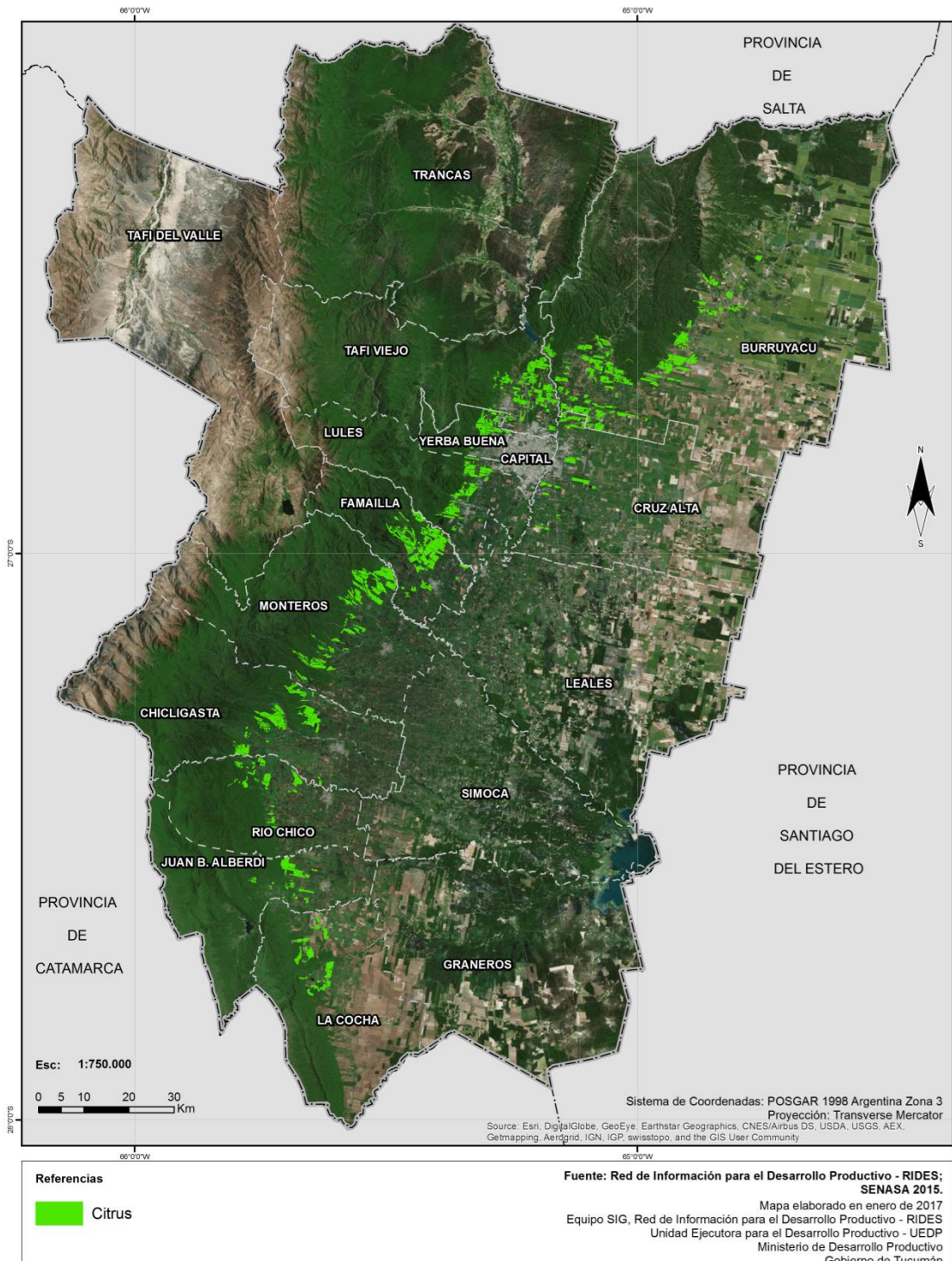


VALORIZACIÓN DE RESIDUOS CITRÍCOLAS POR OBTENCIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE SEMILLAS DE LIMÓN

Adriana P. Chaile^a, María E. Uboldi^a y María del M. Miranda^a

^aDepartamento de Ingeniería de Procesos y Gestión Industrial, FACET, Universidad Nacional de Tucumán, ARGENTINA

