24h en contacto con muestras lavadas

La disolución de la izquierda corresponde al carbón activo lavado antes de la pirólisis y la de la derecha al lavado tras la pirólisis. Se observa una mayor claridad en el caso de la muestra lavada antes de pirolizar.

Tabla 5: Adsorbancia de la disolución de azul de metileno en contacto con los carbones activos lavados

| run | ADSORBANCIA | | | | |
|-------------------------------|-------------|-------|-------|--------------|-------------|
| | 3h | 6h | 24h | C 24H (mg/l) | % retencion |
| lavado pre pirólisis | 1,965 | 0,795 | 0,51 | 3,10030395 | 0,97519757 |
| pirólisis-impregnación-lavado | 2,495 | 1,861 | 1,533 | 9,31914894 | 0,92544681 |

En ambos casos de las muestras lavadas, el porcentaje de retención del contaminante se eleva a porcentajes por encima del 90%, lo que indica que los carbones activados no incrementan su capacidad de adsorción al lavarse (Mohamed Rafatullah, 2010), (Adeela Rehman, 2019).

Resulta interesante que, a pesar de lavar las muestras, se han obtenido resultados muy ligeramente por debajo que los del mismo carbón activado sin lavar.

4.3 ANÁLISIS ELEMENTAL

El análisis elemental tiene como finalidad obtener las cantidades de carbono, nitrógeno e hidrógeno de las muestras de los productos obtenidos; tanto en peso como en porcentaje. El aparato utilizado es un LECO CHN 628. Los detalles del funcionamiento del instrumento y del procedimiento seguido para el análisis elemental se adjuntan en el Anexo 9.

La Tabla 6 muestra las composiciones de las tres mejores muestras fabricadas; muestras que, por otro lado, son las únicas cuyos valores se encuentran dentro del rango admisible por el método. El resto de muestras no han dado valores de carbono, hidrógeno y nitrógeno detectables por el equipo de análisis, y por tanto el conjunto de resultados no ha podido ser analizado mediante ANOVA para determinar la significancia estadística de los factores objeto de estudio. El hecho de que los demás carbones activos no presenten cantidades de carbono, nitrógeno e hidrógeno admisibles puede deberse a su elevado contenido en KOH, que ha destruido en exceso la materia prima; quedando una cantidad muy pequeña de compuestos orgánicos; y está en consonancia con las conclusiones parciales que se han comentado respecto al porcentaje recuperado y superficie BET.

Los valores admisibles de los elementos con los que se ha trabajado son los siguientes: N (0.1772-6.0352 mg), C (7.974-72.6165 mg), H (1.190-9.5208 mg). Estos rangos varían dependiendo de la base utilizada para calibrar el equipo.

Tabla 6: Composición de los carbones activos fabricados

| RUN | ratio | Temp. | tiempo | % N | % C | % H |
|-----|-------|-------|--------|--------|-------|--------|
| 3 | 1 | 900 | 2 | 1,399 | 39,55 | 1,565 |
| 3 | 1 | 900 | 2 | 1,409 | 36,41 | 1,62 |
| 10 | 1 | 900 | 0,5 | 0,4882 | 10,94 | 0,8596 |
| 10 | 1 | 900 | 0,5 | 0,5669 | 7,931 | 0,8679 |
| 6 | 1 | 700 | 0,5 | 0,1027 | 11,72 | 0,6775 |
| 6 | 1 | 700 | 0,5 | 0,1108 | 11,54 | 0,7756 |

De estos primeros resultados se puede decir que el porcentaje en nitrógeno está claramente influenciado por la temperatura y el tiempo de residencia a las que se ha creado el carbón; pues las dos muestras fabricadas a 900°C, tienen mayor cantidad de N₂, siendo incluso mayor en la que tuvo un tiempo de residencia de dos horas.

En cuanto al carbono, la variable que más le afecta es el tiempo. La evidencia de esto se puede encontrar en la gran diferencia de porcentaje de carbono entre la muestra con tiempo de residencia de dos horas y las otras dos con un tiempo de residencia de media hora.

En último lugar, el hidrógeno tiene un comportamiento similar al nitrógeno, viéndose afectado así, tanto por la temperatura como por el tiempo de residencia.

Las cenizas son entendidas como residuos no volátiles obtenidos al incinerar el carbón activo.

La metodología que se sigue para la obtención del porcentaje de cenizas es calentar el producto a elevada temperatura durante un tiempo prolongado. Posteriormente se obtendrá el porcentaje en cenizas aplicando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ cenizas} = \frac{P_{\text{final}}(\text{crisol} + \text{muestra}) - P_{\text{crisol vacio}}}{P_{\text{muestra}}} * 100$$

Donde el crisol es el recipiente en el que se colocan las muestras.

Los resultados que da esta caracterización son los siguientes.

Tabla 7: Porcentaje de cenizas de los diferentes carbones activos

| PESOS PARA CENIZAS (g) | | | | | | | | | | |
|------------------------|-------|--------|-----|--------------|--------------------------|--------------|------------|---------|------------|--|
| ratio | Temp. | tiempo | RUN | peso muestra | crisol+muestra (despues) | crisol vacio | % cenizas | | | |
| 5 | 700 | 2 | 1 | 0,803 | 39,3308 | 38,4103 | 114,632628 | 33,916 | 115,072609 | |
| 5 | 900 | 2 | 2 | 0,805 | 36,5767 | 35,2858 | 115,73913 | 34,3625 | 115,009965 | |
| 1 | 900 | 2 | 3 | 0,4051 | 29,6399 | 29,3617 | 68,6744014 | 0 | #DIV/0! | |
| 3 | 800 | 1,25 | 4 | 0,79 | 24,6209 | 23,6983 | 116,78481 | 43,6469 | 117,518069 | |
| 5 | 700 | 0,5 | 5 | 0,7903 | 45,3965 | 44,4824 | 115,664937 | 30,1782 | 116,393237 | |
| 1 | 700 | 0,5 | 6 | 0,8049 | 44,8259 | 44,0703 | 93,8750155 | 36,3037 | 95,2251845 | |
| 3 | 800 | 1,25 | 7 | 0,7945 | 30,6089 | 29,6738 | 117,696665 | 39,0965 | 117,298458 | |
| 1 | 700 | 2 | 8 | 0,7956 | 28,743 | 27,95362 | 99,2182001 | 35,5343 | 99,5998499 | |
| 5 | 900 | 0,5 | 9 | 0,8068 | 33,1897 | 35,4253 | 117,042638 | 34,4957 | 116,447451 | |
| 1 | 900 | 0,5 | 10 | 0,5528 | 37,8029 | 37,2459 | 100,759768 | 0 | #DIV/0! | |
| 3 | 800 | 1,25 | 11 | 0,804 | 38,1144 | 37,0136 | 116,728856 | 36,0582 | 117,515375 | |

Los resultados obtenidos en cuanto a la cantidad de cenizas se observan muy tergiversados; por lo que se puede incidir de nuevo en el hidróxido de potasio restante en los carbones. Cabe destacar que algunas de las muestras presentan porcentajes mayores al 100%. Ello puede deberse a algún tipo de reacción que haya tenido lugar al estar las cenizas en contacto con oxígeno a altas temperaturas en el horno y se haya creado algún tipo de compuesto con el KOH presente.

Como bien se ha comentado, los resultados están demasiado tergiversados por el alto contenido de hidróxido de potasio en las muestras. Ahora se muestran los resultados

obtenidos de los experimentos adicionales de los carbones activos lavados previamente a la pirólisis y tras ella.

Tabla 8: Composición de los carbones activos lavados

| RUN | ratio | Temp. | tiempo | % N | % C | % H |
|-------------------------------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|
| pirólisis-impregnación-lavado | 1 | 900 | 0,5 | 0,5419 | 87,2 | 4,063 |
| pirólisis-impregnación-lavado | 1 | 900 | 0,5 | 0,4928 | 86,25 | 3,559 |
| lavado pre pirólisis | 1 | 900 | 0,5 | 0,8171 | 78,73 | 1,314 |
| lavado pre pirólisis | 1 | 900 | 0,5 | 0,7799 | 77,28 | 1,602 |

Para ambos casos los valores de hidrógeno y nitrógeno entran dentro del rango de valores admitidos; sin embargo, el contenido de carbono es muy mayor en comparación con las muestras sin lavar. Esto puede deberse a que al no tener residuos de KOH, el contenido en materia orgánica es mayor, es decir, el equipo no analiza el KOH impregnado en el carbón activo.

Tabla 9: Porcentajes de cenizas en las muestras lavadas

| | peso muestra | crisol+muestra (después) | crisol vacío | % cenizas |
|-------------------------------|--------------|--------------------------|--------------|------------|
| lavado pre pirólisis | 0,803 | 29,53 | 29,35 | 22,4159402 |
| pirólisis-impregnación-lavado | 0,796 | 37,26 | 37,25 | 1,25628141 |

Los porcentajes indican una mayor cantidad de cenizas en el caso del experimento lavado previo a la pirólisis. Pese a el mayor contenido en cenizas, el carbón presenta mejores propiedades adsorbentes y de área superficial.

