

Revisión sobre avances tecnológicos recientes en la producción de carbón activado a partir de residuos de la palma de aceite*

A review on Recent Technological Advancement in the Activated Carbon Production from Oil Palm Wastes

CITACIÓN: Rashidi, N. A., & Yusup, S. (2017). Revisión sobre avances tecnológicos recientes en la producción de carbón activado a partir de residuos de la palma de aceite (Adriana Arias, trad.). *Palmas*, 38(2), 86 - 118.

PALABRAS CLAVE: carbón activado, biomasa, palma de aceite, optimización, aprovechamiento de residuos.

KEYWORDS: Activated carbon, biomass, oil palm, optimization, waste valorization.

*Artículo traducido del original *A review on Recent Technological Advancement in the Activated Carbon Production from Oil Palm Wastes*, publicado en la revista *Chemical Engineering Journal*, 314(15) de 2017. Se publica con autorización de las autoras y la revista *Chemical Engineering Journal*.

NOR ADILLA RASHIDI

Departamento de Ingeniería Química,
Universidad Tecnológica Petronas –
Malasia
noradilla.88@gmail.com

SUZANA YUSUP

Departamento de Ingeniería Química,
Universidad Tecnológica Petronas –
Malasia
drsuzana_yusuf@utp.edu.my

Resumen

El potencial del carbón activado como elemento adsorbente ha sido reconocido en diversas aplicaciones debido a su bajo costo, su estructura porosa bien desarrollada y su elevada capacidad de adsorción. En la actualidad, la abundancia de residuos del cultivo de palma de aceite ha generado ciertos problemas ambientales. En consecuencia, estos desechos agrícolas podrían ser empleados como posibles precursores de bajo costo para la producción de carbón activado. Este artículo de revisión es un examen muy completo de avances recientes (2011-presente) en la utilización de residuos del cultivo de palma de aceite como origen de la producción de carbón activado. A lo largo de la revisión se hace énfasis en la metodología reciente de activación aplicada a los residuos de este cultivo, la cual comprende las modalidades de calentamiento térmico en horno convencional y de calentamiento por microondas. Así mismo, se hace referencia a los diseños experimentales aplicados a la fabricación de carbones activados a partir de residuos de palma de aceite. En términos generales, este artículo ayuda a los investigadores a avanzar en la búsqueda de una técnica sencilla y económicamente viable para la producción de carbón activado con propiedades fisicoquímicas sobresalientes y una excelente capacidad de adsorción a partir de los residuos provenientes de la palma de aceite.

Abstract

The activated carbon is acknowledged as a promising adsorbent to be applied in various applications due to its low cost, well-developed pore structures, and high adsorption capacity. At present, the increasing abundance of oil palm wastes has resulted in various environmental problems. Accordingly, these agro wastes can be employed as potential low-cost precursors for the activated carbon production. This review paper presents a comprehensive overview on the recent advancement in the utilization of oil palm wastes as the origin of the activated carbon production, specifically from the year 2011 to the present. Throughout this review paper, a strong emphasis is put on the recent activation methodology towards the oil palm residues. This includes the types of thermal heating mode: conventional furnace-heating and microwave-heating. The experimental designs applied in fabricating the activated carbons from the oil palm wastes are discussed. Overall, this review paper assists researchers to move forward in exploring a simple and economically-viable technique to produce oil palm wastes-based activated carbon with outstanding physiochemical properties and excellent adsorption capacity.

Introducción

Como segundo productor mundial de palma de aceite después de Indonesia, Malasia cuenta con muchas plantaciones de palma de aceite en todo su territorio. Para ser exactos, en 2013 Malasia contribuyó con 20,2 millones de toneladas métricas a la producción global de palma de aceite, cifra que aumentó a 21,25 millones en octubre de 2014 (Aditiya *et al.*, 2016). Sin embargo, la expansión acelerada de la industria de la palma de aceite puede generar consecuencias ambientales negativas debido a la acumulación de residuos. Al respecto, Ahmad, Buang & Bhat (2016) reportaron que por cada kilogramo de aceite de palma producido se generan 4 kg de biomasa seca (subproducto). Además, se ha reportado que solamente se utiliza un 10 % del racimo de fruta fresca para producir aceite, mientras que el resto se descarta como material de residuo (Kurnia *et al.*, 2016).

Entre los subproductos del proceso de beneficio de la palma de aceite se cuentan la fibra prensada (mesocarpio), el cuesco del palmiste (endocarpio) y el racimo de fruta vacío (tusa), mientras que el estípite y la hoja se producen durante las etapas de cosecha y poda (Awalludin, Sulaiman, Hashim & Nadhari, 2015; Samiran, Jaafar, Chong & Jo-Han, 2015; Uemura, Omar, Tsutsui & Yusup, 2011). Actualmente, los residuos sólidos del procesamiento de la palma de aceite se desechan a tra-

vés de quema abierta, lo cual contribuye a la generación de problemas críticos de contaminación del aire que afectan a los países vecinos (Kurnia *et al.*, 2016). Por consiguiente, para resolver este problema, el Departamento Malasio de Medioambiente promulgó en 1978 la Ley Ambiental de Regulación de la Calidad del Aire Limpio en un esfuerzo por restringir la incineración y la quema de este tipo de componentes (Singh, Ibrahim, Esa & Iliana, 2010).

Además de lo anterior, los residuos sólidos de este sector suelen dejarse dispersos en el campo, poniendo en riesgo la calidad del medioambiente a nivel local (Shinoj, Visvanathan, Panigrahi & Kochubabu, 2011). Singh *et al.* (2010) afirmaron que cuando se dispone incorrectamente de los residuos sólidos de la palma de aceite *i)* se contaminan las aguas subterráneas por lixiviación o escorrentías, *ii)* se atraen enfermedades transmitidas por vectores que se encuentran en el aire y *iii)* se afea el paisaje. Debido a las numerosas desventajas de la técnica actual de disposición, se insta a los investigadores a explorar usos posibles para los residuos sólidos de la palma. Además, se ha reportado que de los residuos generados por este cultivo solamente 10 % se mejoran para lograr un producto de valor agregado en forma de biofertilizantes, por ejemplo (Aslam, Shafigh & Jumaat, 2016).

Debido a su alta composición de carbono, se afirma que los residuos de la palma de aceite son favorables para la producción de carbón activado. En este sentido, la revisión de literatura llevada a cabo para este trabajo reveló que el porcentaje de carbono presente en estos residuos oscila entre 43 y 47 %, mientras que la ceniza constituye menos del 1 % (Cheah & Yusup, 2015; Doraiselvana, Yusup, Wai & Muda, 2015; Sing & Aris, 2013). Desde otro ángulo, la conversión de los residuos de la palma de aceite puede incrementar los ingresos económicos y elevar la condición social de los residentes vecinos a través de mayores oportunidades de empleo en la zona de cultivo; particularmente, en zonas rurales de países en desarrollo (Shuit, Tan, Lee & Kamaruddin, 2009).

Adicionalmente, mejorar los residuos de palma de aceite al convertirlos en carbón activado es estratégico debido a la creciente demanda de este adsorbente carbonoso, la cual aumentará en 2,1 toneladas métricas para 2018 (Maneerung *et al.*, 2016). Saygili & Güzel (2015) reportaron que la demanda mundial de carbón activado en 2012 era aproximadamente de 4,28 millones de toneladas métricas, siendo probable que la cifra aumente a una tasa superior de 10 % anual durante los siguientes cinco años. Por otra parte, el mercado del carbón activado se calculó en USD 2.000 millones y se prevé que aumente hasta USD 4.000 millones para 2019 (Stassen, 2015). Esta creciente demanda de carbón activado se debe a la peculiaridad de este material y a sus diversas aplicaciones, entre las que se incluyen *i)* purificación del agua, *ii)* tratamiento de aguas residuales domésticas e industriales, *iii)* desalinización, *iv)* almacenamiento de gas, *v)* purificación y separación de gas, *vi)* eliminación de contaminantes y olores, *vii)* soporte de catálisis y *viii)* aplicaciones médicas (Elton, Lessa, da Silva & da Rocha, 2012; Nabais *et al.*, 2013). Asimismo, la utilización continua de adsorbentes carbonosos se debe a su precio, el cual es 20 % inferior al precio de la zeolita o al de adsorbentes a base de polímeros (CATC, 2016).