e-mail: achaile@herrera.unt.edu.ar



INTRODUCCIÓN

Tucumán es el polo productor de limón más importante del país, con 45.310 ha plantadas con cultivos de citrus de 2 años de edad, en 2022, que se distribuyen en la diagonal noreste-suroeste de la provincia. La fruta fresca de mayor calidad se destina como tal, al mercado externo, mientras que el resto se procesa para obtención de aceites esenciales, jugos y cáscara deshidratada. Esta última se exporta como materia prima para la extracción de pectina. Clientes más exigentes, requieren separar las semillas de las cáscaras, antes de deshidratar, por lo que se genera un residuo sólido de semillas de limón.

Atentos a la tendencia mundial referida al uso de residuos para la obtención de productos de valor agregado, alineado con los Objetivos de Desarrollo Sustentable, este trabajo tiene como objetivo evaluar la factibilidad de obtención de carbón activado a partir de semillas de limón. Éstas poseen una cubierta dura lignocelulósica, por lo que se pensó como posibles precursores para preparación de materiales adsorbentes, de amplio uso para eliminación de numerosos contaminantes ambientales.

MATERIALES Y MÉTODOS

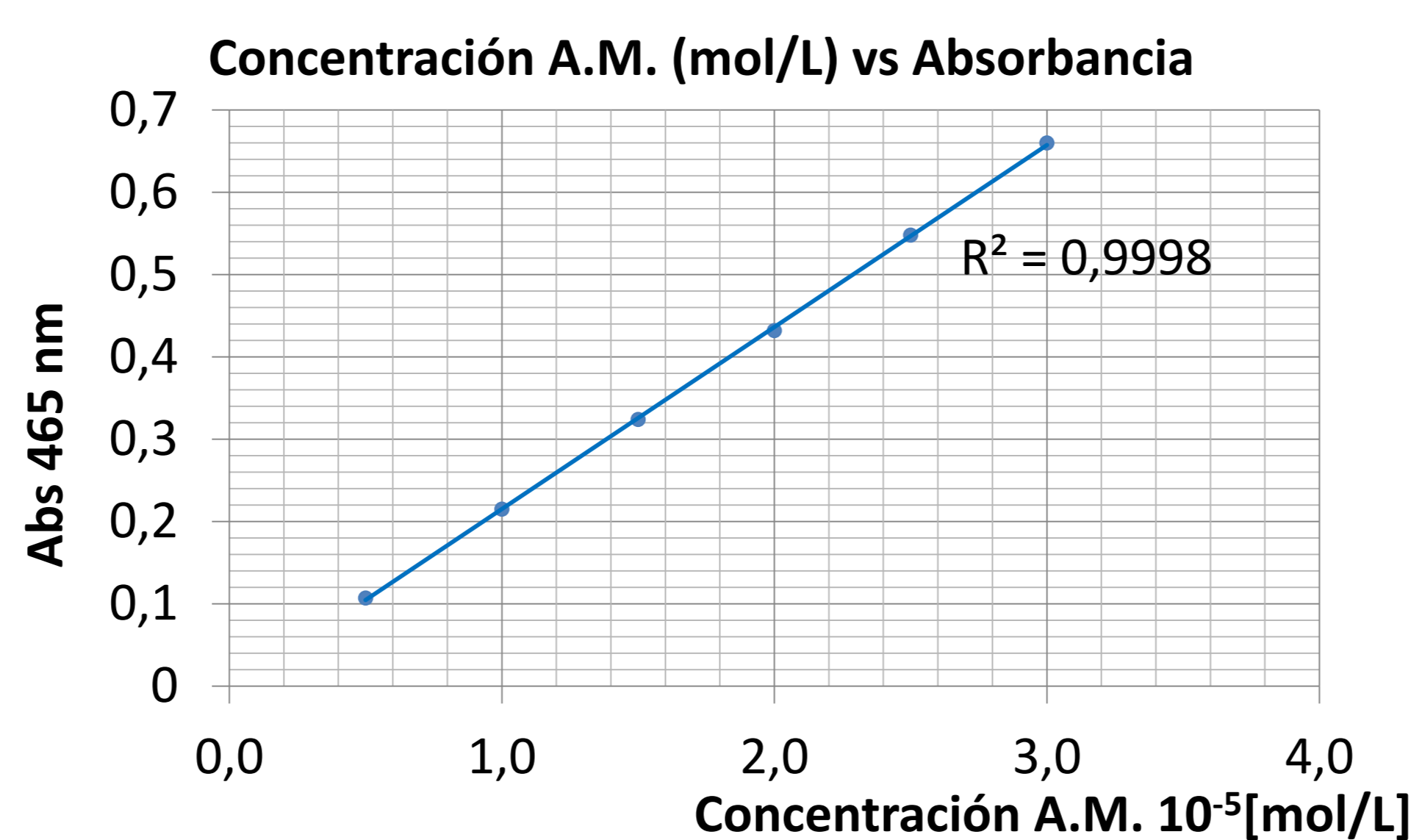
Las muestras de residuos de semillas se obtuvieron de una planta de procesamiento de limón ubicada en el centro sur de la provincia de Tucumán. Las semillas se separaron de restos de cáscaras y pulpa, mientras se lavan con agua, luego se secó en estufa a 110 °C, durante 2 horas.

