



El proyecto *“Valorización de residuos agrícolas en biocarbón activo para su uso en tratamiento de agua”*, tiene como objetivo fundamental el desarrollo de la tecnología necesaria para la producción de carbón activado a partir de cáscaras de almendra y/o cascarilla de arroz producidas en Andalucía para su posterior uso en tratamientos de aguas. Para la consecución de este objetivo, una de las actividades fundamentales es la puesta a punto a escala de laboratorio de las condiciones óptimas de producción.

Desde ARSINGER, se ha llevado a cabo un análisis del estado del arte sobre fabricación de carbón activado a partir de CÁSCARAS DE ALMENDRA, utilizando la bibliografía científica especializada, con objeto de conocer los avances científicos en esta área.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación.



Fabricación de carbón activado a partir de cáscaras de almendra: estado del arte.

Introducción

Los primeros registros de usos del carbón como adsorbente se remontan a varios siglos a.C., existiendo registros posteriores para diversas aplicaciones y adquiriendo una enorme importancia durante la Revolución Industrial, al convertirse en la principal fuente de energía. Tradicionalmente, el carbón se obtenía a partir de la madera, pero a partir de la Revolución Industrial el carbón vegetal fue desplazado por el carbón mineral. La transformación química del carbón a carbón activado se remonta a principios del siglo XX, coincidiendo con la época de su mayor importancia histórica. Los primeros registros de la síntesis de carbón activado son las publicaciones de una serie de patentes entre los años 1900-1905 referentes a su producción a partir de material vegetal o animal a través de su modificación química¹.

El desarrollo social en el último siglo ha promovido el rápido crecimiento de la producción y uso del carbón activado^{2,3,4}, especialmente en las últimas décadas debido a las exigencias cada vez más estrictas en materia de regulación medioambiental, la necesidad de nuevas soluciones para el almacenamiento de energía o la recuperación de sustancias químicas de alto valor añadido en la industria^{5,6}. Así, el carbón activado se ha convertido en una excelente solución para la eliminación de contaminantes del medio acuático⁷, para purificación de gases^{8,9} o como componente de las nuevas baterías basadas en supercondensadores¹⁰. Estudios de mercado recientes prevén un crecimiento en la producción de carbón activado a nivel mundial, así como un aumento en el número de aplicaciones futuras, tanto a escala doméstica como a escala industrial.

Desde su invención a principios del siglo XX, el carbón activado se ha preparado a partir de materiales muy diversos, pero los más utilizados han sido los productos de la minería del carbón¹¹ y los materiales vegetales, fundamentalmente madera¹² y residuos agroforestales¹³. En la actualidad, una buena parte del carbón activado presente en el mercado procede de biomasa vegetal, principalmente cáscara de coco. Otro tipo de residuos, como los residuos industriales y los residuos sólidos urbanos¹⁴ también están siendo objeto de estudio como precursores de carbón activado.

Las características idóneas para que un material sea un buen precursor de carbón activado son: i) alto contenido en carbono, ii) bajo contenido en cenizas y iii) estructura y textura adecuadas para la obtención de un producto con elevada resistencia y porosidad interna. Hasta la fecha se ha analizado una gran diversidad de material rico en carbono procedente de residuos para la producción de carbón activado. La biomasa vegetal rica en material lignocelulósico, como los residuos agrícolas y forestales, ha sido uno de los precursores que ha suscitado más interés. El éxito de este tipo de material radica en que es abundante y renovable, además de poseer una estructura interna adecuada para la producción de carbón activado de calidad. Este tipo de material es muy diverso, por lo que permite obtener productos con aplicaciones muy variadas, además de contribuir a la gestión sostenible de los residuos.



El material lignocelulósico está compuesto fundamentalmente de celulosa, hemicelulosa y lignina. La proporción de dichos componentes varía en función del tipo de material, siendo la lignina el principal responsable de la microporosidad del carbón activado¹⁵, al ser un polímero muy resistente a la biodegradación que funciona como soporte estructural de las plantas. Además, la lignina es la fuente de carbono más abundante después de la celulosa. En la literatura científica podemos encontrar todo tipo de material vegetal utilizado como precursor de carbón activado, desde tallos, cáscaras, huesos, semillas, fibras, madera, hasta residuos del procesado de la industria agroforestal, etc¹³. En este informe se ha realizado una revisión detallada de la bibliografía científica relacionada con la síntesis de carbón activado utilizando cáscaras de almendra como precursor, mostrando a continuación un resumen de las conclusiones más relevantes, entre ellas los parámetros utilizados para la síntesis y las características fundamentales del producto obtenido.