En la actualidad, el carbón activado comercial se sintetiza a partir de precursores no renovables: coque, alquitrán y materias primas a base de carbón. La principal desventaja de utilizar estos materiales radica en que cada vez tienden a producirse menos, lo cual in-

crementa su valor, y en que la regeneración y reactivación intensiva de los carbones activados comerciales resulta en una degradación del producto, lo que conlleva a una afectación en la factibilidad económica de su producción (Gupta *et al.*, 2011). Por consiguiente, se justifica utilizar los residuos de la palma de aceite como material inicial para la producción de carbón activado. Este proceso resulta viable, puesto que las áreas dedicadas al cultivo de coco – uno de los precursores comunes de la producción de carbón activado – han mostrado una tendencia a disminuir (participación de 5 % del total de la tierra agrícola en 1987 a solamente 1,4 % en 2012), mientras que el cultivo de palma de aceite incrementa su área cultivada (cerca del 64,5 % del total del área cultivable en 2012 en comparación con 25,7 % en 1987) (Othman & Jafari, 2014).

De acuerdo con lo anterior, el principal objetivo de este artículo es proporcionar una aproximación a los avances tecnológicos en la producción de carbón activado a partir de desechos sólidos de palma de aceite utilizando el método convencional de calentamiento, el calentamiento por microondas o el método hidrotérmico. Adicionalmente, se presenta un análisis completo del método de activación a través de la física y la química para llegar a la producción de carbón activado poroso. Por último, se examina la optimización de la producción de carbón activado a través de diversos enfoques estadísticos.

Mecanismos de producción del carbón activado

El carbón activado se puede producir por medio de dos técnicas: activación física y activación química. Los precursores deben someterse a un paso de pretratamiento antes del proceso de activación. Según se describe en la literatura, en los procesos de pretratamiento intervienen varias etapas: *i)* lavado, *ii)* secado al sol o en horno, *iii)* molienda, *iv)* triturado y *v)* tamizado al tamaño de fracción deseado.

El lavado con agua es importante porque permite reducir en gran medida los compuestos de ceniza al eliminar el componente orgánico, la arena, el polvo y las impurezas, fuentes comunes de ceniza. Sulai-

man, Abdullah & Rahman (2011) investigaron las diferencias entre residuos de palma lavados (cuesco, hoja y estípite), remojando 100 g de precursores en 5 litros de agua corriente para luego dejarlos durante 10 minutos con la biomasa sin lavar. Sus hallazgos demuestran que el constituyente de ceniza en el cuesco, la hoja y el estípite de la palma disminuye a cerca de 43,6 %, 52,18 % y 7,42 %, respectivamente, con el lavado en agua (Sulaiman *et al.*, 2011).

Igualmente, el proceso de lavado con agua (fría o caliente) elimina cantidades apreciables del contenido mineral desarrollado a través del contacto directo con el suelo durante la etapa de cosecha o el proceso de transporte (Abdullah & Sulaiman, 2013). Por tanto, se prevé que haya un solo lavado con agua seguido de varios momentos de secado, puesto que un alto contenido de ceniza reduce la capacidad de adsorción y afecta la resistencia mecánica del carbón activado sintetizado (Soleimani & Kaghazchi, 2007). Además, el proceso de lavado no genera costos adicionales por el secado, puesto que la realización de esta labor es imperativa (Abdullah & Gerhauser, 2008).

Abdullah & Gerhauser (2008) también reportaron que son varios los factores que influyen en la efectividad del lavado con agua: *i)* el tipo de mezcla, *ii)* el tamaño del material, *iii)* la cantidad de agua y *iv)* el tiempo de remojo. Estos factores se resumen en la Tabla 1. Sin embargo, el lavado con agua surte efec-

to solamente para los compuestos de ceniza sueltos en la estructura; para los elementos de ceniza unidos fuertemente a la pared celular se requiere de un método agresivo, tal como el medio ácido (Sulaiman & Abdullah, 2014).

Después de la etapa de lavado y secado, los residuos de la palma se reducen de tamaño mediante técnicas como molienda, trituración y extracción. Los procesos de molienda y trituración se facilitan mediante el secado en aire y en horno de aire a 80 °C durante dos días consecutivos (Girgis & El-Hendawy, 2002). Si bien estos pasos preliminares representan un costo, Bamaga, Hussin & Ismail (2013) reportaron que pueden compensar el precio de los riesgos ambientales derivados de la mala disposición de residuos en rellenos sanitarios o por medio de otras técnicas inadecuadas. Por otra parte, tanto el tamaño como la forma de los precursores son importantes, puesto que indican la aplicación apropiada del carbón activado sintetizado. El carbón activado comercial se clasifica en términos de polvo (pulverizado), granulado y extruido (pélets); la descripción de cada tipo se muestra en la Tabla 2. Posteriormente, los residuos tratados se activan a través de un método físico o químico. En términos generales, Puligundla, Oh & Mok (2016) indicaron que el proceso de pretratamiento de la biomasa debe ceñirse a los siguientes criterios: *i)* accesibilidad y consumo reducido de energía y recursos, *ii)* bajo consumo de agua y quími-

Tabla 1. Diferentes técnicas de lavado con agua y valores resultantes de ceniza del racimo de fruta vacío.

Contenido de ceniza (% de peso)	Técnica de lavado con agua
1,03	Remojar 100 g de tusa de 250-355 µm durante 24 horas a temperatura ambiente en 7 L de agua destilada
2,14	Remojar 100 g de tusa de 2-3 cm durante 20 minutos a temperatura ambiente en 5 L de agua destilada.
3,05	Remojar 100 g de tusa de 2-3 cm durante 10 minutos a temperatura ambiente en 5 L de agua destilada
3,68	Agitación manual de 100 g de tusa de 2-3 cm durante 1 minuto a temperatura ambiente en 5 L de agua destilada
5,43	Tusa no sometida a proceso de lavado

Fuente: Elaboración propia a partir de Abdullah & Gerhauser (2008); Abdullah, Sulaiman & Gerhauser (2011).

Tabla 2. Tipo y descripción de carbón activado comercial.

Tipo	Descripción
Polvo	- Hecho de carbono pulverizado con un tamaño de partícula de < 0,18 mm y un diámetro promedio de 0,15-0,25 mm. - Utilizados en un experimento en lote seguido de filtración. - Aplicado principalmente en fase líquida y tratamiento por gas de combustión.
Granulado	- Forma irregular con partícula de tamaño 0,2-5 mm - Utilizado en una columna de adsorción en aplicación de fase líquida y gas/vapor.
Extruido (pélet)	- Combinación de carbón activado en polvo con aglutinante y fundido para obtener forma cilíndrica. - Diámetro entre 0,8 y 5,0 mm. - Aplicado principalmente en fase gaseosa. - Baja caída de presión, bajo contenido de polvo y resistencia mecánica alta.

Fuente: Elaboración propia a partir de Al-Dury (2009); Engel, Williams & Heinen (2015).

cos para no producir corriente de residuos líquidos, *iii*) bajo riesgo operacional y seguro de ejecutar, y *iv*) uso de materiales de construcción de bajo costo.

Activación física

La activación física hace referencia a un mecanismo de dos etapas que comprende un proceso de carbonización (pirólisis) bajo atmósfera inerte, seguido de una activación bajo la atmósfera de un gas oxidante como el vapor, dióxido de carbono (CO_2), mezcla binaria de CO_2 y nitrógeno (N_2), o aire a temperatura elevada entre 800 y 1.000 °C (Arami-Niya, Daud, & Mjalli, 2011; Hesas & Arami-Niya, 2015; Hesas, Arami-Niya, Daud & Sahu, 2013a; Nasrí *et al.*, 2014).

Durante el primer paso, el material carbonizado sintetizado es rico en contenido de carbón y posee una estructura de poro rudimentaria (Hidayu, Mohammad, Matali & Sharifah, 2013). Este proceso de carbonización consta de cuatro etapas principales: *i*) una primera etapa a temperatura inferior a 200 °C en la que ocurre el proceso de deshidratación y extracción de la humedad de la estructura de los residuos; *ii*) una segunda etapa que ocurre a temperatura entre 170 y 270 °C, durante la cual comienza a descomponerse la biomasa y se lleva a cabo la descarga de alquitran liviano y ácido orgánico; *iii*) una tercera fase a 270-350 °C donde la biomasa se descompone y se produce una cantidad significativa de líquido y gas durante la

producción del biomaterial carbonizado; y *iv*) una última etapa (> 350 °C) de aceleración del contenido de carbón por medio de la remoción de la materia volátil remanente (Nizamuddin *et al.*, 2016).

No obstante, el área superficial del material carbonizado es relativamente baja e insuficiente para aplicaciones prácticas, en tanto esta suele ser inferior a 300 m^2/g (Khezami, Ould-Dris & Capart, 2007), lo cual implica una menor capacidad de adsorción. Nizamuddin *et al.* (2016) reportaron que la precaria estructura de poro se debe a que las sustancias alquitranadas bloquean los poros desarrollados. Así, los materiales carbonizados preparados se deben someter a un proceso de activación para efectos de mejorar las características de textura (Nasrí *et al.*, 2014; Pietrzak *et al.*, 2014). En la Tabla 3 se muestra una compilación de la activación física de la biomasa de la palma de aceite.