Se pesaron porciones de 10 y 20 g de precursor para activación química y sin activación. La activación química se ensayó con impregnación con 150 mL de ácido fosfórico al 20 %, durante 24 horas, posteriormente se lavaron con agua destilada y con NaOH 0,1 N, hasta pH 7. Seguidamente se secaron en estufa, a 110 °C. La calcinación se llevó a cabo en mufla, a 700°C y 800 °C, en ausencia de oxígeno, durante 20 minutos, guardando la relación de 1 minuto por gramo de precursor, de acuerdo recomendaciones de la bibliografía.

Las propiedades como adsorbente se midieron por adsorción al Anaranjado de Metilo, método ADAMCA. Se calculó rendimiento y densidad aparente (ASTM 2854-2009). Se usó como referencia un carbón activado comercial, p.a. Merck.

Para medir la capacidad de adsorción se empleó una solución 3.10⁻⁵ M de Anaranjado de Metilo y lecturas de absorbancia a 465 nm.

CURVA DE CALIBRACIÓN



Procedimiento: 0,2 g de producto adsorbente, 10 mL de solución de colorante; se agitó durante 10 minutos a T ambiente; luego de filtrar al vacío se realizaron las lecturas de absorbancia y con la gráfica se leyó concentración de A.M.

Se usó un carbón activado comercial, marca Merck, como referencia. La masa adsorbida se expresó como mol AM adsorbido por g de adsorbente

$$Q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V}{m_{CA}}$$

Q= moles adsorbidos por gramo de CA
Ci= mol/L inicial de la sol de A.M.
Cf= concentración final de A.M. luego de la adsorción
V= volumen de solución de A.M.
m_{CA}= masa de carbón activado