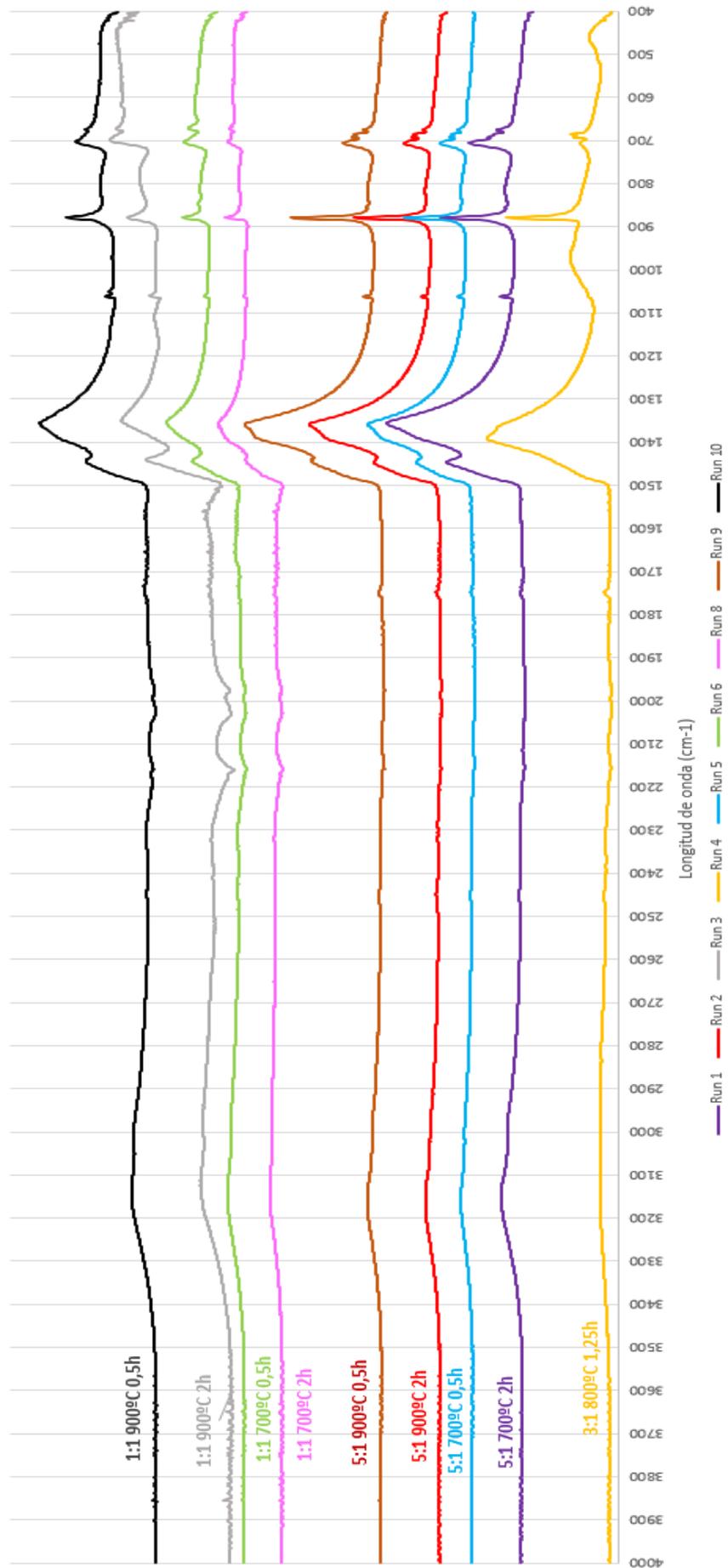
Estas diferencias en los porcentajes pueden deberse a que el carbón como tal en el caso de la impregnación post pirólisis, ya está creado. Entonces el agente activante hace una labor mínima; pues ya no puede romper los enlaces de celulosa, hemicelulosa y lignina porque las cadenas de compuesto están carbonizadas. Por el contrario, en el carbón activado y lavado previamente a la pirólisis, el hecho que el KOH rompa gran cantidad de enlaces de los diferentes compuestos de la materia prima, puede que queden “deshechos” que, al quemarse se transformen en cenizas y/o compuestos volátiles.

4.4 ANÁLISIS FTIR (TRANSFORMADA DE FOURIER INFRARROJA)

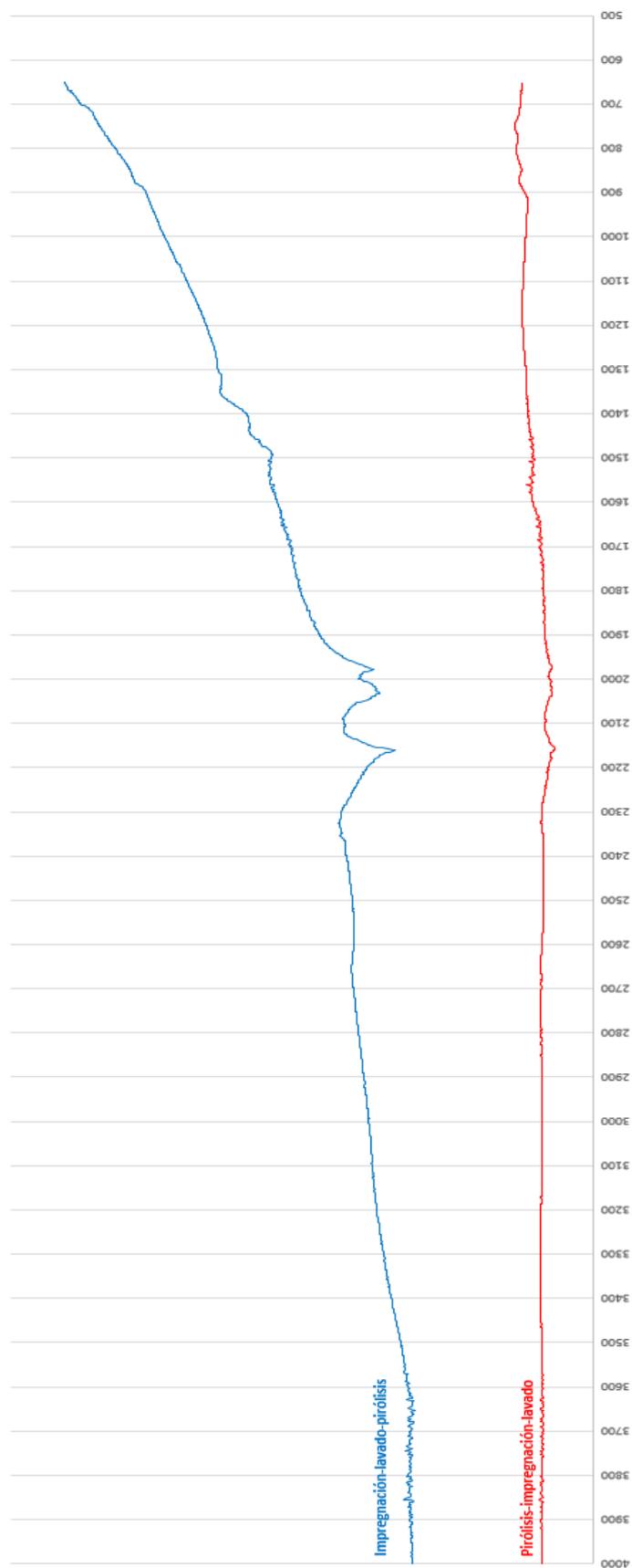
Este procedimiento busca caracterizar los enlaces que componen su estructura interna. Dependiendo del tipo de enlace presente en el producto, la señal infrarroja que envía el equipo a través de la muestra rebota de un modo u otro, generando diferentes picos y un espectro característico de la muestra analizada para un intervalo de longitudes de onda generalmente comprendido entre 400 y 4000 cm^{-1} . Una vez se tienen todos los puntos respecto a las distintas longitudes de onda, utilizando unas tablas de caracterización, se puede estimar una idea un tanto hipotética de los enlaces según la altura del pico y su apertura.

Las siguientes gráficas muestran las formas que toman las once muestras fabricadas, las cuales no se lavaron tras la impregnación.

Señales FTIR de termobalanza



Para los dos casos adicionales de los carbones lavados, las gráficas obtenidas son las siguientes:



Existe una notable diferencia en la forma que toman los puntos tomados de los carbones lavados frente a los no lavados. Dentro de las gráficas de los carbones lavados, pese a tener ligeras diferencias entre ellas (picos, amplitudes, etcétera), todas tienen más o menos la misma forma; lo que puede ser indicativo de la presencia de hidróxido de potasio en ellas, que, una vez más, altera los resultados de la caracterización.

En el Anexo 10 se desarrolla con más extensión el proceso completo.

5. POSIBLE DISEÑO DE PROCESO PRODUCTIVO A NIVEL INDUSTRIAL

En este apartado se muestra el proceso llevado a cabo en el laboratorio para fabricar los carbones activos pero llevado a una escala industrial. Se ha diseñado un proceso hipotético y muy simplificado el cual busca esbozar una idea de la maquinaria, dimensiones y complejidad que podría conllevar el ponerlo en marcha en la vida real.

Al ser necesario realizar una impregnación de la biomasa durante 8 horas aproximadamente, se ha ideado un proceso discontinuo.

Se precisa de una trituradora de alta potencia para que pueda trabajar sin problema con las duras cáscaras.

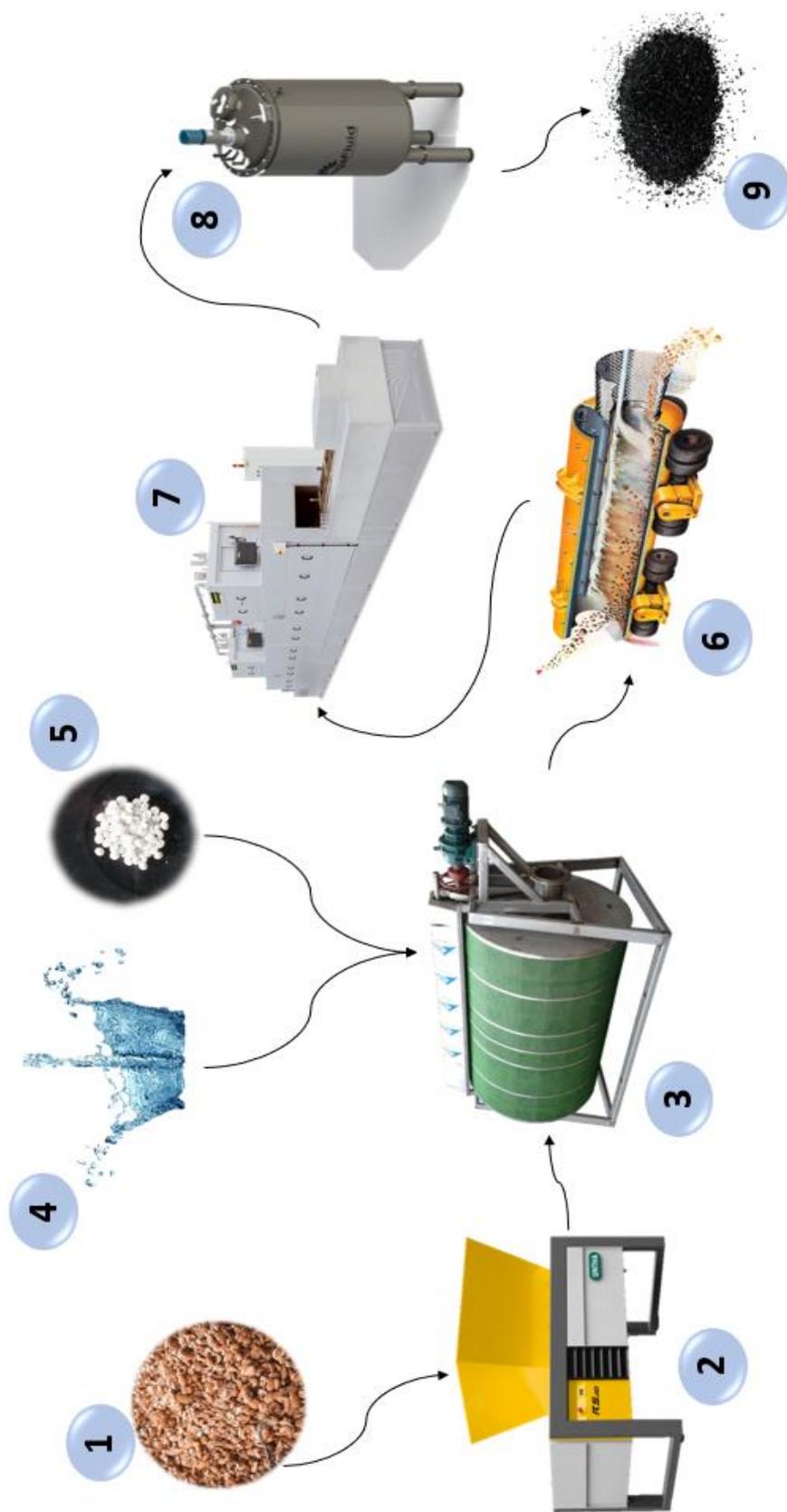
Posteriormente, se ha seleccionado un tanque o depósito rotatorio; en el que se mezcla la biomasa con el agua y el hidróxido de potasio. Es rotatorio para que pueda actuar a su vez de mezclador. Cabe mencionar la importancia del material del que esté construido este tanque, que debe resistir a la corrosión ocasionada por el KOH.