Al comparar las distintas técnicas de activación, la activación física resulta ser favorable, en tanto se ha empleado extensamente a escala comercial. Este proceso también permite producir carbón activado con una estructura de poro bien desarrollada y con buena resistencia física (Lim, Srinivasakannan & Balasubramanian, 2010; Yang *et al.*, 2010). Además, este método es considerado de bajo costo y dentro de un enfoque “verde” debido a la ausencia de agentes químicos que podrían generar efectos secundarios a nivel ambiental (Shoaib & Al-Swaidan, 2015). No obstante, el tiem-

Tabla 3. Compilación de técnicas de activación física para carbón activado derivado de residuos de palma de aceite.

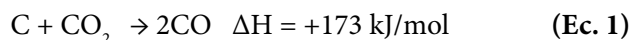
Parte	Tipo de oxidante	Área superficial máxima (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro promedio poros (nm)	Aplicación	Referencia
Tusa	Vapor	720	0.341	1,89	n/a	Hidayu <i>et al.</i> (2013)
Fibra	Vapor	603,76	0.341	4	remoción de Cd	Ma'an <i>et al.</i> (123)
Tusa	Vapor/ CO ₂	635,16/345,1	n/a	n/a	Tratamiento de efluentes de planta de beneficio (POME)	Amosa <i>et al.</i> (2014)
Tusa	CO ₂	632	0.26	n/a	n/a	Lee <i>et al.</i> (2014)
Cuesco	CO ₂	905	0.659	n/a	n/a	Herawan <i>et al.</i> (2013)
Cuesco	CO ₂	1213	0.66	2,13	Adsorción de CH ₄	Arami-Niya <i>et al.</i> (2011)

po prolongado de activación asociado con los procesos de doble etapa, el bajo rendimiento del carbón y el alto consumo de energía, son limitaciones de este proceso.

Si bien el método clásico de la activación física se refiere a procesos de múltiples etapas, Herawan, Hadi, Ayob & Putra (2013) afirmaron que este tipo de activación podría ejecutarse en una sola etapa. En los procesos de carbonización y activación de una sola etapa, los precursores tratados se calientan bajo flujo de N₂. Una vez alcanzada la temperatura especificada, el flujo de gas se cambia por un gas oxidante, el cual se reanuda durante varios minutos u horas. En otras palabras, la diferencia principal entre este método y el método convencional es que para este último se necesita de una fase de calentamiento preliminar en una atmósfera de N₂ y una de enfriamiento hasta temperatura ambiente. Por otro lado, en el proceso de una sola etapa se elimina la fase de enfriamiento después del paso de carbonización; el agente activador del gas fluye directamente desde ese momento. La activación física de una sola etapa es factible porque reduce *i)* el tiempo de operación, *ii)* el consumo de energía, *iii)* el costo del proceso y *iv)* el esfuerzo físico.

La Tabla 3 ilustra que los trabajos más recientes sobre el tema se centran en la activación con CO₂ en lugar de la activación con vapor. La literatura señala que el CO₂ es preferible como agente activador porque el gas

mismo es limpio. Además, es fácil manipular el gas a escala de laboratorio a una temperatura de 800°C debido a su baja tasa de reacción (Chowdhury *et al.*, 2013; Omri, Benzina & Ammar, 2013; Sekirifa *et al.*, 2013; Sethupathi, Bashir, Akbar & Mohamed, 2015). Durante la activación física, el CO₂ reacciona con la matriz de carbono y forma monóxido de carbono, tal como se ilustra en la Ecuación 1. De esta manera se producen los poros dentro de la matriz de carbono (Khezami *et al.*, 2013; Plaza *et al.*, 2014; Sekirifa *et al.*, 2013).

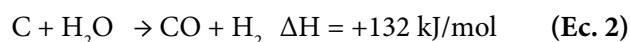


Desde el punto de vista industrial, parecería irracional utilizar CO₂ purificado debido al costo elevado de la adquisición de un tanque de CO₂ purificado. Por tanto, López, Chejne & Bathia (2015) recomendaron utilizar gas de chimenea puesto que este también contiene cantidades significativas de CO₂. Sin embargo, el gas de chimenea debe ser sometido a un pretratamiento antes de ser empleado a fin de lograr una corriente de CO₂ de alta pureza. Aunque la activación con gas de chimenea da lugar a un área superficial BET menor (804 m²/g), en comparación con la activación con CO₂ purificado (1252 m²/g), su valor no deja de estar dentro del rango de las características del carbón activado comercial (500-1500 m²/g).

Aparte de eso, la combinación de N₂ y CO₂ es también un agente activador prometedor en la pro-

ducción de carbón activado (Shoaib & Al-Swaidan, 2014, 2015a; 2015b). Al usar esta combinación se puede realizar simultáneamente tanto la eliminación de la materia volátil como la activación del mecanismo de reacción entre la matriz carbonosa y el agente activador. Desde el punto de vista industrial, la mezcla de N_2 y CO_2 se puede obtener a partir del gas de chimenea generado por la postcombustión, el cual contiene principalmente CO_2 y N_2 (Kaithwas, Prasad, Kulshreshtha & Verma, 2012).

Recientemente, Amosa *et al.* (2014) compararon las propiedades de textura de los procesos activación con CO_2 y activación con vapor (la reacción química aparece en la Ecuación 2) con respecto al racimo de fruta vacío. Los hallazgos revelaron que el carbón activado con vapor tiene un área superficial considerablemente mayor de cerca de $1185.3 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que el área superficial del carbón activado con CO_2 es cercana a $713 \text{ m}^2/\text{g}$. Las diferencias en cuanto a las características de textura se pueden justificar en términos de velocidad de reacción y del tamaño del reactante. Al respecto, Rafsanjani, Kamandari & Najjarzadeh (2013) explicaron que el carbón activado con vapor tiene un área superficial mayor porque las moléculas de vapor son más pequeñas y se difunden fácilmente, así mismo, estas reaccionan con el carbono para desarrollar la porosidad.



En esta misma línea, Hashemipour, Baroutian, Jamshidi & Abazari (2009) coincidieron en afirmar que a una temperatura de activación semejante, la velocidad de activación con vapor es sustancialmente mayor y más rápida que la activación con CO_2 , la cual es cuatro veces menor que la activación con vapor. De este modo, la activación con vapor debe realizarse preferiblemente a 900°C en lugar de 805°C , puesto que a esta última temperatura requerirá de un tiempo más largo de activación (Lopez *et al.*, 2012). La mayor reactividad de la activación con vapor se traduce en un alto porcentaje de mesoporos, mientras que el carbón activado con CO_2 tiene una estructura microporosa hasta del 90 % (Faltynowicz, Kaczmarczyk & Kulazynski, 2015), por tanto, la aplicación objetivo se debe determinar antes de realizar el proceso de activación.

Activación química

La activación química es un proceso de una sola etapa (directo) que incluye un paso de remojo previo al tratamiento térmico en atmósfera inerte a temperatura de $400\text{--}600^\circ\text{C}$ (Hui & Zaini, 2015; Loredó-Cancino *et al.*, 2013; Sangchoom & Mokaya, 2015). Comparado con la activación física, este proceso es viable económicamente debido a que la temperatura de activación es menor, el tiempo de procesamiento es más corto y el rendimiento de carbón es mayor (Hui & Zaini, 2015; Yang *et al.*, 2010).

Entre los agentes que se aplican como posibles activadores están los del grupo alcalino, tales como el hidróxido de potasio (KOH) y el carbonato de potasio (K_2CO_3); el grupo ácido, como en el caso del ácido fosfórico (H_3PO_4) y el ácido sulfúrico (H_2SO_4); y la sal metálica de transición, como el cloruro de zinc ($ZnCl_2$). Los distintos tipos de químicos reaccionan de manera diferente a los precursores y, por tanto, influyen en el comportamiento de adsorción.

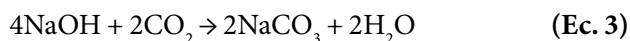
A través de sus investigaciones, Arami-Niya *et al.* (2011) y Arami-Niya, Daud & Mjalli (2010) determinaron que la activación del cuesco de la palma de aceite con H_3PO_4 producía una área superficial BET mayor y también un mayor volumen de poros en comparación con la activación con $ZnCl_2$ en condiciones semejantes de operación. La variación en la estructura del carbón activado se relaciona con la velocidad de activación, en donde se reporta que la activación con H_3PO_4 logra una velocidad mayor a 8,86 % de quema por hora en comparación con la activación con $ZnCl_2$, la cual alcanza una velocidad de quema de 2,2 % por hora (Arami-Niya *et al.*, 2011).