	CONC. FINAL de A.M. [mol/L]	MASA DE C.A. [g]	Q [mol/g]	% de Adsorción n
M1	1,55. 10 ⁻⁰⁵	0,2001	7,24. 10 ⁻⁰⁷	52,8
M2	1,20. 10⁻⁰⁵	0,2000	8,98. 10⁻⁰⁷	65,4
M3	1,79. 10 ⁻⁰⁵	0,2001	6,05. 10 ⁻⁰⁷	44,0
M4	1,95. 10 ⁻⁰⁵	0,2000	5,23. 10 ⁻⁰⁷	38,1
M5	2,96. 10 ⁻⁰⁵	0,2003	1,72. 10 ⁻⁰⁷	1,3
M6	1,69. 10 ⁻⁰⁵	0,2000	6,54. 10 ⁻⁰⁷	47,7
M7	2,27. 10 ⁻⁰⁵	0,2000	3,63. 10 ⁻⁰⁷	26,4
CA ref	2,54. 10 ⁻⁰⁶	0,2000	1,37. 10 ⁻⁰⁶	100,0

Considerando la capacidad de adsorción, Q, del C.A. comercial como el 100 %, los mejores resultados se obtuvieron sin activación química y menor temperatura de calcinación (muestra M2)

CONCLUSIONES

Los primeros resultados obtenidos en la preparación de adsorbente a partir de residuos de semillas son alentadores, la capacidad de adsorción se midió sólo con anaranjado de metilo, una molécula que se adsorbe en poros de tamaño mediano, por lo que se debería ampliar el estudio para verificar la existencia de poros de menor tamaño.

La cinética de adsorción es de pseudo segundo orden y elevado valor de constante de adsorción, tal que se verificó que el equilibrio se logra al cabo de 24 horas de tiempo de contacto.

Los mejores resultados se obtuvieron a menor temperatura de pirólisis, que favoreció la gasificación con menor cantidad de cenizas. Se cree que se puede ajustar el proceso de obtención de adsorbente y mejorar los resultados.

Sería importante continuar con la investigación para dar utilidad y valor a un residuo regional.

RESULTADOS

Tabla 1: Características de las muestras, condiciones de ensayos y densidad aparente

	DENSIDAD APARENTE (Kg/m ³)	TRATAMIENTO	η (%)
M1	551,7	20 g muestra, sin activar Tp=700 °C	18,3
M2	619,8	10 g sin activar pirólisis a 700 °C	21,7
M3	648,8	20 g activ. H3PO4, 20 %, Tp=800 °C	25,3
M4	556,9	20 g activ H3PO4, 20 %, Tp=800 °C	24,0
M5	540,1	20 g sin activar, Tp=800 °C	19,6
M6	458,9	10 g sin activar, Tp= 800 °C	28,8
M7	417,3	10 g con pulpa y cáscara, Tp=800 °C	21,8