Ha quedado demostrado que se obtienen mucho mejores resultados en el producto final si se lava la biomasa previamente a ser pirolizada. Es por ello que se propone un trómel lavador, también rotatorio, para la biomasa ya impregnada. El agua utilizada en el lavado puede ser tratada para recuperar el KOH disuelta en ella y ser reutilizados ambos.

Después de ser lavada en el trómel, se introduce la biomasa en un horno continuo, el cual actúa como la estufa en el laboratorio, que la seca y deshidrata.

Del horno pasa al reactor, dentro del que pasará 30 minutos a 900°C en una atmósfera inerte. Para lograr reducir el precio del proceso, se podrían usar gases de combustión, por ejemplo, recirculados de otro proceso.

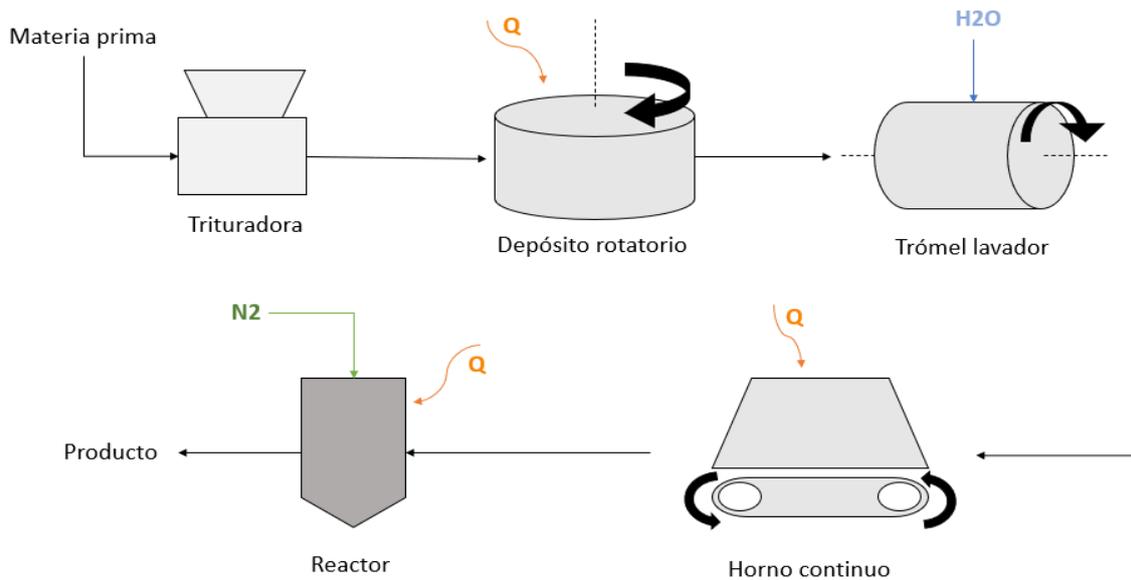
5.1 ESQUEMA DEL PROCESO



1: Cáscaras de argán 2: Trituradora 3: Depósito rotatorio 4: Agua 5: Hidróxido de potasio 6: Trómel lavador
7: Producto 8: Trómel lavador 9: Producto

5.2 DIAGRAMA DE BLOQUES DEL PROCESO

En el diagrama de bloques que se adjunta, se incluyen además los flujos de energía y materia terciarios.



Cabe mencionar la necesidad de una elevada cantidad de energía térmica para el proceso, pues el depósito rotatorio donde se impregna la biomasa ha de mantener una temperatura de 60°C, el horno continuo debe calentar la biomasa a algo más de 100°C y, por último, la energía que precisa el reactor para llegar a 900°C, es muy alta.

Esta energía térmica procede de la electricidad.

Además de la electricidad necesaria para generar calor, se debe añadir la necesaria para el movimiento de la trituradora, el depósito, el trómel y el horno.

Las cantidades de materia prima, agente activante y agua dependerán de las dimensiones de la maquinaria utilizada.

6. CONCLUSIONES

Considerando los resultados obtenidos en el proyecto hasta el momento, se pueden llegar a diversas conclusiones.

Es de gran importancia el hecho de lavar la materia prima tras la impregnación para quitarle todo el agente activante y que la presencia de hidróxido de potasio no altere los resultados y propiedades del producto final. El agua usada para el lavado del producto puede ser reutilizada y reciclada, por lo que la necesidad neta de agua no es tan elevada.

En cuanto a los resultados del análisis BET, resulta evidente la importancia de lavar la muestra previamente a la pirólisis, pues la superficie específica aumenta en más de diez veces. Sin embargo, pese a obtener una superficie cercana a $400 \text{ m}^2/\text{g}$, ésta queda lejos de valores entre 500 y $1500 \text{ m}^2/\text{g}$ que presentan la inmensa mayoría de los carbones activados (Lenntech, 2020). Por el contrario, el tamaño de poro no se ve influenciado de manera significativa por el lavado porque lo que provocó unos resultados de superficies específicas muy bajas, fue la presencia de residuos de hidróxido de potasio, el cual, debido a su naturaleza no porosa, taponaba los poros del carbón activo; impidiendo así que el análisis BET los contabilizara.

De las ratios de impregnación estudiados, el 1:1 es el que mejores resultados da. Ello puede deberse a que una cantidad excesiva de KOH frente a la cantidad de biomasa hace que ésta quede prácticamente “destruida” debido a la agresividad de este compuesto. Para estudios posteriores se podría profundizar más en las ratios de impregnación y estudiar las propiedades que se obtienen con ratios como 0.75:1 o 0.5:1.

Del mismo modo, para estudios posteriores, sería interesante probar la capacidad de adsorción del carbón activo fabricado con otro tipo de contaminantes y con gases, en lugar de líquidos; para los cuales ya se ha demostrado que sus aptitudes son buenas.

La importancia de lavar las muestras también queda reflejada en el análisis elemental; en muchas de las muestras analizadas, la presencia excesiva de KOH impide su correcta caracterización con este equipo. Esto no ocurre en el caso de las muestras lavadas, que presentan una composición acorde con lo que se podría esperar en un carbón activado.

Una vez obtenidas y analizadas todas las propiedades y características de este carbón activo, podría resultar interesante el compararlas con las de algún otro carbón activado del mercado y, de este modo, poder hacerlo competitivo. Para ello se ha de tener en cuenta que es un producto obtenido a base de residuos y que sus propiedades pueden no ser tan buenas como otras alternativas disponibles; sin embargo, gracias al origen de la materia prima, se puede vender a un precio muy competitivo que lo haga atractivo al consumidor pese a situarse un escalón por debajo en cuanto a calidad.

Con el fin de implantar un sistema de revalorización de residuos de cáscaras de argán, se podría realizar un estudio económico de la actividad; en el que se valorase la viabilidad económica y la rentabilidad. Para ello se deberían incluir en el estudio, además del factor económico, otros factores como el medioambiente, la sociedad o el acceso de fuentes de energía.

7. ANEXOS

ANEXO 1: Composición de distintos carbones activos a base de residuos agrícolas.

| Residuos agrícolas | Humedad (% peso) | Cenizas (% peso) | Compuestos volátiles (% peso) | C (% peso) | H (% peso) | O (% peso) | N (% peso) | S (% peso) | Poder calorífico (kcal/kg) |
|----------------------|------------------|------------------|-------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|----------------------------|
| Poda de olivo | 7.1 | 4.75 | - | 49.9 | 6 | 43.4 | 0.7 | - | 4500 |
| Tallos de algodón | 6 | 13.3 | - | 41.23 | 5.03 | 34 | 2.63 | - | 3772 |
| Paja de trigo duro | 40 | - | - | - | - | - | - | - | 4278 |
| Tallos de maíz | 0 | 6.4 | - | 45.53 | 6.15 | 41.11 | 1.8 | 0.08 | 4011 |
| Restos de viña | 40 | 3.8 | - | 47.6 | 5.6 | 41.1 | 1.8 | 0.08 | 4011 |
| Mazorca de maíz | 7.1 | 5.34 | - | 46.3 | 5.6 | 42.19 | 0.57 | 0 | 4300 |
| Caña de azúcar | 75 | 4.8 | - | 44.5 | 5.9 | 42.8 | 1.84 | 0.13 | 4230 |
| Paja de cebada | 15 | 4.9 | - | 46.8 | 5.53 | 41.9 | 0.41 | 0.06 | 4489 |
| Paja de arroz | 25 | 13.4 | 69.3 | 41.8 | 4.63 | 36.6 | 0.7 | 0.08 | 2900 |
| Poda de melocotonero | 40 | 1 | 79.1 | 53 | 5.9 | 39.1 | 0.32 | 0.05 | 4500 |
| Poda de almendro | 40 | - | - | - | - | - | - | - | 4398 |
| Paja de avena | 15 | 4.9 | - | 46 | 5.91 | 43.5 | 1.13 | 0.015 | 4321 |
| Cáscara de pipa | 40 | 3 | - | 52.9 | 6.58 | 35.9 | 1.38 | 0.15 | 4971 |
| Poda de cerezo | 40 | 1 | 84.2 | - | - | - | - | - | 5198 |
| Poda de albartero | 40 | 0.2 | 80.4 | 51.4 | 6.29 | 41.2 | 0.8 | 0.1 | 4971 |

ANEXO 2: El argán.