Es importante señalar que la técnica de mezcla del activador y los precursores puede influir en las propiedades del carbón activado. Pietrzak *et al.* (2014) estudiaron dos procedimientos: mezcla física (seca) de los precursores con un químico sólido e impregnación húmeda, en la cual el material carbonizado o los precursores se agregan a la solución de activadores. En la mezcla seca, el agente activador pulverizado se mezcla directamente con los precursores crudos o

el material carbonizado y después se lleva a cabo un proceso de tratamiento térmico (carbonización/activación). Por el contrario, en la impregnación húmeda, la biomasa se añade a una solución compuesta de agua y un agente activador, posteriormente, la mezcla se agita continuamente hasta que el agente químico se disuelve por completo. Por último, el lodo es secado antes del proceso de tratamiento térmico (Kan, Yue, Gao & Li, 2015; Pietrzak *et al.*, 2014).

Los resultados del experimento demostraron que la mezcla directa con activadores ayuda a potenciar las propiedades superficiales del carbón activado sintetizado. En comparación con el área superficial obtenida con la mezcla húmeda, la cual oscila entre 343 m²/g y 553 m²/g, el área superficial obtenida a través de la mezcla directa oscila entre 704 m²/g y 788 m²/g (Pietrzak *et al.*, 2014). Además, en un trabajo previo en el cual se utilizó hidróxido de sodio (NaOH) como agente activador, también se demostró que la mezcla en seco se traduce en un mejor desempeño fisicoquímico y de adsorción en comparación con la técnica de impregnación húmeda (Kan *et al.*, 2015).

Tal como explican Lillo-Ródenas, Carzola-Amorós & Linares-Solano (2003), durante el proceso de remojo se exponen las muestras al aire y a una atmósfera con CO₂, lo cual resulta en una carbonación con NaOH, tal como se ilustra en la Ecuación 3, y previene el desarrollo de poros. Aparte de la impregnación húmeda y la mezcla sólida, Bagheri & Abedi (2009) introdujeron un método denominado mezcla-filtración. En este proceso, la muestra se agrega a una solución saturada de químicos durante cierto período y el sólido se filtra antes del proceso subsiguiente de secado y activación. Desde el punto de vista económico, la mezcla física sin agua es preferible debido a su simplicidad y a la formulación alta en poros.



La Tabla 4 muestra una compilación de trabajos recientes sobre residuos de palma activados químicamente, en donde se puede apreciar que la mayoría de los trabajos recientes sobre el uso de precursores cru-

dos se basa en la activación con ZnCl₂. Hesas, Daud, Sahu & Arami-Niya (2013) afirmaron que el ZnCl₂ es un agente deshidratante fuerte que impide la formación de alquitrán y de otros productos líquidos inde-seables que puedan bloquear los poros creados. Adicionalmente, este compuesto acelera la evolución de la materia volátil a partir de la estructura del carbón, desarrolla poros y mejora las propiedades de sorción. Además, Wirasnita, Hadibarata, Yusoff & Yusop (2014) comprobaron el desempeño superior de la activación con ZnCl₂ a través de un estudio en el que se evidencia que el comportamiento de sorción del Bisfenol A es excepcional en el carbón activado sintetizado a partir de ZnCl₂ (21,6 mg/g), en comparación con agentes químicos como K₂CO₃, NaOH, H₂SO₄ y H₃PO₄. Sin embargo, el ZnCl₂ tiene como desventaja la corrosividad (Hernández-Montoya, García-Servin & Bueno-López, 2012; Hesas *et al.*, 2013; Pietrzak *et al.*, 2014; Yakout & El-Deen, 2012). Además, el carbón activado sintetizado mediante activación con ZnCl₂ no puede ser empleado en la industria farmacéutica ni de alimentos debido a inconvenientes de seguridad y contaminación (Asadullah, Rahman, Motin & Sultan, 2007).

Aparte del ZnCl₂, el KOH también ha sido estudiado extensamente como posible agente activador. Contrario a lo que sucede con la activación con ZnCl₂, la activación con KOH ha sido ampliamente usada en material carbonoso y, por tanto, es considerada un proceso de doble etapa. Según Cao, Xie, Lv & Bao (2006), en algunos casos el remojo con precursores crudos es inadecuado para producir carbón activado poroso, debido a que es difícil para los agentes químicos penetrar la estructura cruda. Los materiales carbonizados tienen algunos poros internos, los cuales facilitan una mejor difusión para que los activadores reaccionen con la estructura interna, creando posteriormente un carbón activado de mayor porosidad (Cao *et al.*, 2006; Hui & Zaini, 2015). En este sentido, Zaini & Kamaruddin (2013) aclararon que los materiales carbonizados son más susceptibles a la activación con KOH y, por tanto, llevan a un mayor grado de desarrollo de mesoporos y microporos. A pesar de las excelentes propiedades superficiales, su principal desventaja es el menor rendimiento de sólidos en comparación con agentes activadores tales

Tabla 4. Producción de carbón activado derivado de residuos de palma de aceite mediante activación química.

Parte	No. etapa	Agente químico	Tecnología del proceso		Área superficial máxima BET (m ² /g)	Contaminantes para adsorción	Referencia
			Carbonización	Activación			
Fibra	2 ^a	KOH	Horno	Microondas	707,79	Azul de metileno	Foo & Hameed (2011a)
Tusa	2	KOH	Horno	Microondas	807,54	Azul de metileno	Foo & Hameed (2011b)
Fibra	2	KOH	Horno	Microondas	1.223	Azul de metileno	Foo & Hameed (2012a)
Cuesco	2	KOH	Horno	Microondas	895,16	Azul de metileno	Foo & Hameed (2012b)
Cueso	2	KOH	Horno	Horno	1.890	CO ₂	Ello <i>et al.</i> (2013)
Tusa	1	KOH	-	Horno	n/a	Rodamina B	Auta (2012)
Tusa	1	KOH	-	Horno	663	-	Abdul-Khalil <i>et al.</i> (2013)
Cuesco	1	KOH	-	Microondas	1.630,4	CO ₂	Hesas <i>et al.</i> (2015)
Cuesco	1 ^b	H ₃ PO ₄ /KOH	-	Horno	490/810	Ácido carboxílico	Ruiz <i>et al.</i> (2015)
Cuesco	1	H ₃ PO ₄	-	Microondas	630	-	Yacob <i>et al.</i> (2013)
Fibra	1	H ₃ PO ₄	-	Horno	715,63	Plomo	Nwabanne & Igbokwe (2012)
Cuesco	1	H ₃ PO ₄	1	Microondas	1.473,55	Azul de metileno	Kundu <i>et al.</i> (2012)
Fibra/cuesco	1 ^b	K ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	-	Sin especificar	1.030-1.080	-	Evbuomwan <i>et al.</i> (2013)
Cuesco	1	ZnCl ₂	-	Horno/Microondas	1.672/1.195	-	Hesas <i>et al.</i> (2013a)
Cuesco	1	ZnCl ₂	-	Microondas	1.253,5	Azul de metileno	Hesas <i>et al.</i> (2013c)
Cuesco	1	ZnCl ₂	-	Microondas	858	Azul de metileno	Zaini <i>et al.</i> (2014)
Tusa	1	ZnCl ₂	-	Horno	86,62	Bisfenol A	Wirasnita <i>et al.</i> (2014)
Cuesco	2	Na ₂ CO ₃ /ZnCl ₂	Horno	Horno	742,34/551,05	Sulfuro de hidrógeno	Hussaro (2014)

^a Las dos etapas implican carbonización - remojo - activación con N₂.

^b Una etapa implica remojo - activación con N₂ (sin carbonización preliminar).

como H_3PO_4 y ZnCl_2 (Hui & Zaini, 2015). Desde el punto de vista ambiental, el hidróxido metálico no es una opción deseable, debido a que es un compuesto tóxico y peligroso. Por tanto, se sugiere como alternativa un químico mucho más seguro, tal como el K_2CO_3 (Chowdhury *et al.*, 2013; Hernández-Montoya *et al.*, 2012).

El KOH puede contribuir a generar afectaciones en el ser humano en forma de lesiones graves de la vía gastrointestinal o, en el peor de los casos, conducir a la muerte (Hui & Zaini, 2015). Además, el KOH normalmente no se vaporiza por completo durante el tratamiento térmico, puesto que su punto de ebullición de 1.327°C es relativamente más alto que la temperatura de activación aplicada. Como tal, el efluente obtenido durante el lavado final puede contener químicos, provocando altos niveles de toxicidad en el agua (Hui & Zaini, 2015). Debido a las características peligrosas de estos agentes químicos, es preciso enfatizar la necesidad de usar precauciones de seguridad a fin de reducir los riesgos para la salud.