1. Carbón activado a partir de cáscaras de almendra

Las cáscaras de almendra tienen un elevado contenido en lignina, presentando un alto índice de dureza, por lo que son buenos precursores de carbón activado. La cáscara de almendra tiene una composición de 29.8-50.7% de celulosa, 19.3-29% de hemicelulosa y 20.4-50.7% de lignina¹⁶, que varía en función de la variedad de almendra. Diversos artículos publicados hasta la fecha muestran su idoneidad en la síntesis de carbón activado, habiéndose testado diferentes métodos de activación, tanto física como química, e incluyendo la caracterización de las propiedades adsorbentes del producto final.

1.1. Proceso de síntesis: carbonización y activación

El proceso de síntesis de carbón activado implica dos etapas bien definidas: carbonización del precursor y activación del carbón, que pueden ocurrir independientemente o de manera simultánea. La etapa de carbonización consiste en una pirólisis o combustión en ausencia de oxígeno del material de partida, en la cual gran parte de las sustancias volátiles son eliminadas, generándose un esqueleto de carbono con desarrollo de porosidad interna. La etapa de activación consiste en la incubación del carbón a elevada temperatura con un agente oxidante, generando un aumento de la porosidad y una modificación química de la superficie interna del carbón, propiedades responsables de la enorme capacidad de adsorción del carbón activado.

La producción del carbón activado se realiza mediante dos métodos diferentes: la activación física y la activación química, aunque se están estudiando modificaciones e innovaciones sobre ambos métodos. La activación química suele realizarse en una sola etapa y consiste en la impregnación del precursor vegetal con una sustancia química activadora y posterior incubación a temperaturas elevadas (400-800 °C) en una atmósfera controlada. Las sustancias activadoras más utilizadas son H_3PO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , $ZnCl_2$, NaOH y KOH. También se realiza una carbonización previa del material y una posterior activación en presencia de la sustancia activadora. En el caso de la activación física, la sustancia activadora es un gas oxidante, principalmente CO_2 , vapor de agua, aire o una mezcla de ellos. Generalmente, el precursor es previamente carbonizado en una atmósfera inerte y posteriormente activado en presencia del gas oxidante a elevada temperatura (700-1000 °C), aunque también se puede realizar una activación directa. La ventaja de la activación química frente a la activación física



es que pueden obtenerse productos con un mayor rendimiento y una mayor superficie específica empleando temperaturas más bajas. La desventaja es que al final del proceso es necesario eliminar la sustancia química activadora.

Se ha realizado una recopilación de los datos de síntesis de carbón activado a partir de cáscaras de almendra encontrados en la bibliografía científica hasta la fecha, cuyo resumen se muestra en las Tablas 1 y 2. Se muestran los datos de granulometría, y temperatura de carbonización y activación, así como el rendimiento final y la superficie específica obtenida. En la Tabla 1 se muestran los datos referentes a activación física.

Tabla 1. Producción de carbón activado a partir de cáscaras de almendra mediante activación física

Sustancia activadora	Tamaño (mm)	Carbonización (T, ° C)	Activación (T, ° C)	Rendimiento (%)	S _{BET} (m ² /g)	Referencia
CO ₂	3	900	875	15	1100	González-Vilchez <i>et al.</i> 1979 ¹⁷
aire	1.6 – 2	900/NO	300-400	17-33	11-635	Linares-Solano <i>et al.</i> 1980 ¹⁸
CO ₂	1.6 – 2	900/NO	750-900	6-24	388-1900	Linares-Solano <i>et al.</i> 1980 ¹⁸
CO ₂	1.2 - 2	750-900	825	22.0-25.5	236-1597	Rodríguez-Reinoso <i>et al.</i> 1982 ¹⁹
CO ₂	1.5 - 2	NO	850	8.6 - 22.3	621-1820	Rivera-Utrilla <i>et al.</i> 1987 ²⁰
CO ₂	0.13 - 0.49	NO	850	21.9	1103	Ferro-García <i>et al.</i> 1988 ²¹
CO ₂	0.49 - 1.0	NO	850	-	1246	Ferro-García <i>et al.</i> 1990 ²²
CO ₂		NO	800	30	-	Rodríguez-Reinoso <i>et al.</i> 1992 ¹⁹
CO ₂	2.0	700	800	7	349	Toles <i>et al.</i> 1997 ²³
CO ₂	1.5 - 2	275-850	755-800	15.8-26.3	1005-1218	Marcilla <i>et al.</i> 2000 ²⁴
CO ₂	1.5 - 2.0	850	780	18-28	870-1060	Iniesta <i>et al.</i> 2001 ²⁵
CO ₂	1 - 3	600	700	12 - 19	526 - 1090	Plaza <i>et al.</i> 2010 ²⁶
CO ₂	2 - 4	400	700/800	-	364-1138	Nabais <i>et al.</i> 2011 ²⁷
CO ₂	1 - 2	450	600-900	-	1310	Omri <i>et al.</i> 2013 ²⁸
CO ₂	1 - 5	500-1200	500-1200	-	322-385	Hashemian <i>et al.</i> 2014 ²⁹
CO ₂	0.841 - 2.0	800	800	14-23	197-560	Toles <i>et al.</i> 2000 ³⁰
H ₂ O	1.0 - 3.0	NO	700	10.5-14.4	188-398	Gergova <i>et al.</i> 1992 ³¹
H ₂ O	1.0 - 3.0	NO	700	17.2	574	Gergova <i>et al.</i> 1994 ³²
H ₂ O	0.84-2	700	850	-	549-587	Klasson <i>et al.</i> 2010 ³³
H ₂ O	0.841 - 2.0	700	800	7 - 21	425 -673	Toles <i>et al.</i> 2000 ³⁰
H ₂ O	1-2	600	850	24.61	601	González <i>et al.</i> 2009 ³⁴
H ₂ O	0.23	400	600	-	143	Flores-Cano <i>et al.</i> 2016 ³⁵