EL ÁRBOL Y SU FRUTO

El árbol de argán (*Argania Spinosa*) es un árbol autóctono que crece de forma silvestre en el suroeste de Marruecos, perteneciente a la familia de las Sapotaceae, que incluye alrededor de 600 especies y 40 géneros, siendo ésta la única especie del género *Argania*. (Demnati, 2017). Se trata de una especie de árbol muy longeva (puede llegar a vivir 200 años) perfectamente adaptada al medio en el que vive, donde el agua es escasa y las temperaturas elevadas; se caracteriza por las espinas que cubren sus ramas.

El argán se extiende a lo largo de la costa atlántica, desde el norte de Essaouira hasta Guelmim, cubriendo aproximadamente 830.000 hectáreas de terreno.



Imagen 25: Área geográfica del argán. (Faouzi, 2015)

Una curiosidad que tiene este árbol, es la presencia de cabras sobre sus ramas. Estas cabras comen sus frutos y escupen el hueso; lo que sirve al argán para reproducirse al esparcirse sus semillas. Hoy en día esta imagen es un mero atractivo turístico, por lo que se pueden ver cabras en alguna *Argania* aislada, pero no en campos de este árbol.



Imagen 26: Árbol del argán (*Argania*). (Urrejola, 2017)

El fruto del argán se denomina en idioma berebere, *affiache*, se asemeja a una aceituna, pero más grande. Se trata de un fruto carnoso que contiene en su interior un hueso muy duro (*akka*), el cual sirve de materia prima para este proyecto y el cual alberga en su interior una o varias almendras (*tiznine*). Las semillas o almendras se utilizan para fabricar aceite. Este aceite tiene dos usos principalmente: gastronómico y estético. Para poder sacar el aceite contenido en la semilla, se debe romper primero el hueso o cáscara. El contenido en aceite de la semilla es muy elevado, pues se trata de una almendra oleaginosa. Una vez sacado el aceite de las semillas, también se puede aprovechar la pulpa, rica del mismo modo en aceite. Generalmente se obtiene un aceite de mayor pureza que el proveniente de la pulpa; es por ello que se tiende a destinar el aceite de la pulpa a la gastronomía y el proveniente de las semillas a cosmética.

El árbol del argán comienza a dar frutos a los 5/6 años de edad.



Imagen 27: Fruto del argán. (Hermy, 2016)

COMERCIO

El aceite de argán es uno de los aceites más caros del mundo, pudiendo alcanzar un precio 200 euros por litro en productos de cosmética, donde grandes marcas internacionales lo utilizan para la fabricación de cremas, teniendo algunas de ellas líneas enteras basadas en este producto, como es el caso de la francesa *Kérastase*; ello no quita que se haya utilizado el aceite de argán desde hace siglos con fines cosméticos. Las mujeres bereberes siempre lo han utilizado para la piel y el cabello, añadiéndolo como ingrediente principal en exfoliantes, cremas y jabones; simplemente se desconocían sus propiedades fuera de la cultura bereber hasta hace unos años. Curiosamente el uso principal que se le ha dado tradicionalmente al árbol es para leña.

Las cooperativas de aceite de argán han ido apareciendo con los años con la ayuda de algunas agencias de desarrollo europeas y más tarde, el gobierno de Marruecos creó la “Iniciativa Nacional para el desarrollo humano”. Todos estos esfuerzos desembocaron en la declaración de los bosques de argán como reserva de la biosfera por parte de la UNESCO en 1998 sobre una superficie de 25.687 km², con el fin de preservar los recursos biológicos y valores culturales, además de mantener el equilibrio de los ecosistemas y el desarrollo local.

Hoy en día, alrededor del 50% de la población del suroeste de Marruecos basa su economía en el argán, de un modo u otro. Según fuentes oficiales, Marruecos exportó 100 litros de argán en 1996, hoy en día, esa cifra supera los 1.200.000 litros. Así como la demanda y producción se disparan, también lo hacen los precios; mientras que en los años noventa, el precio rondaba los 3 euros/litro, hoy en día ronda los 25. Cabe mencionar la gran discrepancia de precios existente entre la materia prima y el producto final que, en ocasiones es aceite meramente más refinado, pudiendo éste multiplicarse en diez su precio. Y es que, en el creciente mercado del aceite de argán, hay un creciente número de intermediarios con crecientes intereses. (Montero, 2017)

IMPORTANCIA

La importancia de este árbol dentro del territorio marroquí es muy grande, pues como ya se ha mencionado, miles de personas dependen del cultivo del argán en alguna de sus formas.

En el cultivo del argán, también participan las mujeres, cuyo papel tradicional es la fabricación artesana del aceite de argán. Actualmente, existen alrededor de 400 cooperativas de mujeres que se dedican a la fabricación de aceite de argán, dando trabajo y poniendo sobre la mesa a más de 4000 mujeres. (Ouadi, 2018). Esto añade un valor a este árbol, que facilita el camino al género femenino en una sociedad donde, tradicionalmente los hombres han liderado todo tipo de actividad económica y social, permitiendo a las mujeres ganar un salario digno y no tener que depender en muchos casos de los hombres.

Otro aspecto a tener muy en cuenta a la hora de utilizar la cáscara de argán como materia prima son los precios; los cuales pueden llegar a rondar los 300\$/litro en el mercado internacional del aceite de argán, mientras que el precio dentro de Marruecos se sitúa sobre los 40\$/litro. Y es que, en un mercado donde los intermediarios se benefician claramente de la exclusividad del producto, es importante dar a las bases de tal producto, en este caso los agricultores de argán, alternativas de mercado donde puedan encontrar alguna otra fuente de ingresos. (Ouadi, 2018)



Imagen 28: Mujeres marroquíes extrayendo almendra de argán. (Ouadi, 2018)

La desaparición de este árbol supondría un grave impacto tanto ecológico como económico; es por ello que el gobierno de Marruecos se ha comprometido a reforestar 200.000 hectáreas para 2025 con el denominado “*Plan Maroc Vert*”. (Montero, 2017)

A nivel económico, cada parte del árbol supone una fuente de ingresos para el usuario. A nivel ecológico, sus raíces profundas actúan como una excelente barrera contra la desertificación, pues sujetan la tierra y la mantienen compacta. Además, al encontrarse en una zona muy árida, bajo su sombra viven fauna y flora que forman y completan el ecosistema del suroeste de Marruecos.

ANEXO 3: Imágenes de equipos para la pirolisis



Imagen 31: Caudalímetro



Imagen 30: Display del caudalímetro



Imagen 29: Tomas de gas



Imagen 33: Horno



Imagen 34: Reactor



Imagen 32: Junta del reactor de grafito



Imagen 35: Estufa

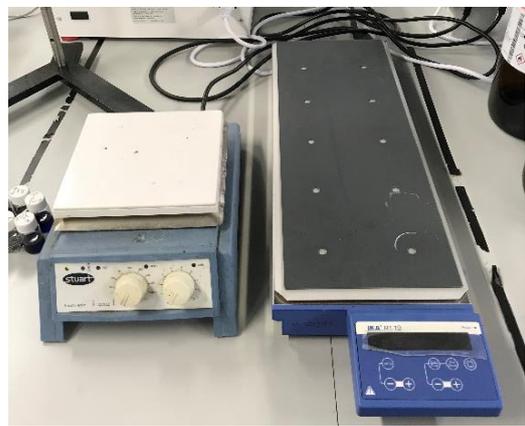


Imagen 36: Base magnética para mezclar



Imagen 38: Cesta para colocar la biomasa



Imagen 37: Fuente eléctrica



Imagen 40: Aislante de fibra de vidrio



Imagen 39: Aislante de fibra de vidrio

ANEXO 4: Diseño de los experimentos

La técnica de diseño de experimentos permite discernir cuantitativamente el efecto que producen de una serie de variables en los resultados experimentales, así como las posibles interacciones entre estas variables y el error experimental. Aplicar esta técnica estadística permite, con el mínimo número de experimentos posible, investigar la influencia de estos factores.

El programa seleccionado para ello es “*Design Expert*”. Una vez dentro del programa, se ha escogido un diseño factorial simple con tres puntos intermedios; en estos puntos se cogen los valores medios de todas las variables en consideración. Los puntos intermedios se toman como referencias, de ahí el que se repitan varias veces, para reducir el error cometido.

Tras haber seleccionado el diseño que se va a utilizar, se marcan el número de variables que el programa va a tener en cuenta (tres en este caso) y el número de combinaciones que se desean realizar (ocho para este estudio).

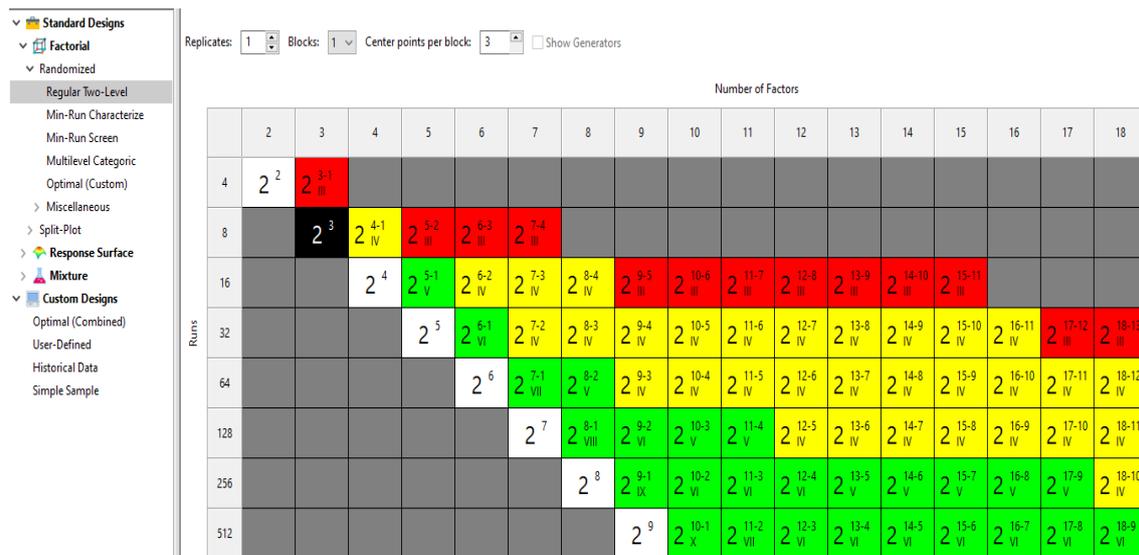


Imagen 41: Primera pantalla del diseño de experimento en “*Design Expert*”

La siguiente pantalla que aparece es una tabla en la que se han de introducir los nombres de las variables, sus unidades, el tipo de variable y sus valores máximos y mínimos.