Otra de las desventajas de la activación química es que se debe realizar un proceso meticuloso de lavado con el fin de eliminar el agente activador de la estructura de carbón (Alslaibi, Abustan, Ahmad & Foul, 2013; Reddy & Al-Shoaibi, 2012). Frente

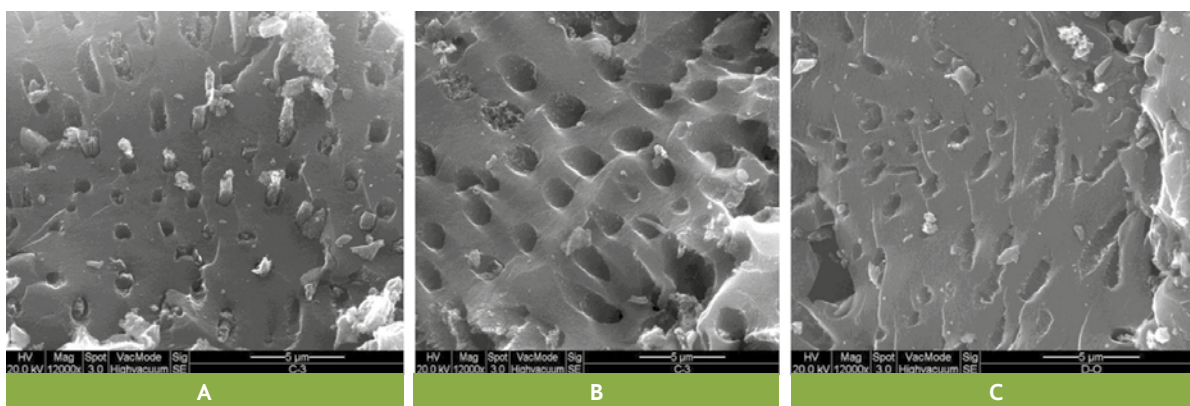
a esto, Reddy & Al-Shoaibi (2012) reportaron que la etapa de lavado es muy prolongada puesto que se necesitan varios ciclos de lavado para erradicar por completo el agente activador de las estructuras de carbón. Además, esta labor genera un efluente tóxico contaminante del agua y, por tanto, puede demandar un tratamiento secundario (Yang *et al.*, 2010; Rashidi *et al.*, 2012).

Al reconocer las consecuencias desastrosas de descargar el efluente a una corriente de agua adyacente, Zaini *et al.* (2014) recuperaron el ZnCl_2 en la etapa de lavado y reutilizaron los químicos para otro proceso de activación subsiguiente. El ZnCl_2 reciclado produce buen carbón activado, aunque su área superficial ($345\text{ m}^2/\text{g}$) y rendimiento (51,4 % del peso) son inferiores que cuando se utilizan químicos nuevos, para los cuales el área superficial es de $858\text{ m}^2/\text{g}$ y el rendimiento es de 70,0 % del peso (Zaini *et al.*, 2014).

Asimismo, Lim, Srinivasakannan & Al-Shoaibi (2015) reportaron que el área superficial BET del carbón activado disminuye de $2.153\text{ m}^2/\text{g}$ cuando se utiliza H_3PO_4 nuevo a $941\text{ m}^2/\text{g}$ cuando se utiliza H_3PO_4 reciclado. La reducción drástica en el desarrollo de porosidad se demuestra a través de la morfología de la superficie, tal como se ilustra en la Figura 1. El beneficio de reciclar los agentes de activación es una

Figura 1. Imagen de microscopía electrónica de barrido de carbón activado: **a.** etapa incompleta de lavado; **b.** lavado completo; y **c.** carbón activado por vía de activación con H_3PO_4 reciclado.

Fuente: Lim *et al.* (2015, p. 507).



reducción del costo total de operación puesto que se pueden minimizar las compras frecuentes de químicos nuevos (Yuan, Kim & Jia, 2012).

Activación fisicoquímica

Además de la activación química y física, también se puede producir carbón activado mediante un proceso de activación fisicoquímica, el cual implica el remojo de los precursores crudos/materiales carbonizados seguido de un tratamiento térmico en presencia de gas oxidante, o cambio de la atmósfera de N_2 a gas oxidante a temperatura elevada (Hernández-Montoya *et al.*, 2012; Nasri *et al.*, 2015; Salman, Njoku & Hameed, 2011). La activación fisicoquímica puede referirse también a la combinación de métodos físicos y químicos de activación, tal como la activación química convencional que involucra remojo químico de los precursores crudos/materiales carbonizados y carbonización con N_2 , seguida de un paso adicional de activación física en presencia de gas oxidante (Arami-Niya *et al.*, 2011, 2012; Hamad, 2015).

La combinación de activación química y física contribuye al desarrollo de carbones activados con características químicas y de textura diferentes a las del carbón activado fabricado a partir de un solo método de activación (Bashir, Ibrahim, Ismail & Jaya, 2015). Chowdhury *et al.* (2013) explicaron que la activación fisicoquímica se aplica cuando el agente químico no es eliminado por completo, ni siquiera después de la etapa de lavado, lo cual ocasiona el bloqueo de los poros. Por esa razón se necesita gasificación adicional en presencia de vapor o CO_2 , a fin de promover la formación de poros. En la Tabla 5 se presenta una compilación de trabajos anteriores relacionados con activación fisicoquímica de biomasa de palma de aceite.

La práctica común que se ha aplicado para producir carbones activados mediante activación fisicoquímica ha sido un tratamiento químico después de la carbonización, en el cual se remojan los materiales carbonizados con un agente químico antes de la activación con vapor o CO_2 . Lee *et al.* (2014) explicaron que es importante la secuencia del tratamiento químico, bien sea antes de la pirólisis con N_2 (tratamiento

químico previo a la carbonización) o después de ello (tratamiento químico después de la carbonización), puesto que cada metodología da lugar a carbones activados de características diferentes. Los hallazgos de estos autores demostraron que cuando se tratan químicamente las muestras previamente carbonizadas y se someten a pirólisis con N_2 y activación con CO_2 , su área superficial es de aproximadamente $990 \text{ m}^2/\text{g}$ y una porosidad cercana a $0,42 \text{ cm}^3/\text{g}$. Por otro lado, el tratamiento químico de la muestra pirolisada (carbonizada) produce un área superficial relativamente baja ($680 \text{ m}^2/\text{g}$) y un volumen total de poro de $0,30 \text{ cm}^3/\text{g}$. Esta menor área superficial que se obtiene con el tratamiento químico después de la carbonización se debe al bloqueo de los poros causado por estos agentes químicos, con lo que se impide el acceso de las moléculas de CO_2 a las estructuras interiores durante la activación física.

Arami-Niya *et al.* (2012) afirmaron que la activación fisicoquímica permite producir un poro bien desarrollado y homogéneo, tal como se ilustra en la Figura 2, en donde la formulación de los poros en la superficie del carbón sigue la secuencia: activación fisicoquímica > activación química solamente > cuesto de palma crudo. La activación fisicoquímica produce un carbón activado con propiedades de textura diferentes en comparación con los carbones activados exclusivamente con un método químico o físico único.

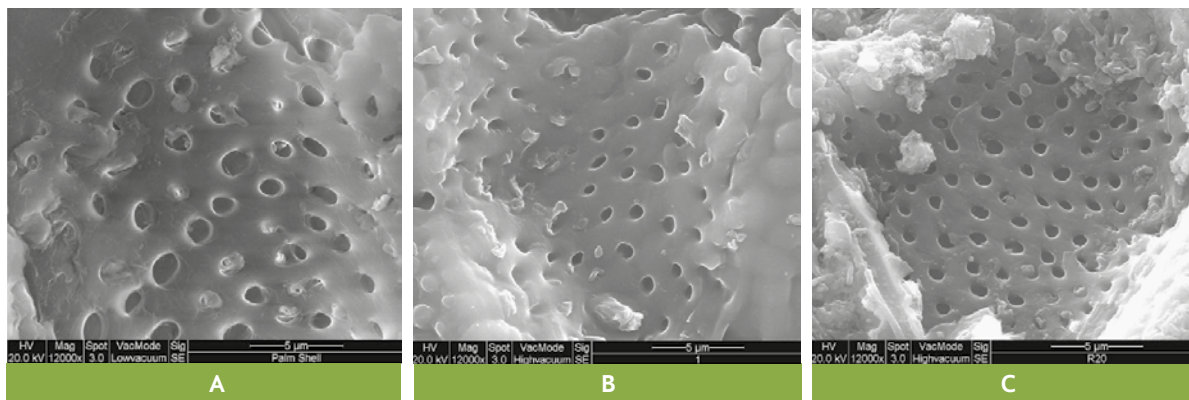
Además, Arami-Niya *et al.* (2012) reportaron que la activación fisicoquímica en la cual se combina la activación con H_3PO_4 y con CO_2 produce carbón activado poroso con un área superficial de $1035\text{-}1653 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que el rango de área superficial obtenido a partir de la activación con CO_2 es solamente cercana a $554\text{-}1213 \text{ m}^2/\text{g}$. Además, el área superficial máxima obtenida a partir de la combinación de H_3PO_4 con CO_2 se logra con un tiempo de retención de 5 horas, mientras que el tiempo óptimo de retención en el proceso de activación solo con CO_2 es de 7 horas. El tiempo prolongado y el consumo elevado de energía en un esfuerzo por obtener unas mejores características de textura sugiere que la activación con CO_2 implica costos de operación mucho más altos (Arami-Niya *et al.*, 2012).