(-) Dato no indicado; S_{BET}: superficie específica calculada mediante la isoterma de adsorción de N₂ a 77K (método BET³⁶)

Como puede observarse, las sustancias que se han utilizado para estudiar los parámetros de activación han sido el CO₂ y el vapor de agua. Las temperaturas de carbonización y activación varían de unos autores a otros, así como la granulometría del material de partida, lo cual afecta al rendimiento final y a la superficie específica de los carbones activados obtenidos. En general, los datos de rendimiento son bajos y los valores de superficie específica, aunque variados, pueden llegar a alcanzar valores elevados.

Por otro lado, en la Tabla 2 se muestra un resumen de los resultados obtenidos hasta la fecha en relación a la producción de carbón activado mediante activación química. Como puede



observarse, la sustancia activadora más utilizada ha sido el ácido fosfórico, el cual suele emplearse en procesos de activación directa. Los resultados obtenidos muestran en general un buen rendimiento y la obtención de carbones activados con una elevada superficie específica.

Tabla 2. Producción de carbón activado a partir de cáscaras de almendra mediante activación química

Sustancia activante	Granulometría (mm)	Carbonización (T, °C)	Activación (T, °C)	Rendimiento (%)	S _{BET} (m ² /g)	Referencia
ZnCl ₂		NO	500-800	30-40		Rodríguez-Reinoso <i>et al.</i> 1992 ¹⁹
H ₃ PO ₄	2.0	NO	170/450	33-38	955-1207	Toles <i>et al.</i> 1997 ²³
H ₃ PO ₄	0.841 - 2.0	NO	170/450	34-39	822-1458	Toles <i>et al.</i> 2000 ³⁷
H ₃ PO ₄	sin triturar	NO	170/450	-	733	Mohan <i>et al.</i> 2011 ³⁸
H ₃ PO ₄	2-4	NO	850	-	1358	Chayande <i>et al.</i> 2013 ³⁹
H ₃ PO ₄	0.2 - 1	NO	400-800	67.3-74.8	502-1128	Izquierdo <i>et al.</i> 2011 ⁴⁰ / Martínez de Yuso <i>et al.</i> 2013 ⁴¹
H ₃ PO ₄	0.2 - 1	NO	400-600	66.7 - 83	789-1408	Martínez de Yuso <i>et al.</i> 2014 ⁴²
H ₃ PO ₄ /H ₂ O	0.23	400	800	-	103	Flores-Cano <i>et al.</i> 2016 ³⁵
H ₂ SO ₄	0.4 - 1.0	NO	600	48	500	Brudey <i>et al.</i> 2016 ⁴³
NaOH	2 - 3	300	800	-	2054	Ahsaine <i>et al.</i> 2018 ⁴⁴
KOH	2.0 - 3.0	300	800	-	1391.0	Zbair <i>et al.</i> 2018 ⁴⁵

(-) Dato no indicado; S_{BET}: superficie específica calculada mediante la isoterma de adsorción de N₂ a 77K (método BET³⁶)

1.2. Activación física

Activación con CO₂

Los primeros trabajos que se publicaron acerca de la síntesis de carbón activado a partir de cáscaras de almendra describen por primera vez las condiciones de preparación y la caracterización de los productos obtenidos, utilizando el método tradicional de activación física utilizando CO₂ como sustancia activadora^{17,18}. Estos trabajos demostraron la posibilidad de producir carbón activado granular con alta porosidad y alto grado de dureza a partir de cáscaras de almendra. Asimismo, se comparó el procedimiento tradicional de activación en dos etapas con el procedimiento de activación directa en una sola etapa. En ambos tipos de activación se obtuvieron resultados muy similares, que fueron posteriormente confirmados, demostrándose la posibilidad de obtener carbones activados de calidad con una estructura fundamentalmente microporosa^{46,47} y alta capacidad para la adsorción de metales pesados^{21,23}.