Regular Two-Level Factorial Design

Factors: 3 Horizontal
 Vertical

| | Name | Units | Type | Low | High |
|-------------|--------------|-------|---------|-----|------|
| A [Numeric] | Impreg_ratio | g/g | Numeric | 1 | 5 |
| B [Numeric] | Tiempo | h | Numeric | 0.5 | 2 |
| C [Numeric] | Temperatura | °C | Numeric | 700 | 900 |

Imagen 42: Segunda pantalla del diseño de experimentos en "Design Expert"

Tras ello, el programa pide que se especifiquen los valores mínimos de iteración; es decir, aquellos considerados como válidos para los incrementos de las diferentes variables. Se dejará que el programa decida automáticamente.

Regular Two-Level Factorial Design

Optional Power Wizard: For each response, you may enter the minimum change the design should detect as statistically significant and the estimated standard deviation (generally obtained from historical data). The ratio will then be calculated in the Delta/Sigma field. Press **Next** to see the calculated power for each response.

Responses: (1 to 999) Horizontal Vertical Edit response types

| | Name | Units | Diff. to detect Delta("Signal") | Est. Std. Dev. Sigma("Noise") | Delta/Sigma (Signal/Noise Ratio) |
|--|------|-------|------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| | R1 | | 2 | 1 | 2 |

Imagen 43: Tercera pantalla del diseño de experimentos

Al clicar en finalizar, el programa ya crea la tabla mostrada en el apartado de experimentos, con las diferentes combinaciones para los experimentos a realizar.

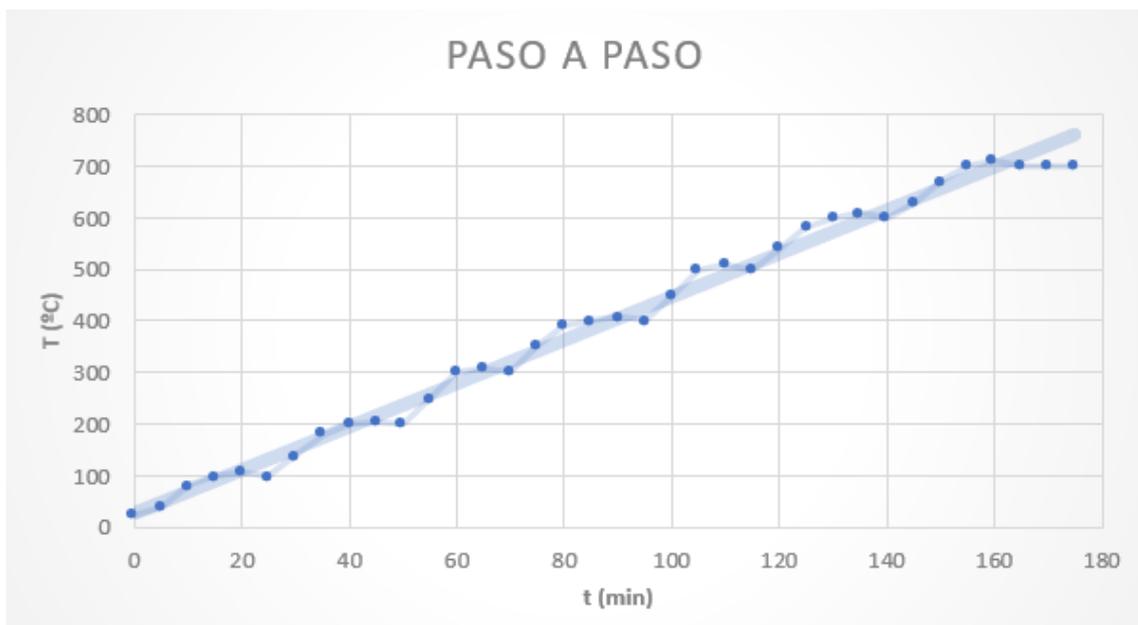
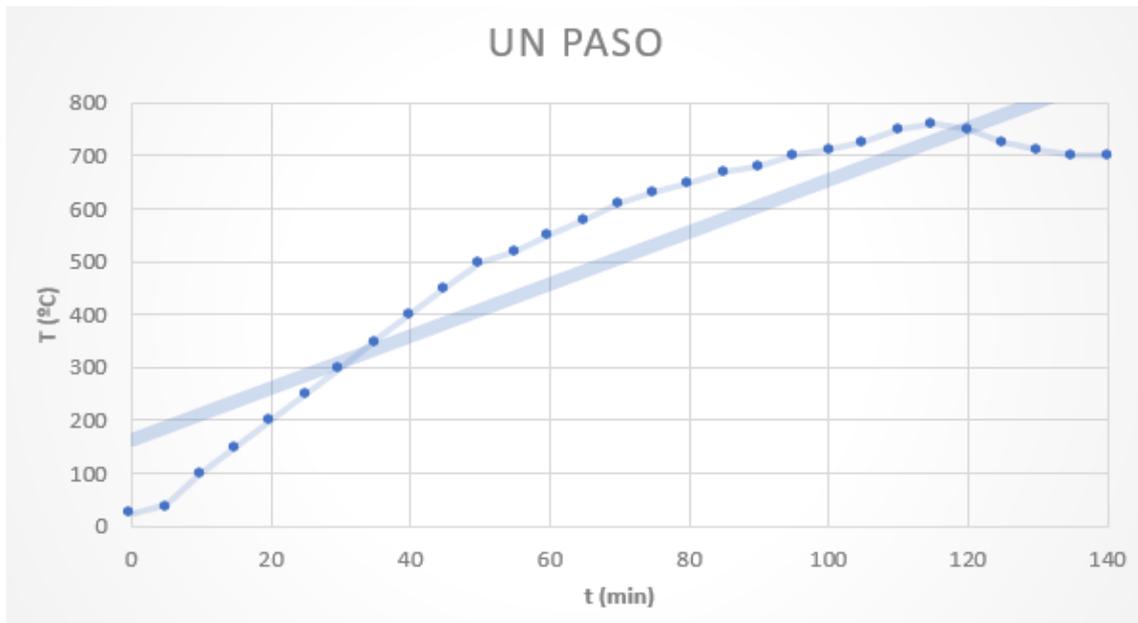
ANEXO 5: Molino de martillos para triturar las cáscaras de argán.

El molino utilizado es de martillos o impacto, modelo IKA MF 10.2. Se precisa de un molino potente debido a la gran dureza de las cáscaras de argán; en este caso son 500W.



Imagen 44: Molino de martillos para la molienda de biomasa. (IKA, 2020)

ANEXO 6: Comparación del comportamiento del calentamiento del horno eléctrico.



Al comparar ambas gráficas, puede verse que fijar el incremento de temperatura paso a paso hace que la fuente de energía se comporte de un modo más lineal. Este comportamiento es debido a que estos pequeños “saltos” de temperatura conllevan un menor incremento de potencial; y con él, un menor error proporcional.

El menor error se ve reflejado en que, si por ejemplo se fija la temperatura de 100 grados en 100 grados, la fuente puede pasarse 5-7 grados por encima del valor prefijado. Además de esto, es más sencillo controlar la potencia que utiliza el aparato.

Por contrapartida, si se establece desde un principio la temperatura de trabajo, la diferencia de potencial que se le exige a la fuente de alimentación es elevada, y con ella,

el error que genera; observándose, en la gráfica adjunta, una diferencia de temperatura de hasta 50 grados con respecto a los 700°C a los que se desea trabajar.

Es importante tomar en consideración este tipo de errores de instalación porque se requiere la mayor precisión posible, pues una diferencia de temperatura por encima o debajo de 40-50°C con respecto a la temperatura de trabajo puede alterar las propiedades del producto obtenido e invalidar la muestra.

ANEXO 7: Adsorción BET, desarrollo.

Este método de caracterización debe su nombre a Stephen **Brunauer**, Paul Hugh **Emmet** y Edward **Teller**. Las tres iniciales de sus apellidos forman el nombre de este método.

El método BET se utiliza para medir el área superficial del carbón activado, así como el tamaño y distribución de poros del mismo. Los resultados se obtienen mediante adsorción de gas o adsorción de nitrógeno líquido. Se ha de mencionar que el análisis teórico BET difiere del análisis real, esto se debe a las consideraciones que el método toma. Estas consideraciones son (Stephen Brunauer, 1940):

- Las moléculas de gas se comportan idealmente
- Se forma una única capa sobre el adsorbato.
- Todos los huecos libres sobre la superficie son iguales
- No existe interacción adsorbato-adsorbato.
- Las moléculas del adsorbato se mantienen inmóviles.
- La superficie sobre la que se adhieren las moléculas se considera homogénea.
- No existen interacciones laterales entre moléculas.
- Se tiene en cuenta la absorción de calor.
- Todas las partes de la superficie tienen la misma energía de adsorción.
- La adsorción en el adsorbente ocurre en capas infinitas e iguales entre sí.

En el método ideal se considera que el gas usado se comporta como gas ideal, y por ello se comporta según la ecuación de los gases ideales: $P * V = n * R * T$. Se considera una situación inicial en la que la superficie del adsorbente está libre de cualquier molécula de gas. Al formarse la primera capa de adsorbato, ésta es homogénea y ocupa todos los huecos libres; las capas consecutivas se forman.

La realidad, sin embargo, es diferente. El adsorbente nunca está totalmente libre de moléculas de gas. Cuando se forma la primera capa de moléculas sobre el adsorbente, éstas se pueden amontonar, dejando poros libres y áreas con mayor acumulación de moléculas.