Tabla 5. Activación fisicoquímica de la biomasa de palma de aceite.

Precusores	Agente químico	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen total de poros (cm ³ /g)	Aplicación	Referencia
Método 1: Remojo del precursor crudo/material carbonizado → tratamiento térmico directamente bajo CO ₂ o cambio a CO ₂ a temperatura elevada					
Tusa (carbonizada)	KOH	720	0,34	Captura de CO ₂	Nasri <i>et al.</i> (2015)
Hojas (carbonizadas)	KOH	1.237,13	0.667	Eliminación de plaguicidas	Salman (2014)
Tusa (carbonizada)	H ₂ SO ₄	680	0,30	-	Lee <i>et al.</i> (2014)
Método 2: Combinación de activación física y química (remojo de precursores crudos/material carbonizado → carbonización con N ₂ → activación con CO ₂)					
Cuesco (crudo)	KOH	1.614	0,57	-	Hamad (2015)
Cuesco (crudo)	H ₃ PO ₄	642	0,28	Adsorción de CH ₄	Arami-Niya <i>et al.</i> (2012)
Cuesco (crudo)	H ₃ PO ₄ /ZnCl ₂	1.653/1.118	0,94/0,51	Adsorción de CH ₄	Arami-Niya <i>et al.</i> (2011)

Figura 2. Morfología de: **a.** cuesco crudo de palma; **b.** carbón activado por sintetización química; y **c.** carbón activado sintetizado por el método fisicoquímico.

Fuente: Arami-Niya *et al.* (2012, p. 782).



Aparte de esto, se ha reportado que la activación de la fibra de palma de aceite solamente con CO₂ se traduce en una menor área superficial (632 m²/g) y un menor volumen de poros (0,26 m³/g), en comparación con las propiedades de textura del carbón activado sintetizado mediante activación fisicoquímica

con H₂SO₄ y CO₂ como agentes activadores (Lee *et al.*, 2014). Hesas *et al.* (2015) reportaron hallazgos semejantes, en los que se produjo un carbón activado superior después de 15 minutos de aplicar la activación fisicoquímica mediante remojo con KOH seguida de activación con CO₂. Por otra parte, la activación con-

vencional con KOH produce carbón activado poroso en 30 minutos. Las diferencias en cuanto a las propiedades de textura pueden deberse al comportamiento de estos agentes activadores; el N_2 es un gas inerte que no reacciona con los precursores, mientras que el CO_2 reacciona y elimina los carbones desorganizados durante el proceso de calentamiento.

En la capacidad de adsorción no influye solamente el área superficial sino también el promedio de ancho de los poros. La activación fisicoquímica por la vía del $ZnCl_2$ y del H_3PO_4 produce material poroso con un diámetro promedio de poro de 1,9-2,24 nm y 1,95-2,67 nm, respectivamente, mientras que los carbones activados con CO_2 tienen poros de diámetro promedio de 1,95-2,13 nm (Arami-Niya *et al.*, 2011). Nasrí *et al.* (2014) observaron el comportamiento de la activación fisicoquímica que tiende a ampliar la porosidad. Los resultados de estos autores demostraron que las hojas de la palma de aceite sometidas a activación fisicoquímica no pueden absorber grandes cantidades de CO_2 pese a su gran área superficial de 807,54 m²/g y volumen total de poros de 0,45 cm³/g. Por otro lado, el carbón activado sometido a síntesis química logra una alta capacidad de sorción con CO_2 debido a que el menor ancho de los poros (1,9 nm) se adapta a la aplicación de la fase gaseosa, a pesar de su menor área superficial (720 m²/g) y menor volumen de poros (0,34 m³/g).

Avances de los métodos térmicos en la producción de carbón activado

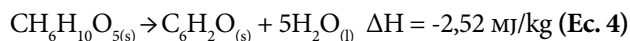
Carbonización hidrotérmica

Los investigadores comienzan a prestar mayor atención a la carbonización hidrotérmica de la biomasa como alternativa para la producción de carbón activado con un menor consumo de energía. Esto es importante puesto que el consumo de energía influye directamente sobre los costos de operación. Islam *et al.* (2015) coincidieron en que las condiciones de operación para la carbonización hidrotérmica son más fáciles en comparación con el proceso convencional de carbonización (pirólisis).

Al igual que la carbonización convencional, una carbonización hidrotérmica exotérmica tiende a enriquecer el contenido de carbón antes de la activación. Sin embargo, la temperatura elevada de la carbonización convencional (400-600 °C) y la emisión de gases peligrosos son desfavorables (Sevilla, Maciá-Agulló & Fuertes, 2011). Por tanto, se introduce la carbonización hidrotérmica, la cual, contrario a lo que sucede con el proceso de carbonización convencional, no produce humo y cuyo sintetizado se conoce como material hidrocarbonizado (Nizamuddin *et al.*, 2016).

El proceso se realiza durante pocas horas dentro de un reactor de autoclave, a una temperatura que oscila entre 180 y 200 °C en una suspensión de agua a presión saturada (Funke & Ziegler, 2010). Reza *et al.* (2014) reportaron que la carbonización hidrotérmica es parte de una conversión termoquímica de la biomasa que opera a 180 °C y puede subir hasta 280 °C. Este proceso se ejecuta a una presión ligeramente superior a la presión de saturación del agua, con el fin de garantizar que el agua permanezca en fase líquida y bajo una atmósfera inerte. El tiempo de reacción varía entre 1 minuto y varias horas, aunque la mayoría de las reacciones ocurren durante los primeros 20 minutos (Reza *et al.*, 2014).

En otras palabras, la carbonización hidrotérmica se realiza en la fase líquida, mientras que la carbonización estándar se realiza en una atmósfera inerte a una temperatura elevada (Libra *et al.*, 2011; Sangchoom & Mokaya, 2015). La reacción en la carbonización hidrotérmica del material lignocelulósico aparece simplificada en la Ecuación 4 (Jamari & Howse, 2012).



Puesto que la carbonización hidrotérmica se realiza en estado líquido, se elimina la necesidad de una etapa preliminar de secado. Esto significa también que el proceso se puede aplicar a biomasa con alto contenido de humedad, con lo cual se ahorra energía, tiempo y el costo de secado de los precursores. A diferencia de la carbonización convencional que no permite utilizar biomasa con alto contenido de

humedad, la cual requiere una temperatura elevada para la vaporización completa, la presencia de agua en la carbonización hidrotérmica es favorable porque actúa como medio de reacción y también como reactante; por tanto, acelera el proceso de carbonización (Nizamuddin *et al.*, 2016). Igualmente, este proceso es más amigable con el medioambiente en comparación con la carbonización clásica, puesto que no se liberan gases peligrosos como CO₂, óxido de nitrógeno y óxido de sulfuro, los cuales se disuelven en el agua. Por consiguiente, no es necesario instalar dispositivos adicionales para evitar la contaminación del aire (Kalderis, Kotti, Méndez & Gascó, 2014).