Posteriormente, se realizaron varios estudios acerca del efecto del régimen térmico sobre la densidad y reactividad (pérdida de masa) del carbón activado obtenido mediante activación física en dos etapas con CO₂^{24,25,48}. Los autores estudiaron diferentes regímenes modificando el tiempo, la temperatura y la velocidad de calentamiento, tanto para la fase de carbonización como para la fase de activación. Las principales conclusiones fueron que la densidad de los carbones activados dependía directamente del régimen térmico durante la carbonización, debido a la influencia de éste sobre procesos tales como la cantidad de gases generados, el grado de fluidez de los residuos, o los procesos de contracción y entrecruzamiento. De esta



forma, para las cáscaras de almendra, debido a su contenido en celulosa, hemicelulosa y lignina, se determinó como idóneo un régimen térmico de carbonización basado en una temperatura inicial intermedia de 400 °C, seguida de un calentamiento rápido a 850 °C. Este régimen proporciona un carbón con una mayor reactividad, densidad y resistencia mecánica que un régimen térmico basado en una sola fase de calentamiento a baja velocidad. Los carbones activados obtenidos a partir de estos carbones presentan una elevada superficie específica, la cual a su vez, depende de la cantidad y distribución de los compuestos inorgánicos presentes en el precursor.

Una temperatura de carbonización de 400 °C se ha verificado como idónea para la producción de carbón activado con buenas propiedades adsorbentes, resistencia mecánica y superficie interna²⁷, comprobándose además que, independientemente de las condiciones posteriores de activación, los carbones activados tienen una estructura fundamentalmente microporosa.

En cuanto a la temperatura de activación, se ha demostrado que para el intervalo 600-900 °C, un aumento en la temperatura afecta directamente al rendimiento del carbón activado, debido fundamentalmente a la eliminación de sustancias volátiles provenientes de la descomposición de la celulosa y la hemicelulosa. Por encima de 800 °C el rendimiento prácticamente se mantiene constante debido a la resistencia térmica de la lignina. Por tanto, una temperatura de activación de 800° se ha encontrado idónea para la síntesis de carbón activado. Además, también se ha analizado el tiempo de activación considerándose que tiempos muy cortos no son suficientes para que el efecto del calor alcance toda la estructura interna del carbón, de modo que un tiempo de activación de 2 h se considera adecuado para la obtención de un carbón activado con una elevada superficie específica²⁸.

El régimen térmico para la activación física directa de cáscaras de almendra con CO₂ ha sido también analizado en un trabajo en el que se estudió cómo los parámetros de carbonización y los de activación afectan a las características del producto final¹⁹. Los autores concluyeron que durante el proceso de carbonización se producen tres fenómenos que afectan a la estructura del carbón y que dependen de la temperatura: a) entre 30-200°C se produce pérdida de agua, b) entre 200-500 °C se produce una pirólisis primaria con desprendimiento de gases y alquitranes y formación de la estructura básica del carbón acompañada de gran pérdida de masa, c) entre 500-850 °C se produce la consolidación de la estructura del carbón, con mínima pérdida de material. Tras la carbonización, la porosidad aún no es completamente accesible debido al bloqueo de los poros con carbón desorganizado procedente de la descomposición y deposición de los alquitranes, presentando valores de superficie específica S_{BET} de 100 m²/g. Para que el carbón adquiera una porosidad accesible es necesaria la etapa de activación. Para la activación se concluyó que, independientemente del régimen térmico, el desarrollo de una buena porosidad en el producto final implica necesariamente una pérdida significativa de materia interna, y por tanto, valores de rendimiento bajos, y baja resistencia mecánica. Este fenómeno se encuentra verificado en otros trabajos similares, tal como observamos en la Tabla 1, donde los valores de rendimiento para la activación física con CO₂ son inferiores siempre al 30%.

En general, para la activación física con CO₂ podemos concluir que las temperaturas de carbonización oscilan entre 275-1200 °C y las de activación entre 600-1200 °C,



obteniéndose valores de rendimiento entre 8.6% y 26.3% (mg carbón activado: mg precursor). Los resultados muestran que es posible obtener un carbón activado a partir de activación directa con características adsorbentes similares a los obtenidos en un proceso en dos fases: los valores de superficie específica oscilan entre 621-1820 m²/mg para los carbones activados obtenidos a partir de activación directa, y entre 197-1597 m²/mg para la síntesis en dos fases.

Activación con vapor de agua:

La activación física con vapor de agua se ha estudiado con el objeto de investigar el efecto de la naturaleza del material y la temperatura del proceso en la porosidad del carbón activado final^{31,32,34}. Los resultados mostraron que las características del producto final dependían sustancialmente del régimen térmico y que la dinámica de formación y desarrollo de poros depende en gran medida del material de partida. En general, se concluyó que para obtener un material con elevada capacidad de adsorción es necesario obtener bajos rendimientos. Asimismo, se ha comprobado que la velocidad de descomposición térmica del precursor durante la carbonización afecta directamente a la porosidad del carbón activado final, debido fundamentalmente a la composición lignocelulósica. Las cáscaras de almendra, debido a su alto contenido en hemicelulosa, muestran una elevada tasa de descomposición térmica inicial, por lo que promueven la producción de carbones activados con alta densidad y microporosidad³⁴.