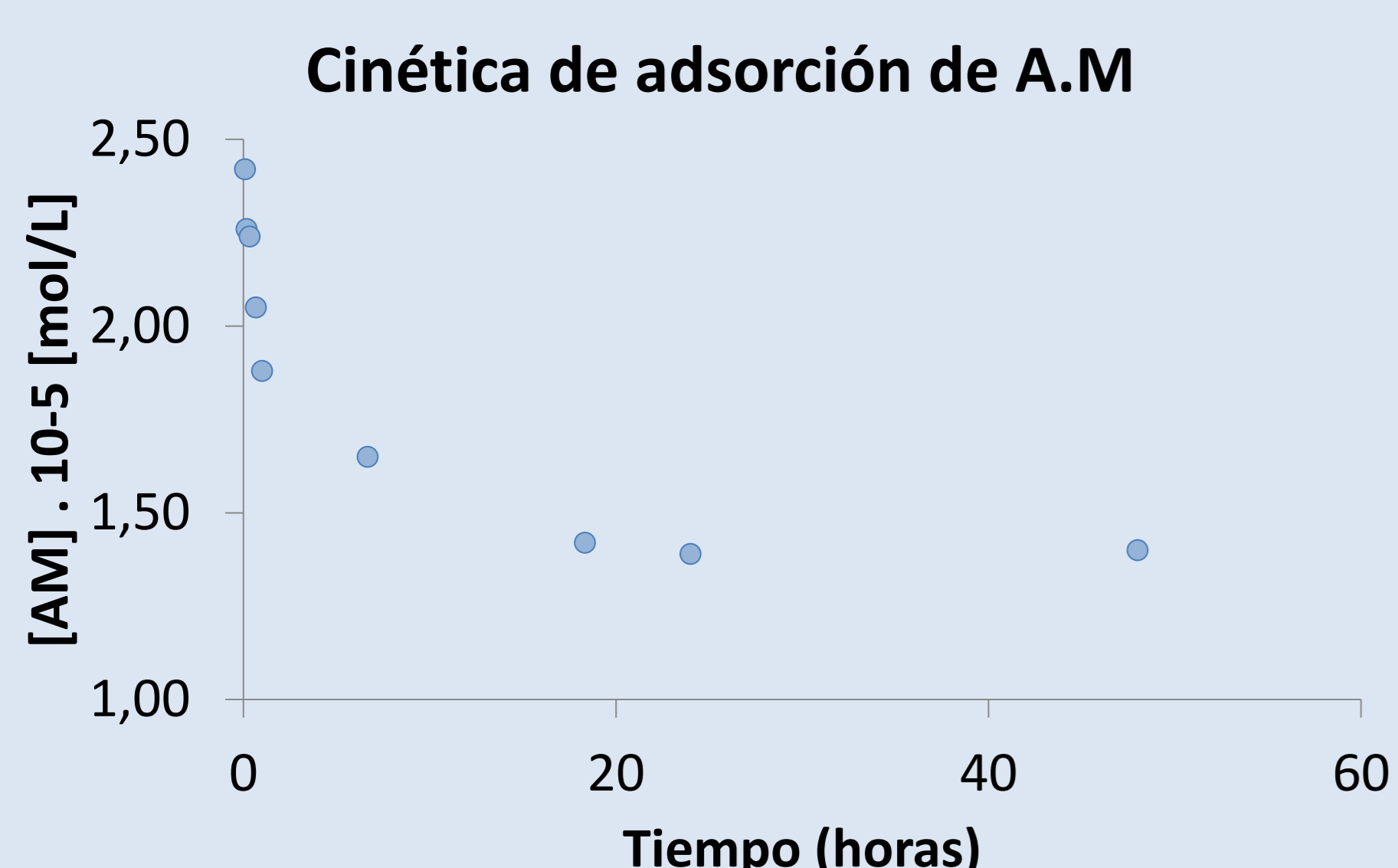
La pérdida de masa fue elevada durante el proceso de carbonización, con rendimientos cercanos al 25 %.

$$\eta = \frac{m_f}{m_i} \cdot 100$$

η= rendimiento
mf= masa final, luego de incinerar
mi= masa inicial de precursor

ESTUDIO CINÉTICO: Se trabajó con la muestra M2. Se pesaron porciones de 0,1 g de adsorbente, se adicionan 10 mL de A.M (3.10⁻⁵ M), se dejó en contacto, a T constante, a diferentes tiempos (5, 10, 20, 30, 40, 60, 400 y 1100min; 24 y 48 horas. Se filtra y se lee absorbancia en EFM, a 465 nm.