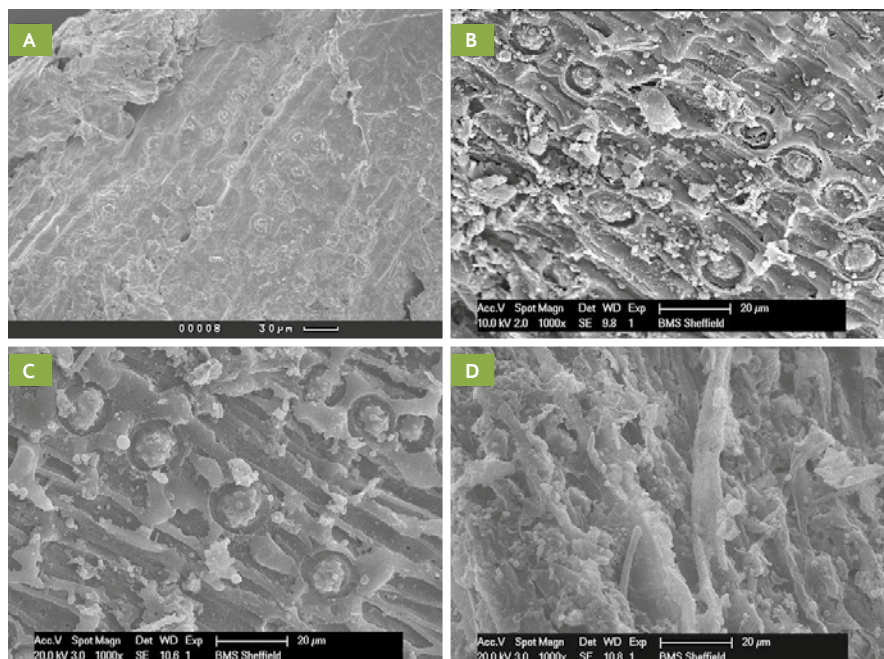
Los materiales carbonizados por el método hidrotérmico a partir de residuos de palma aceitera tienen un gran potencial como precursores en la producción de carbón activado porque en su estructura están presentes altos compuestos de carbono. Trabajos anteriores han demostrado que el tratamiento hidrotérmico de la biomasa de esta especie de palma aumenta el contenido de carbono en 50-70 % del peso (Jamari & Howse, 2012; Nizamuddin *et al.*, 2015; Parsheti, Hoekman & Balasubramanian, 2013), comparable con el análisis elemental del material carbonizado sintetizado a partir de la pirólisis convencional. Al igual que el proceso de carbonización, el tratamiento térmico crea una rudimen-

taria estructura de poro específicamente a temperatura elevada, tal como se ilustra en la Figura 3. Además, debido a la menor temperatura y el menor tiempo de reacción del proceso hidrotérmico, el rendimiento sólido es significativamente mayor, comparado con el que se produce a través de la carbonización lenta. El rendimiento máximo obtenido mediante la carbonización hidrotérmica del estípote de la palma es de cerca de 67,8 % del peso, mientras que el material obtenido a través de la carbonización estándar solamente tiene un rendimiento de 42 % peso (Nizamuddin *et al.*, 2016).

No obstante, el uso de material carbonizado por proceso hidrotérmico a partir de residuos de palma de aceite como precursores de carbón activado, no ha sido aún implementado. Sin embargo, se ha utilizado el material hidrocarbonizado de otras biomásas como la lignina (Sangchoom & Mokaya, 2015), la semilla de dátil (Islam *et al.*, 2015), el tallo de girasol (Roman *et al.*, 2013), la cáscara de nuez (Martins *et al.*, 2015; Roman *et al.*, 2013), la pepa de aceituna (Roman *et al.*, 2013), la cáscara de arroz (Wang *et al.*, 2011; Yang *et al.*, 2014), la cáscara de coco (Jain, Balasubramanian & Srinivasan, 2015a, 2015b) y el aserrín (Sevilla & Fuertes, 2011; Sevilla, Fuertes & Mokaya, 2011) como material inicial para la producción de carbón activado.

Figura 3. Imagen de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) de la morfología de: **a.** racimo vacío crudo; **b.** material hidrocarbonizado a 180 °C, **c.** material hidrocarbonizado a 200 °C; y **d.** material hidrocarbonizado a 220° C.

Fuente: Jamari & Howse (2012, p. 86).



Activación en horno vs. procesamiento por microondas

Tradicionalmente, para la producción de carbón activado el calentamiento térmico se realiza en un horno eléctrico, en donde la fuente de poder está ubicada por fuera del lecho y la energía es transferida desde una superficie externa hasta el interior por medio de conducción, convección o radiación (Hesas *et al.*, 2013a; Lin & Chen, 2015; Menéndez *et al.*, 1999; Yang *et al.*, 2010).

El gradiente térmico entre las superficies calientes del exterior y el interior puede hacer que se necesite largo tiempo para lograr la temperatura de activación deseada, por lo que los precursores carbonosos podrían transformarse en ceniza. Así mismo, el tiempo prolongado de activación puede ser de varias horas o hasta semanas, resultando en costos elevados de procesamiento debido al elevado consumo de energía y gas (Kubota, Hata & Matsuda, 2009; Li *et al.*, 2008; Oghbaei & Mirzaee, 2010; Yuen & Hameed, 2009). Sobre el tema, Oghbaei & Mirzaee (2010) afirmaron que el alto costo asociado con el uso del horno para calentar tiene relación directa con el número de elementos de calentamiento integrados en el horno a fin de lograr y mantener la temperatura elevada.

Por consiguiente, las desventajas de usar el horno eléctrico para el proceso de activación han llevado a los investigadores a optar por un sistema de microondas, el cual se ha constituido como un método prometedor para reemplazar la forma convencional de calentamiento. A diferencia de la técnica anterior, el sistema de microondas aporta energía a todas las muestras a través de un calentamiento dieléctrico mediante el cual el calor se transfiere desde el centro hacia la superficie de los materiales externos (Koo *et al.*, 2015; Lin & Chen, 2015). En otras palabras, en el proceso de microondas, la muestra absorbe una energía electromagnética cuya frecuencia oscila entre 0,3 y 300 GHz (en términos volumétricos) y luego la convierte en energía (Oghbaei & Mirzaee, 2010).

Posteriormente, el calor generado se distribuye uniformemente a los materiales, mejorando las características del carbón activado (Kundu *et al.*, 2015). Kim, Lee & Lee (2014) reportaron que el calentamiento por

microondas tiene el potencial de transmitir energía a la velocidad de la luz y no requiere de conducción ni convección, razón por la cual este proceso es mucho más rápido que el calentamiento en horno. Los beneficios del calentamiento por microondas reportados por la literatura son los siguientes (Dehdashti, Khavanin, Rezaee & Assilian, 2011; Jones *et al.*, 2002; Koo *et al.*, 2015; Kubota *et al.*, 2009; Menéndez *et al.*, 2010):

- a. Velocidad rápida de calentamiento y menor tiempo de procesamiento.
- b. Ausencia de contacto directo entre la fuente de calor y la muestra.
- c. Calentamiento selectivo y volumétrico.
- d. Transferencia de energía en lugar de calor.
- e. Calentamiento desde el interior del cuerpo de la muestra (calentamiento interno).
- f. Reducción del tamaño del equipo.
- g. Reducción de los costos de operación en términos de consumo de energía, volumen de gas y rendimiento del producto.
- h. Alto nivel de seguridad debido a que no hay sobrecalentamiento y la aplicación de un control automatizado.

Debido a los diferentes mecanismos de calentamiento entre el horno eléctrico y el sistema de microondas se obtienen carbones activados con propiedades fisicoquímicas igualmente diferentes. En estudios anteriores se determinó que para el calentamiento por microondas con residuos de palma aceitera el método de activación química es el más empleado. En este sentido, Zaini & Kamaruddin (2013) dividieron el proceso en *i*) activación inducida por microondas, en donde el material carbonizado es remojado antes del calentamiento, y *ii*) calentamiento directo de precursores crudos por microondas, en el cual estos materiales son remojados químicamente sin carbonización previa.

Hesas *et al.* (2013a) compararon el calentamiento convencional y el calentamiento por microondas en cuesco crudo de palma remojado en ZnCl_2 . Sus hallazgos determinaron que tanto el área superficial como el volumen total de poros son excepcionalmente mayores con el uso de un sistema de horno convencional. Las menores propiedades de textura obtenidas cuando se aplica directamente el calentamiento por microondas a precursores crudos remojados justifican la importancia de llevar a cabo la carbonización previa del material. Esto sucede debido a que los materiales carbonizados son susceptibles a la radiación de las microondas (Zaini & Kamarudding, 2012). Sin embargo, Zini & Kamaruddin (2012) sugirieron que se puede obviar el paso de la carbonización utilizando como activadores hidróxidos alcalinos como KOH y NaOH, lo cual demuestra que el calentamiento por microondas depende tanto de la polaridad como de las características receptivas del agente activador, además de la naturaleza misma de los precursores. La Figura 4 ilustra una distinción de las características superficiales entre el calentamiento en horno y el calentamiento por microondas.

En la Figura 5 es evidente la aplicabilidad del procesamiento por microondas para producir una estructura de poro uniforme. La morfología superficial del carbón activado mediante calentamiento por microondas muestra abundantes cavidades y poros, mientras que las muestras sometidas a calentamiento convencional

muestran una superficie pobre. La diferencia de morfología puede originarse en el tiempo de activación, donde el tiempo prolongado de procesamiento en horno (2 horas) destruye las estructuras de poro, a diferencia de lo que sucede con la técnica de microondas en la cual el tiempo de activación es de 15 minutos (Hesas *et al.*, 2013a). Adicionalmente, esta figura muestra la reacción rápida e intensa de la materia volátil en el reactor de microondas, ya que esta materia se libera más rápidamente de la superficie y forma una estructura porosa, pese al menor tiempo de calentamiento al que es sometida (Hesas *et al.*, 2013a). Por tanto, se justifica el uso industrial de la unidad de microondas a pesar de la elevada inversión de capital, considerando que las condiciones de operación contribuyen a un menor costo total (Puligundla, Oh & Mok, 2016).