Asimismo, en un estudio se comparó la activación física con CO₂ con respecto a la activación con vapor de agua³⁰, utilizando la síntesis en dos etapas. Los resultados mostraron que para el mismo régimen térmico, los resultados en cuanto a superficie específica y rendimiento son similares para ambos tipos de activación. Los resultados mostrados en la Tabla 1 muestran que la activación con CO₂ produce carbones activados con mayor superficie específica que el vapor de agua, alcanzándose valores de hasta 1820 m²/mg con el CO₂, frente al valor máximo de 673 m²/mg con el vapor de agua. Esto puede ser debido a que existen menos estudios relacionados con el uso del vapor de agua, y por tanto, existe un margen para la innovación en este campo. De hecho el rango de temperaturas que se han testado para la activación con CO₂ es superior al utilizado para el vapor de agua. No se descarta la posibilidad de alcanzar valores de superficie específica superiores para el vapor de agua.

Otra conclusión es que la activación directa con vapor de agua ofrece resultados similares a la síntesis en dos fases. Los valores de superficie específica oscilan entre 188-574 m²/mg para la activación directa y 425-673 m²/mg para la síntesis en dos fases.

1.3. Activación química

Para las cáscaras de almendra se realizó un primer estudio donde analizó la activación química directa con ZnCl₂ y el efecto de los diferentes parámetros de síntesis sobre el carbón activado obtenido¹⁹. Se concluyó que existía una dependencia directa del nivel de porosidad del carbón activado final y la concentración de ZnCl₂ utilizada, de manera que este método permite una gran flexibilidad en la distribución de poros con sólo modificar la concentración de la sustancia activadora y el grado de impregnación del material. Durante la activación química, la sustancia activadora se introduce en el precursor, produciendo cambios fisicoquímicos en su estructura interna, por lo que se reduce la necesidad de una elevada



temperatura para el desarrollo de la porosidad, y por tanto, permite rendimientos mayores del producto final. Este fenómeno se observa en los resultados de la Tabla 2, que muestra los trabajos publicados para activación química de cáscaras de almendra, donde los valores de rendimiento llegan a alcanzar el 80%.

Gran parte de los trabajos sobre activación química de las cáscaras de almendra se han realizado con posterioridad utilizando ácido fosfórico como sustancia activadora mediante activación directa, obteniéndose carbones activados con valores elevados de superficie específica, y capacidad de adsorción de cobre y compuestos orgánicos^{23,37}. Estos carbones activados fueron comparados con muestras obtenidas mediante activación física con CO₂, observándose valores de superficie específica y rendimiento superiores para la activación química²³. Por otro lado, se estudió el efecto de la oxidación sobre la activación química con ácido fosfórico, mediante la comparación de la activación directa en presencia de aire con la activación directa en atmósfera N₂. Los mejores resultados en cuanto a superficie específica y capacidad de adsorción de cobre fueron obtenidos para la activación en presencia de aire, mientras que para la adsorción de compuestos orgánicos no polares fue la activación en ausencia de aire³⁷. Carbones activados obtenidos mediante un método similar mostraron buena capacidad de eliminación de contaminantes acuáticos³⁸. En estudios posteriores se analizaron los parámetros de activación (temperatura, tiempo y grado de impregnación) con objeto de optimizar la obtención de carbones activados a partir de activación química directa con ácido fosfórico. Se demostró que la superficie específica del carbón activado obtenido dependía fundamentalmente del grado de impregnación, independientemente de la temperatura usada para la activación. Para grados de impregnación intermedios, se necesitan temperaturas más bajas para obtener valores altos de superficie específica, y para grados de impregnación muy bajos se necesitan temperaturas más elevadas para obtener valores altos de superficie específica⁴⁰. Se verificó además, mediante ensayos de adsorción con tolueno y hexano, la capacidad de adsorción de disolventes orgánicos de dichos carbones activados⁴¹. Adicionalmente, se demostró que la activación en presencia de atmósfera oxidante permitía obtener una mayor superficie específica del producto final con mejor capacidad de adsorción de tolueno⁴². Dichos carbones tenían una estructura interna fundamentalmente microporosa (70-80% microporosidad). Asimismo, la activación con ácido fosfórico se ha llevado a cabo en atmósfera oxidante en presencia de vapor de agua³⁵, obteniéndose carbones activados con baja superficie específica y fundamentalmente mesoporosos, con capacidad de adsorción de compuestos farmacéuticos.