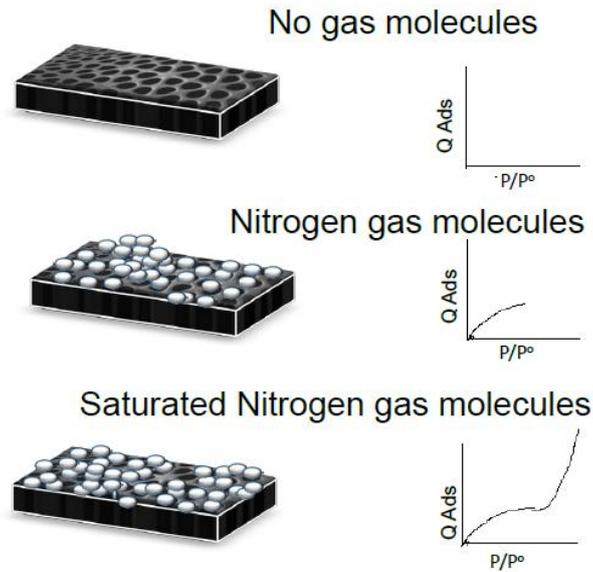


Imagen 45: Comportamiento real de las moléculas de gas sobre el adsorbente

Al contrario que en la Imagen 45 adjunta del comportamiento real del adsorbato, el comportamiento teórico del método BET considera el mecanismo de adsorción, como bien se ha explicado, de la manera mostrada en la Imagen 46.

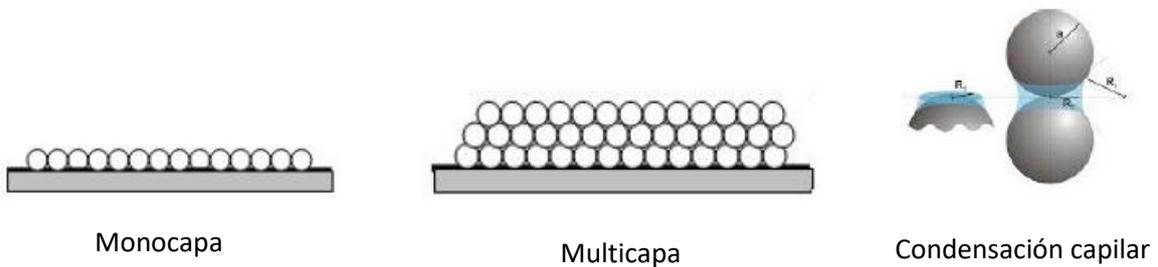


Imagen 46: Consideraciones técnicas del modelo BET

Se rige por la siguiente ecuación.

$$\frac{1}{W \left(\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right)} = \frac{1}{Wm * C} + \frac{C - 1}{Wm * C} * \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Donde W = peso del gas adsorbido; P/Po = presión relativa; Wm = peso de adsorbato como monocapa; C = constante BET

La constante C indica el error relativo entre los diferentes puntos de la gráfica BET, conforme esta constante aumenta, el error relativo disminuye de manera exponencial tal y como muestra la Tabla 10 experimental.

Tabla 10: Error relativo cometido en el cálculo de la adsorción BET según constante C

| Valor de C | Error relativo |
|------------|----------------|
| 1 | 0.70 |
| 10 | 0.19 |
| 50 | 0.04 |
| 100 | 0.02 |
| 1000 | 0.0002 |
| Infinito | 0 |

La ecuación del método BET requiere una representación gráfica de la parte izquierda de la ecuación; $1/[W(P/P_0)-1]$ frente P/P_0 . Esta gráfica es lineal. (Leddy, 2012)

Para hallar los diferentes términos de la ecuación que dibujará la gráfica es necesario resolver las variables:

$$\text{Pendiente} \rightarrow s = \frac{C-1}{Wm \cdot C} \qquad \text{Grado de intercepción} \rightarrow i = \frac{1}{Wm \cdot C}$$

$$\text{Peso de la monocapa} \rightarrow Wm = \frac{1}{s+i}$$

$$\text{Área superficial total} \rightarrow St = \frac{Wm \cdot N \cdot Acs}{M}$$

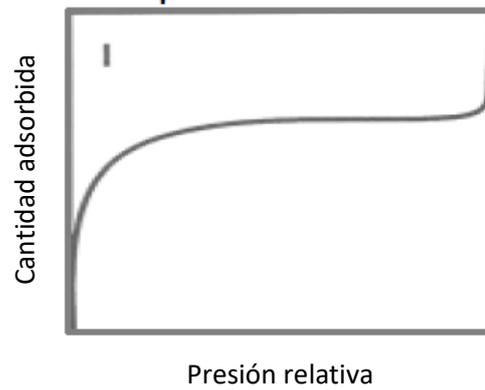
Donde N = número de Avogadro; M = peso molecular del adsorbato; Acs = área de sección de las moléculas del adsorbato.

Para analizar los resultados, se ha de tomar una muestra de unos 100-200 miligramos y se purifica mediante de desgasificación; ello se logra variando la temperatura durante un cierto tiempo en condiciones de vacío.

Los resultados del análisis se representan de manera gráfica y tabular. En la primera, se dibuja una gráfica denominada isoterma de adsorción, que recoge la cantidad adsorbida en función de la presión específica; siempre a una temperatura constante. Estas gráficas también pueden conseguirse en un sentido contrario y, en consecuencia, se denominan isotermas de desorción. Miden la cantidad de desorción en función de la presión relativa. Normalmente se representan ambas gráficas (adsorción y desorción) sobrepuestas y, en teoría, las dos líneas coinciden; sin embargo, no siempre es así. (Katsumi Kaneko, 2015)

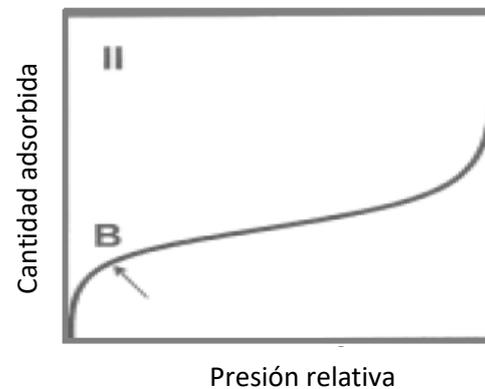
Tipo I

Los poros son normalmente microporos con la superficie de actuación en el interior de los mismos casi en su totalidad, lo que hace que cuando éstos se llenan, dejen muy poca superficie exterior para más cantidad de adsorbato (Leddy, 2012). Esta propiedad se ve reflejada en el límite de cantidad adsorbida conforme se incrementa la presión relativa (P/P_0).



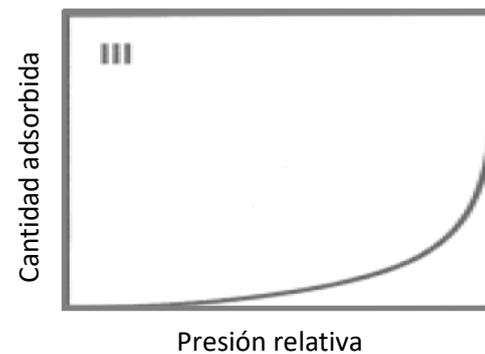
Tipo II

Suele darse en adsorbentes en polvo no porosos o con poros mayores que los microporos ($>2\text{nm}$) (Leddy, 2012). El punto de inflexión aparece casi cuando la primera capa de adsorción está completa. Este punto se marca con la letra B.



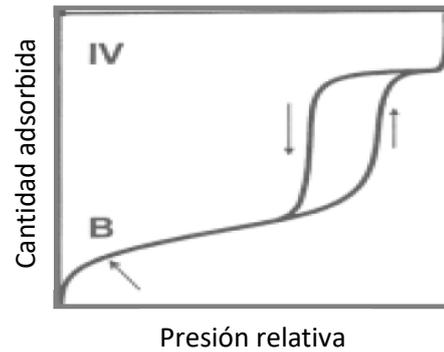
Tipo III

Este tipo de isothermas de adsorción se caracterizan por sus calores de adsorción, los cuales son menores que el calor de licuación del adsorbato. Se observa que la cantidad adsorbida aumenta de forma exponencial conforme lo hace la presión relativa; el grado de adsorción es también mayor cuando el adsorbato interactúa con la capa ya adsorbida en lugar de con la superficie directamente (Leddy, 2012). No es una isoterma común.



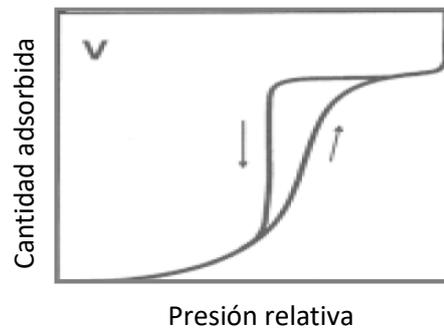
Tipo IV

Ocurre en poros de un tamaño entre 1.5 y 100 nm. A presiones más elevadas la curva muestra una mayor cantidad de adsorbato tomada, a medida que los poros se van llenando. El punto de inflexión aparece cercano al llenado de la primera capa. Se observa que presenta un ciclo de histéresis y un límite de adsorción a una determinada presión relativa (Leddy, 2012). El ciclo de histéresis es un ejemplo claro de caminos diferentes de adsorción-desorción; donde el camino ascendente representa la adsorción y el descendiente la desorción.



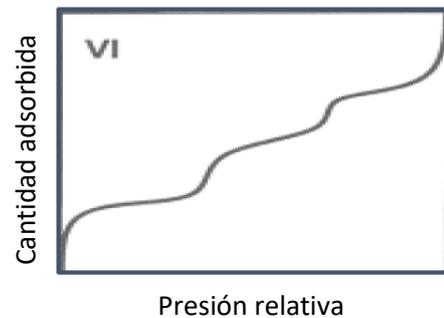
Tipo V

Se da cuando existe un potencial pequeño de interacción adsorbato-adsorbente, es similar al tipo III; y al igual que ésta, no es común. La isoterma tipo V está asociada a adsorbentes con poros de entre 1.5 y 100nm (Leddy, 2012). Se puede observar que presenta ciclo de histéresis.



Tipo VI

En esta isoterma, la forma de los picos depende del sistema y de la temperatura. Se produce una adsorción capa a capa sobre una superficie uniforme no porosa (Stephen Bruanuer, 1940).