La cinética es rápida en las primeras horas, llegando al equilibrio a las 24 hs



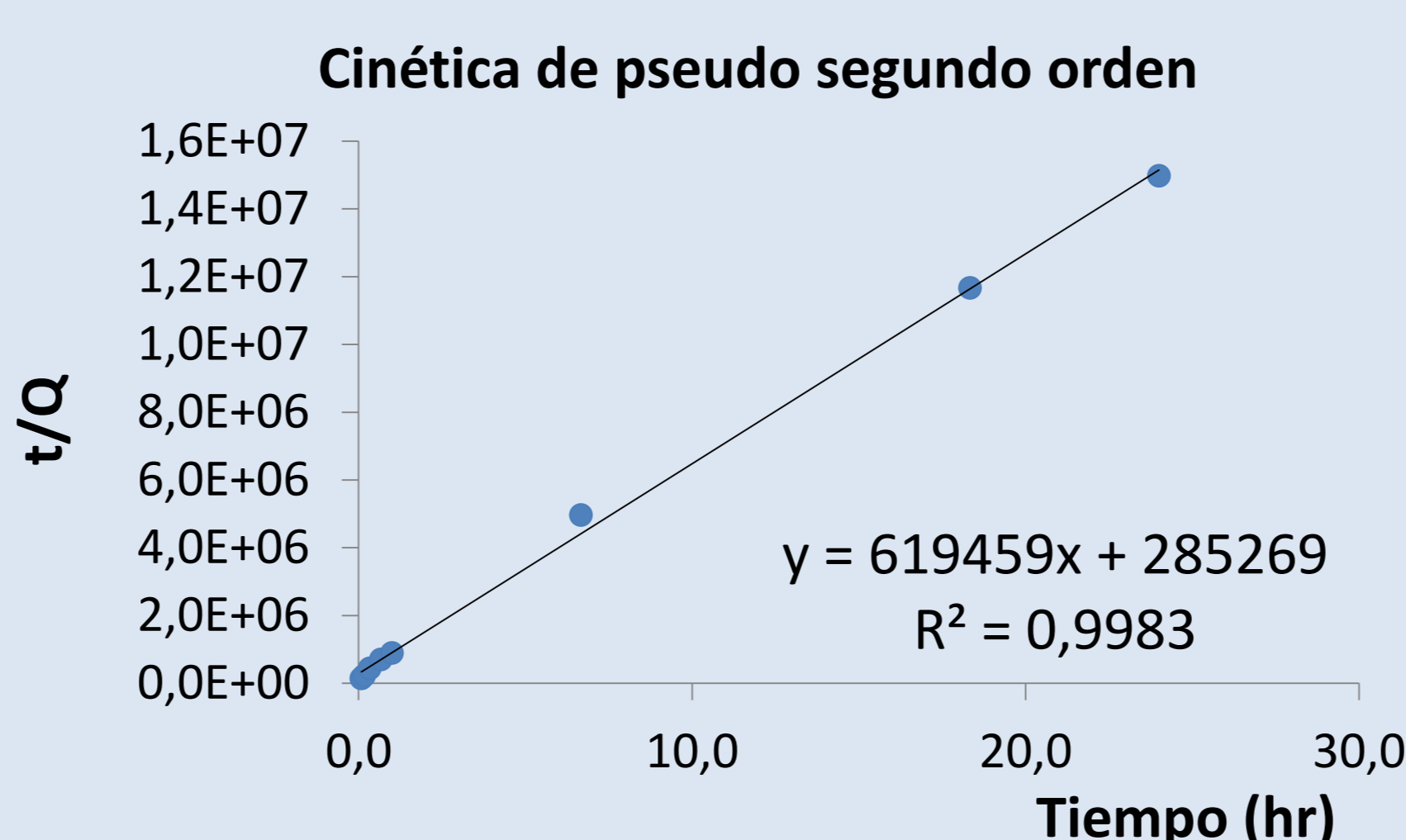
Modelo de 1° orden

$$\frac{dQ}{dt} = k_{ab} \cdot (Q_{eq} - Q_t) \quad \ln(Q_{eq} - Q_t) = \ln Q_{eq} - k_{ab} \cdot t$$

De la gráfica ln(Qe-Qt)=f(t): R²= 0,9422

Modelo de 2° orden

$$\frac{dQ}{dt} = k_2(Q_{eq} - Q_t)^2 \quad \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} \cdot t$$



De la gráfica: Q_{eq}= 1,61.10⁻⁶ mol/g, verificando el valor experimental. ; K₂= 1,36.10⁶

La cinética del proceso de adsorción es de pseudo segundo orden. Velocidad de adsorción muy elevada