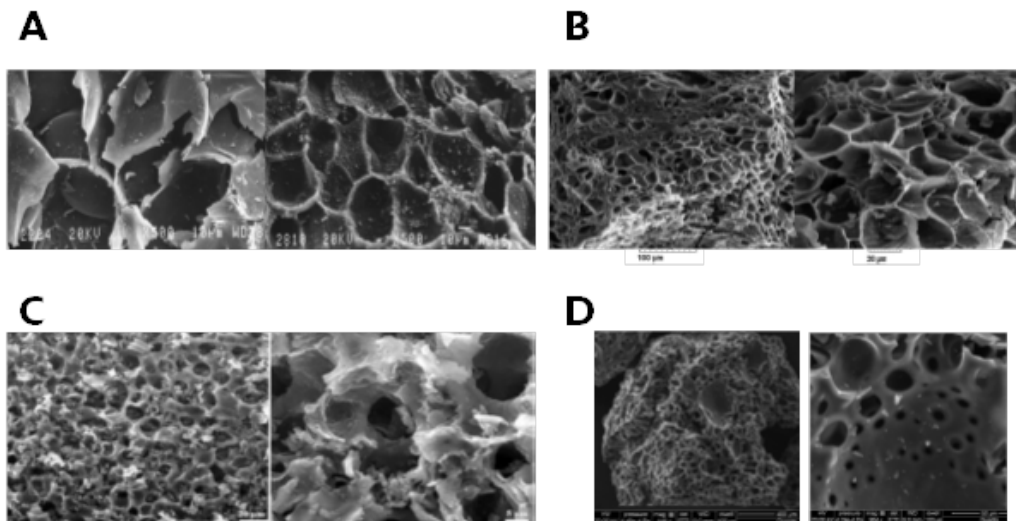
Otras sustancias activadoras utilizadas en la activación química de las cáscaras de almendra han sido el ácido sulfúrico⁴³, obteniéndose productos con capacidad de adsorción de plomo, el hidróxido potásico⁴⁵ y el hidróxido sódico⁴⁴, obteniéndose en ambos casos carbones con elevada superficie específica y capacidad de adsorción de sustancias colorantes.

1.4. Caracterización del carbón activado obtenido a partir de cáscaras de almendra

Morfología



La morfología del carbón activado suele estudiarse mediante microscopía electrónica de barrido. En la Figura 1 se muestran las imágenes publicadas hasta la fecha de carbón activado obtenido a partir de cáscaras de almendra, donde puede observarse la red interna de poros,



responsable de la capacidad de adsorción.

Imagen 1. Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de muestras de carbón activado fabricadas a partir de cáscaras de almendra. A) Two-steps physical activation with CO_2 ²⁴. B) Two-steps physical activation with CO_2 ²⁹. C) Two-steps chemical activation with KOH ⁴⁴. D) One-step chemical activation with H_2SO_4 ⁴³.

Sustancias adsorbidas

En la Tabla 3 se muestra una recopilación de todas las sustancias que han sido testadas para estudiar la capacidad de adsorción de los carbones activados producidos a partir de cáscaras de almendra hasta la fecha. Como puede observarse, existe una diversidad de sustancias, con características químicas muy diferentes que son adsorbidas por carbones activados obtenidos a partir de cáscaras de almendras, desde metales pesados hasta compuestos farmacéuticos. La mayoría de los compuestos testados son sustancias que pueden producir efectos tóxicos en el medioambiente, y que suelen aparecer en concentraciones por encima de los niveles permitidos en los ecosistemas acuáticos.

Tabla 3. Compuestos adsorbidos por muestras de carbón activado obtenidas a partir de cáscaras de almendra

Activación	Tipo de sustancia adsorbida	Sustancia	Referencia
------------	-----------------------------	-----------	------------



Física (CO ₂)	Metales pesados	Cobalto	20
Física (CO ₂)	Metales pesados	Cobre	30
Física (CO ₂)	Metales pesados	Plomo	22
Física (CO ₂)	Metales pesados	Zinc, Cadmio, Cobre	21
Física (CO ₂)	Sustancias orgánicas	Benceno, tolueno, 1,4-dioxano, acetonitrilo, acetona, metanol	30
Física (CO ₂)	Sustancias orgánicas	TOC disuelto en ácido fosfórico	28
Física (H ₂ O)	Compuestos farmacéuticos	Metronidazol, dimetridazol, ditriazoato	35
Física (H ₂ O)	Solventes	Tricloroetileno	33
Química (H ₂ SO ₄)	Metales pesados	Plomo	43
Química (H ₃ PO ₄)	Explosivos	Trinitrofenol	38
Química (H ₃ PO ₄)	Sustancias orgánicas	Fenol	
Química (H ₃ PO ₄)	Metales pesados	Cobre	37
Química (H ₃ PO ₄)	Solventes	Tolueno, hexano	41
Química (H ₃ PO ₄)	Sustancias orgánicas	Benceno, tolueno, 1,4-dioxano, acetonitrilo, acetona and metanol	37
Química (NaOH)	Colorantes	Azul de metileno, cristal violeta	44
Química/Física	Compuestos farmacéuticos	Metronidazol, dimetridazol, ditriazoato	35