Las gráficas I, II, IV y VI tienen un comportamiento similar: la primera parte de la línea antes del punto de inflexión corresponde a una muy baja presión relativa, en esta primera parte de la gráfica se llenan los microporos. Conforme se llena la primera capa superficial del adsorbente, se crea el punto de inflexión. Debido a este punto de inflexión, se tiene que volver a incrementar la presión relativa para que el adsorbente siga adsorbiendo y se comiencen a crear las capas consecutivas de adsorbato.

Por último, a alta presión, se produce la condensación de capilares. Esto es, las moléculas de adsorbato se juntan más y más y así dejan espacio a todavía más capas de adsorbato.

En el segundo se crean tablas sencillas en las que se indican el tipo o composición de la muestra, el área superficial y el tamaño de poro; tal y como se adjunta en la Tabla 11.

Tabla 11: Ejemplo de resultados tabulares análisis BET

| Muestra | Área superficial (m ² /g) | Tamaño de poro (nm) |
|--|--------------------------------------|---------------------|
| SiO ₂ | 25.7 | 100 |
| SiO ₂ /Al ₂ O ₃ | 215.5 | 11 |

Comúnmente se muestran ambos tipos de soluciones juntas para un mayor aporte de información.

Equipos utilizados en el proyecto

Aquí se describe el funcionamiento y procedimiento de análisis del “Austosorb IQ3, de Quantachrome Instruments”.

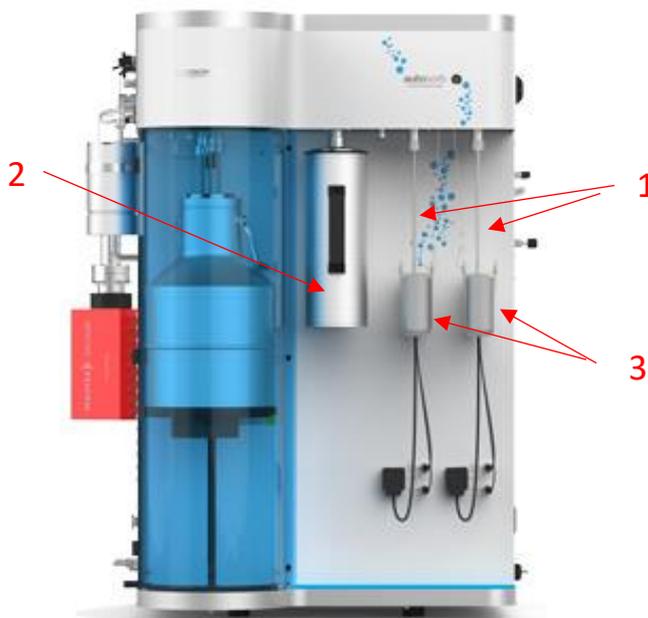


Imagen 47: Autosorb IQ 3 (Quantachrome Instruments, s.f.)

Como bien se ha comentado con anterioridad, las muestras, que en este caso son 150 mg (situadas en los bulbos; 1), se gasifican, en este caso, utilizando nitrógeno líquido, previamente depositado en el depósito (2). Las chaquetas (3), se usan para cubrir los bulbos y evitar grandes pérdidas de temperatura; pues se está trabajando a temperaturas muy bajas.



Imagen 48: Vista general de Autosorb IQ3 de Quantachrome Instruments. (Quantachrome Instruments, s.f.)

ANEXO 8: Ampliación proceso de caracterización de adsorción

Como bien se ha comentado, para esta caracterización se prepara una disolución de azul de metileno, que actúa como contaminante a ser adsorbido.

La concentración con la que se trabaja es de 125 mg/l. Entonces se preparan tantos recipientes como muestras se tengan, todos con la misma cantidad de disolución y se pone en todos ellos la misma cantidad de carbón activo; cada uno de ellos con un número de muestra.

Para este caso se han llenado matraces con 50 ml de disolución y 250 mg de muestra de carbón activo. Los matraces se colocan en un agitador durante 3, 6 y por último 24 horas; intervalos tras los que se saca una pequeña parte de la disolución para comprobar que porcentaje de colorante (azul de metileno) ha adsorbido el carbón activado.



Imagen 49: Proceso de adsorción de la disolución con todas las muestras

El segundo paso es analizar el grado de oscuridad de la disolución con respecto a la transparencia que tiene el disolvente (agua). Para ello, se precisa filtrar primero las disoluciones con el fin de eliminar cualquier tipo de impureza o resto de carbón que pueda enturbiar la disolución.

Una vez filtradas las muestras de disolución, se introducen una por una en un espectrofotómetro. Este aparato lanza un rayo UV a la muestra y analiza la cantidad de radiación UV que atraviesa la muestra; de ahí da un número el cual, comparado con el nivel cero de adsorbancia establecido (agua en este caso), será más próximo a cero cuanto más limpia esté la disolución introducida. Cabe destacar que la longitud de onda varía en función del tipo de disolución que se quiera analizar. Para la disolución de azul de metileno se ha de fijar una longitud de onda emitida por el espectrofotómetro de 665 nm. El espectrofotómetro utilizado es un “*Shimadzu UV mini-1240*”.



Imagen 50: Espectrofotómetro Shimadzu UV mini-1240 (Shimadzu, s.f.)

En la recta de calibración se usan los datos más bajos de la Tabla 12 porque son los que presentan un comportamiento lineal y, debido a esto, es posible aproximarlos a una recta. Si se tratan los puntos superiores de concentraciones, la disolución presenta un comportamiento exponencial que imposibilita la creación de la recta de calibración además de tener valores inútiles, pues son valores que se quedan fuera del rango de medición de los equipos.

Para conseguir la recta de calibración de la disolución, se parte de una concentración de 500 mg/l y se va diluyendo a la mitad hasta tener una concentración por debajo de 1. Se mide la capacidad de adsorción de cada una de ellas.

Tabla 12: Adsorbancia de la disolución de azul de metileno sin contacto con ninguna sustancia

| ADSORBENCIA Y CONCENTRACIONES AZUL DE METILENO | |
|--|-------------|
| concentración (mg/l) | adsorbencia |
| 500 | 2,754 |
| 250 | 2,699 |
| 125 | 2,652 |
| 62,5 | 2,608 |
| 31,25 | 2,55 |
| 15,625 | 2,362 |
| 7,8125 | 1,573 |
| 3,90625 | 0,83 |
| 1,953125 | 0,426 |
| 0,9765625 | 0,225 |

Para crear la recta de calibración se cogen los datos a partir de concentración 15,625 mg/l y adsorción 2,362 hasta el punto más bajo de la tabla. Al graficar los datos e incluir la recta de tendencia, se obtiene la herramienta la cual puede ser utilizada para el cálculo de concentraciones.

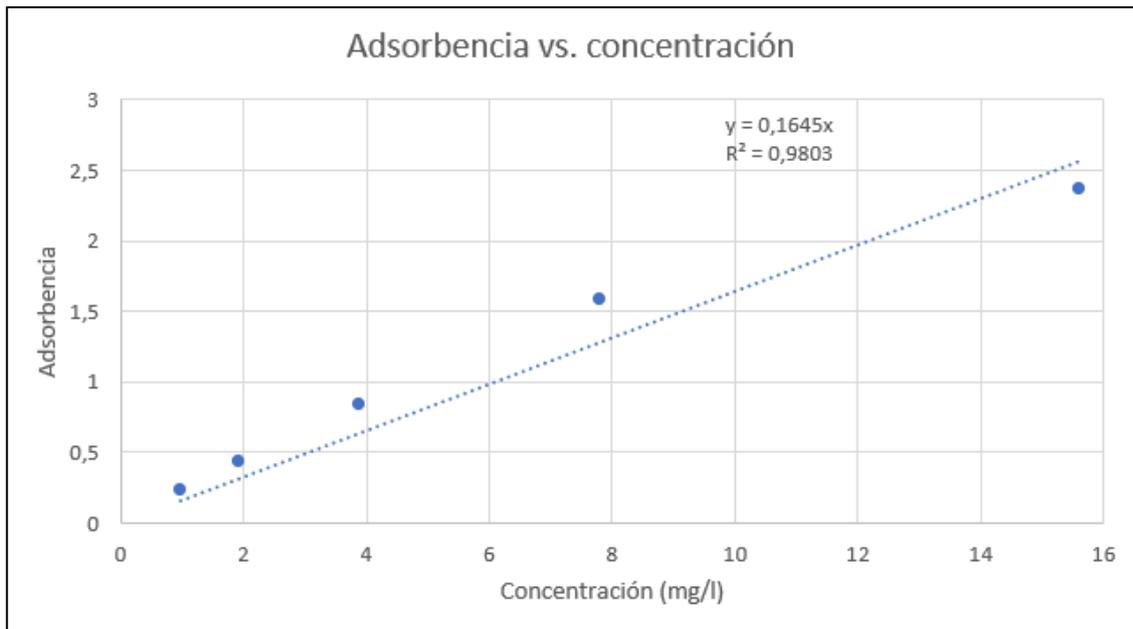


Imagen 51: Recta de calibración de la disolución de azul de metileno

El cálculo que se hace con esta recta es sustituir la adsorción obtenida en $y = 0,1645 \cdot x$ y de ahí se obtiene la concentración.

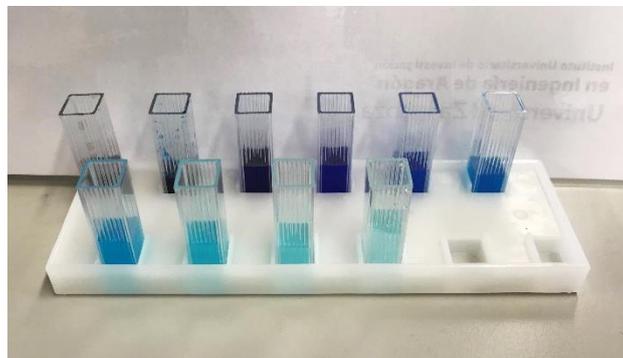


Imagen 52: Aspecto de la disolución según la concentración

ANEXO 9: Detalles del análisis elemental y contenido en cenizas.

El análisis elemental para este proyecto se ha llevado a cabo en el laboratorio de instrumentación del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón.

El instrumento que utilizado es un LECO CHN 628 como el mostrado en la Imagen 53.



Imagen 53: LECO CHN 628. (LECO, 2019)

Lo que hace este instrumento es quemar las muestras a muy elevada temperatura (900°C) en una atmósfera rica en oxígeno para garantizar una combustión completa. Estas muestras se introducen en pequeñas bolitas de papel de estaño en los orificios del plato numerado. Es entonces cuando la máquina analiza la composición de la materia introducida, dando en el monitor tanto la cantidad como el porcentaje de carbono, hidrógeno y oxígeno.