Bibliografía

1. Ostrejko, R. Improvements in and in the Manufacture of Charcoal having Great Decolourising Power. (1900).
2. Activated Carbon. *Lancet* **205**, 726–727 (1925).
3. H.L. Activation of carbon: From Proceedings of the Thirty-ninth General Meeting of the American Electro-Chemical Society, September 23–26, 1919. *J. Franklin Inst.* **189**, 417–418 (1920).
4. Schanz, J. J. & Parry, R. H. THE ACTIVATED CARBON INDUSTRY. *Ind. Eng. Chem.* **54**, 24–28 (1962).
5. Market report: Activated carbon. *Filtr. Ind. Anal.* **1998**, 14 (1998).
6. Regulations on coal-fired utilities & drinking water to drive activated carbon market. *Focus Pigment.* **2017**, 2 (2017).
7. Teodosiu, C., Gilca, A.-F., Barjoveanu, G. & Fiore, S. Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. *J. Clean. Prod.* **197**, 1210–1221 (2018).
8. Zhang, X., Gao, B., Creamer, A. E., Cao, C. & Li, Y. Adsorption of VOCs onto engineered carbon materials: A review. *J. Hazard. Mater.* **338**, 102–123 (2017).
9. Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Bland, A. E. & Judkins, R. R. Adsorbents for capturing mercury in coal-fired boiler flue gas. *J. Hazard. Mater.* **146**, 1–11 (2007).
10. Faraji, S. & Ani, F. N. The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating—A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **42**, 823–834 (2015).
11. Simate, G. S. *et al.* Coal-based adsorbents for water and wastewater treatment. *J. Environ. Chem. Eng.* **4**, 2291–2312 (2016).
12. Danish, M. & Ahmad, T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **87**, 1–21 (2018).
13. González-García, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **82**, 1393–1414 (2018).
14. Tan, X. *et al.* Biochar as potential sustainable precursors for activated carbon production: Multiple applications in environmental protection and energy storage. *Bioresour. Technol.* **227**, 359–372 (2017).
15. Suhas, Carrott, P. J. M. & Ribeiro Carrott, M. M. L. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresour. Technol.* **98**, 2301–2312 (2007).
16. Ledbetter, C. A. Shell cracking strength in almond (*Prunus dulcis* [Mill.] D.A. Webb.) and its implication in uses as a value-added product. *Bioresour. Technol.* **99**, 5567–5573 (2008).
17. González-Vilchez, P., Linares-Solano, A., de D. López-González, J. & Rodríguez-Reinoso, F. The controlled reaction of active carbons with air at 350°C—I: Reactivity and changes in surface area. *Carbon N. Y.* **17**, 441–446 (1979).
18. Linares-Solano, A., De D. López-González, J., Molina-Sabio, M. & Rodríguez-Reinoso, F. Active carbons from almond shells as adsorbents in gas and liquid phases. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **30**, 65–72 (1980).
19. Rodríguez-Reinoso, F. & Molina-Sabio, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon N. Y.* **30**, 1111–1118 (1992).
20. Rivera-Utrilla, J. & Ferro-García, M. A. Study of cobalt adsorption from aqueous solution on activated carbons from almond shells. *Carbon N. Y.* **25**, 645–652 (1987).
21. Ferro-García, M. A., Rivera-Utrilla, J., Rodríguez-Gordillo, J. & Bautista-Toledo, I. Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products. *Carbon N. Y.* **26**, 363–373 (1988).



22. Ferro-García, M. A., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I. & Mingorance, M. D. Removal of lead from water by activated carbons. *Carbon N. Y.* **28**, 545–552 (1990).
23. Toles, C. A., Marshall, W. E. & Johns, M. M. Granular activated carbons from nutshells for the uptake of metals and organic compounds. *Carbon N. Y.* **35**, 1407–1414 (1997).
24. Marcilla, A., García-García, S., Asensio, M. & Conesa, J. A. Influence of thermal treatment regime on the density and reactivity of activated carbons from almond shells. *Carbon N. Y.* **38**, 429–440 (2000).
25. Iniesta, E., Sánchez, F., García, A. N. & Marcilla, A. Influence of the holding temperature of the first heating step in a two-heating step carbonisation process on the properties of chars and activated carbons from almond shells. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **58–59**, 967–981 (2001).
26. Plaza, M. G. *et al.* Developing almond shell-derived activated carbons as CO₂ adsorbents. *Sep. Purif. Technol.* **71**, 102–106 (2010).
27. Nabais, J. M. V., Laginhas, C. E. C., Carrott, P. J. M. & Ribeiro Carrott, M. M. L. Production of activated carbons from almond shell. *Fuel Process. Technol.* **92**, 234–240 (2011).
28. Omri, A., Benzina, M. & Ammar, N. Preparation, modification and industrial application of activated carbon from almond shell. *J. Ind. Eng. Chem.* **19**, 2092–2099 (2013).
29. Hashemian, S., Salari, K. & Yazdi, Z. A. Preparation of activated carbon from agricultural wastes (almond shell and orange peel) for adsorption of 2-pic from aqueous solution. *J. Ind. Eng. Chem.* **20**, 1892–1900 (2014).
30. Toles, C. A., Marshall, W. E., Wartelle, L. H. & McAloon, A. Steam- or carbon dioxide-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Bioresour. Technol.* **75**, 197–203 (2000).
31. Gergova, K., Galushko, A., Petrov, N. & Minkova, V. Investigation of the porous structure of activated carbons prepared by pyrolysis of agricultural by-products in a stream of water vapor. *Carbon N. Y.* **30**, 721–727 (1992).
32. Gergova, K., Petrov, N. & Eser, S. Adsorption properties and microstructure of activated carbons produced from agricultural by-products by steam pyrolysis. *Carbon N. Y.* **32**, 693–702 (1994).
33. Thomas Klasson, K., Ledbetter, C. A., Wartelle, L. H. & Lingle, S. E. Feasibility of dibromochloropropane (DBCP) and trichloroethylene (TCE) adsorption onto activated carbons made from nut shells of different almond varieties. *Ind. Crops Prod.* **31**, 261–265 (2010).
34. González, J. F., Román, S., Encinar, J. M. & Martínez, G. Pyrolysis of various biomass residues and char utilization for the production of activated carbons. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **85**, 134–141 (2009).
35. Flores-Cano, J. V. *et al.* Overall adsorption rate of metronidazole, dimetridazole and diatrizoate on activated carbons prepared from coffee residues and almond shells. *J. Environ. Manage.* **169**, 116–125 (2016).
36. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).
37. Toles, C. A., Marshall, W. E., Johns, M. M., Wartelle, L. H. & McAloon, A. Acid-activated carbons from almond shells: physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Bioresour. Technol.* **71**, 87–92 (2000).
38. Mohan, D., Sarswat, A., Singh, V. K., Alexandre-Franco, M. & Pittman, C. U. Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water. *Chem. Eng. J.* **172**, 1111–1125 (2011).
39. P. K. CHAYANDE, S. . P. S. and M. K. N. Y. Characterization of Activated Carbon Prepared from Almond Shells for Scavenging Phenolic Pollutants. *Chem. Sci. Trans.* **2**, 835–840 (2013).
40. Izquierdo, M. T., Martínez de Yuso, A., Rubio, B. & Pino, M. R. Conversion of almond shell to activated carbons: Methodical study of the chemical activation based on an experimental design and relationship with their characteristics. *Biomass and Bioenergy* **35**, 1235–1244 (2011).



41. Martínez de Yuso, A., Izquierdo, M. T., Valenciano, R. & Rubio, B. Toluene and n-hexane adsorption and recovery behavior on activated carbons derived from almond shell wastes. *Fuel Process. Technol.* **110**, 1–7 (2013).
42. Martínez de Yuso, A., Rubio, B. & Izquierdo, M. T. Influence of activation atmosphere used in the chemical activation of almond shell on the characteristics and adsorption performance of activated carbons. *Fuel Process. Technol.* **119**, 74–80 (2014).
43. Brudey, T. *et al.* Adsorption of lead by chemically activated carbons from three lignocellulosic precursors. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **120**, 450–463 (2016).
44. Ait Ahsaine, H. *et al.* Cationic dyes adsorption onto high surface area 'almond shell' activated carbon: Kinetics, equilibrium isotherms and surface statistical modeling. *Mater. Today Chem.* **8**, 121–132 (2018).
45. Zbair, M., Anfar, Z., Ait Ahsaine, H., El Alem, N. & Ezahri, M. Acridine orange adsorption by zinc oxide/almond shell activated carbon composite: Operational factors, mechanism and performance optimization using central composite design and surface modeling. *J. Environ. Manage.* **206**, 383–397 (2018).
46. Rodríguez-Reinoso, F., de D. López-González, J. & Berenguer, C. Activated carbons from almond shells—I: Preparation and characterization by nitrogen adsorption. *Carbon N. Y.* **20**, 513–518 (1982).
47. Rodríguez-Reinoso, F., López-González, J. d. D. & Berenguer, C. Activated carbons from almond shells—II: Characterization of the pore structure. *Carbon N. Y.* **22**, 13–18 (1984).
48. Marcilla, A., Conesa, J. A., Asensio, M. & García-García, S. M. Thermal treatment and foaming of chars obtained from almond shells: kinetic study. *Fuel* **79**, 829–836 (2000).