La metodología que se sigue para la determinación del porcentaje de cenizas de cada carbón es: se colocan 800 miligramos de muestra en un crisol cerámico el cual se introduce en una mufla a 550°C durante tres horas. Tras este tiempo, quedan únicamente en el crisol los compuestos no volatilizables, que son, las cenizas.

Es necesario mencionar, que la mufla no tiene un comportamiento lineal en su calentamiento, sino que sigue algo parecido al esquema adjunto, por lo que el tiempo que el producto está dentro son aproximadamente seis horas más el correspondiente enfriamiento de la mufla para poder sacar los crisoles sin problema.

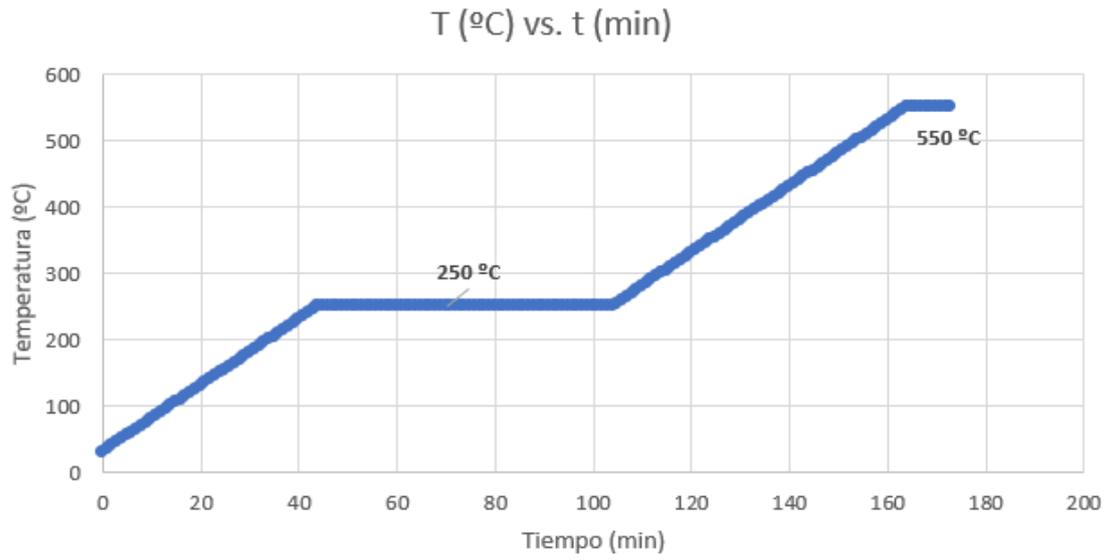


Imagen 54: Gráfica del calentamiento de la mufla

ANEXO 10: Explicación y ampliación de la caracterización FTIR.

El análisis se efectúa mediante un equipo compuesto de un espectrómetro de infrarrojos “Cary 630 FTIR” de Agilent Technologies; éste está conectado a un software llamado “Microlab” que toma los datos y los guarda.



Imagen 55: Espectrómetro Cary 630 FTIR. (Virtual expo group, 2020)

Lo que hace el espectrómetro es lanzar una radiación infrarroja a la muestra; entonces, parte de esa radiación es absorbida por la muestra y parte la atraviesa. La parte de radiación que, o bien atraviesa la muestra o bien rebota en la misma, va creando una señal que puede considerarse como una “huella dactilar” de la muestra. Lo interesante de esta señal generada, es que diferentes tipos de enlace dentro del producto crean diferentes tipos de señales; por lo que se puede conocer qué elementos y sus enlaces en el producto analizado. Existen diversas tablas y esquemas que hacen de guía para identificar los enlaces mediante sus picos y longitudes.

Para lograr una penetración mayor dentro de la estructura interna del producto, el espectrómetro varía la longitud de onda infrarroja que emite. De este modo entonces, el método es capaz de mostrar señales de más tipos de enlaces; ya que no todos tienen el mismo comportamiento ante las mismas ondas.

El tipo de enlace que se puede leer de las gráficas obtenidas tiene una longitud de onda y valor concretos; por lo tanto, dependiendo de cómo de alto y ancho sea el pico, se tratará de un enlace u otro.

Para tratar los datos proporcionados por el equipo es necesario descargarlos. Siempre se obtienen 1932 puntos, correspondiendo el primero de ellos a una longitud de onda de 3999.43349933624 y el último a 400.688817501068. Estos 1932 puntos aparecen desarrollados hacia abajo en el documento y son los valores del eje y a la hora de graficar. De hecho, graficar los datos es lo que se ha de hacer con el fin de representar la misma gráfica mostrada por el equipo.

REFERENCIAS

- Abdelhakim Elmouwahidi, Z. Z.-B. (2012). Activated carbon from KOH activation of argan (*Argania spinosa*) seed shells as supercapacitor electrodes. *Science Direct*, 185-190.
- Adeela Rehman, S.-J. P. (2019). Environmental remediation by microporous carbon: An efficient contender for CO₂ and methylene blue adsorption. *Journal of CO₂ Utilization*, 656-667.
- Alarcón, P. V. (2019). *Estudio del fraccionamiento de la lignocelulosa mediante procesos con disolventes y los estudios para el análisis y aprovechamiento de las fracciones* (1 ed.). Madrid: Universitas Complutensis.
- Antonio Calvo Fuentes, A. F. (1996). *La enciclopedia del medio ambiente urbano*. Cerro Alto.
- Balat, M. (2011). Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway. *Energy conversion and management*, 52(2), 858-875.
- CARBOTECNIA. (2020). www.carbotecnia.info. Recuperado el 20 de Abril de 2020, de <https://www.carbotecnia.info/aprendizaje/carbon-activado/que-es-el-carbon-activado/>
- Demnati, D. (Junio de 2017). *Universidad de Jaén*. Recuperado el Julio de 2020, de <http://ruja.ujaen.es/bitstream/10953/1008/1/Tesis%20Doctoral%20Dalila%20Demnati.pdf>
- F. Rodríguez-Reinoso, M. M.-S. (1992). Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation. En M. M.-S. F. Rodríguez-Reinoso, *Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation* (págs. 1111-1118). Alicante: Pergamon Press Ltd.
- F. Rodríguez-Reinoso, M. M.-S. (1995). The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparations of activated carbon. *ELSEVIER*, 15-23.
- Faouzi, H. (2015). The impact of market evolution of argan oil on Moroccan arganeraie. *Revista Geográfica de América Central*, 11(55), 199-222.
- García, J. (9 de Marzo de 2015). *Jorge García Química*. Obtenido de <http://jorgegarciaquimica.blogspot.com/2015/03/las-fuerzas-de-dispersion-de-london-un.html>
- Hermy. (2016). *Aceite de Argán & Cosmética marroquí*. Obtenido de comprar aceite de argán: <https://www.compraraiteargan.com/aceite-de-argan-donde-se-extrae/>
- IKA. (6 de Octubre de 2020). Obtenido de <https://www.ika.com/en/Products-Lab-Eq/MF-102-Impact-grinding-head-cpdt-2871000/>
- Instituto Nacional de Estadística. (2006). *Estadística sobre la generación de residuos en la agricultura 2003-2006*.
- Katsumi Kaneko, A. N.-R. (2015). *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution*. De Gruyter.
- LECO. (2019). *leco*. Obtenido de https://www.leco.com/images/Products/elemental/628/628-SERIES_209-218.pdf

- Leddy, N. (2012). Surface area and porosity. *CMA analytical workshop*, 3-26.
- Lenntech. (2020). *Lenntech*. Obtenido de <https://www.lenntech.es/adsorcion-carbon-activado.htm>
- Mohamed Rafatullah, O. S. (2010). Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents. *Science Direct*, 70-80.
- Montero, M. L. (5 de Julio de 2017). Aceite de argán, el oro marroquí. *El País*.
- O. Ioannidou, A. Z. (2006). Agricultural residues as precursors for activated carbon production. *ELSEVIER*(11), 1967-2001.
- Ósmosis inversa. (2019). *equipososmosisinversa.com*. Recuperado el 23 de Abril de 2020, de <https://equipososmosisinversa.com/carbon-activado/>
- Ouadi, I. E. (25 de Noviembre de 2018). *Inside Arabia*. Recuperado el 1 de Abril de 2020, de <https://insidearabia.com/argan-oil-outside-exploitation-imperiling-local-coops/>
- Quantachrome Instruments. (s.f.). *Quantachrome Instruments*. Obtenido de https://www.quantachrome.com/gassorption/autosorb_iq_mp.html
- Shimadzu. (s.f.). *Medical Expo*. Obtenido de <https://www.medicalexpo.es/prod/shimadzu-europa-analytical-instruments/product-77760-503542.html>
- Stephen Bruanuer, L. S. (1940). Theory of the Van der Waals adsorption os gases. *ACS Publications*, 62(7), 1723-1732.
- Swap, S. (2017). *Integrating research and education*. Recuperado el 14 de Agosto de 2020, de https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
- Urrejola, I. M. (16 de Junio de 2017). ¿Por qué los árboles de argán en Marruecos tienen cabras sobre sus ramas? *BBC News*.
- Vaibhav Dhyani, T. B. (2018). A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. *Elsevier*, 695-716.
- Virtual expo group. (2020). *medical expo*. Obtenido de <https://www.medicalexpo.es/prod/agilent-technologies/product-80230-540447.html>
- Zamora, A. (2020). *Scientific Psychic*. Obtenido de <https://www.scientificpsychic.com/fitness/carbohidratos2.html>

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría dar la gracias, en primer lugar, a Zainab, quien ha estado a mi lado de manera incombustible desde el inicio hasta el final del proyecto; como si fuese suyo.

En segundo lugar, a Olga y Javier, quienes me han ayudado con cualquier cosa que he necesitado tanto dentro como fuera del laboratorio para hacerme la vida más fácil.

Por último, quiero dar las gracias a mi madre, quien más que nadie ha estado cogiéndome de la mano a lo largo de este camino que ha sido mi carrera; apoyándome cuando nada me salía bien y animándome cuando nada estaba de mi lado, alegrándose de mis logros como si fuesen suyos y enseñándome a ser fuerte y no rendirme. Porque si quieres algo, tienes que intentarlo una y otra vez hasta que sale; sabiendo siempre ver lo bueno dentro de lo malo y lo malo dentro de lo bueno.