Optimización de la producción de carbón activado

En la actualidad, los carbones activados se sintetizan principalmente con base en un método de “un parámetro a la vez”, según el cual se modifica el parámetro de interés mientras que los demás se mantienen fijos (Czitrom, 1999; Reddy *et al.*, 2012; Shivayogimath & Inani, 2014; Suresh, Srivastava & Mishra, 2013). Sin embargo, Inamdar *et al.* (2013) reportaron que el método convencional es costoso y dispendioso, lo cual lo hace económicamente desfavorable; sumado a que el

Figura 4. Comparación entre el proceso convencional y el proceso de activación química en microondas con respecto a las características superficiales de diversos precursores.

Fuente: elaboración propia con base en Alslaibi *et al.* (2013), Alslaibi, Abustan, Ahmad & Foul (2014), Hesas *et al.* (2013a), Liu, Zheng, Wang & Guo (2010).

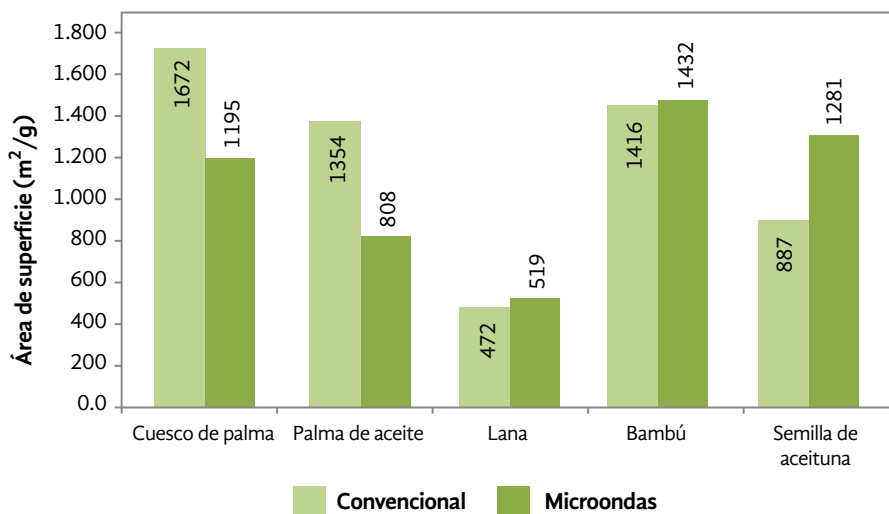
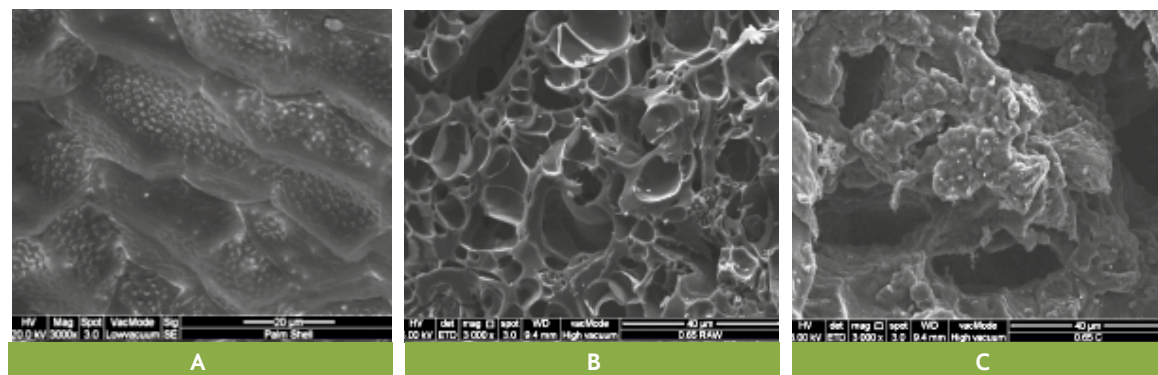


Figura 5. Morfología superficial de: **a.** cuesco crudo de palma; **b.** carbón activado sintetizado en microondas; y **c.** carbón activado sintetizado en horno.

Fuente: Hesas *et al.* (2013a, p. 182).



método tampoco describe la interacción de parámetros con la respuesta escogida (Inamdar *et al.*, 2013; Suresh *et al.*, 2013).

Desde el punto de vista de la ingeniería, el proceso de optimización se refiere al desempeño sobresaliente de un sistema o proceso cuando se aplica una combinación de parámetros que contribuye a la mejor de las respuestas (Asghar, Abdul-Raman, & Daud, 2014). En un esfuerzo por minimizar el número total de corridas experimentales, el costo, el tiempo de procesamiento y el esfuerzo físico, se ha establecido un diseño de experimento que implica un método multivariado para resolver este complejo problema de ingeniería. Entre los paquetes de software comúnmente utilizados para el método multivariado están *Design Expert* (Stat-Ease Inc., EE.UU.) y *Minitab* (Minitab Inc., EE.UU.) (Asghar *et al.*, 2014; Wang & Wan, 2009).

Las ventajas del método multivariado son, entre otras, que permite un conocimiento global del proceso, analiza la interacción entre los parámetros y minimiza el número total de corridas experimentales (Czitrom, 1999; Asghar *et al.*, 2014). Por ejemplo, en un proceso de activación en el cual se evalúan cuatro parámetros con tres niveles se necesitan 81 corridas con el método clásico; lo contrario sucede con el diseño Taguchi, según el cual los experimentos se realizan con 9 corridas únicamente (Mishra, Bejoy & Sharon, 2005). Los diseños de experimento comúnmente aplicados en la producción de carbones activados a partir

de desechos de palma aceitera son el arreglo ortogonal de Taguchi y la metodología de respuesta de superficie (RSM por su sigla en inglés).

En el primer paso se realiza un análisis de tamizaje para analizar los factores significativos para ese proceso en particular. Este paso determina la dirección futura del trabajo de investigación (Enochson, Brittberg & Lindahl, 2012; Matos, Tarley, Ferreira & Arruda, 2005). El análisis de tamizaje se puede realizar un diseño factorial completo o un diseño factorial fraccionado. En el diseño factorial completo se investiga una combinación de parámetros k en dos niveles; esto se simplifica como 2^k .

Alam, Ameem, Muyibi & Kabbashi (2009) aplicaron el diseño factorial completo para preparar carbón activado de racimos vacíos por la vía del CO_2 ; se estudiaron variables como la temperatura de activación, el tiempo de retención y el flujo de CO_2 , entre otras. Asimismo, Ma'an, Muyibi & Amode (2011) emplearon un diseño factorial completo para activación con vapor de la fibra de palma y las variables incluidas fueron temperatura, tiempo de activación y tasa del flujo de vapor.

Sin embargo, el diseño factorial completo no es un método favorable, especialmente cuando el número de parámetros es alto, porque aumenta también el número total de corridas experimentales. Desde el punto de vista económico, un tamizaje preliminar no debe consumir más de >25 % del presupuesto asignado (Wass,

2010). Así, cuando hay un gran número de parámetros de por medio, se recomienda aplicar el diseño factorial fraccionado (2^{k-p}). Por ejemplo, cuando es necesario evaluar siete parámetros, se necesitan 128 corridas experimentales con el diseño factorial completo. Por otro lado, el número total de corridas experimentales se reduce a 16 cuando se aplica el diseño factorial fraccionado (Isoda *et al.*, 2014).

El diseño experimental de Taguchi es un tipo de factorial fraccionado que se basa en un arreglo ortogonal en el cual se estudia la significancia de los parámetros operativos en una serie pequeña de corridas (Wang & Wan, 2009). En toda la aplicación de este diseño se identifica la contribución de los parámetros por medio de un análisis de varianza y una relación de señal a ruido (S/R), la cual mide la robustez del proceso y se define como una desviación entre el valor medido y el valor deseado; el término “señal” se refiere al valor promedio y el “ruido” se refiere a una desviación estándar (Asghar *et al.*, 2014; Khare & Kumar, 2012).

Dependiendo del objetivo de la investigación, la relación de S/R se puede clasificar en términos de que menor es mejor, mayor es mejor, y nominal es mejor (Rashidi *et al.*, 2012). Esta se calcula aplicando las ecuaciones 5-7 (Khare & Kumar, 2012). La relación “menor es mejor” se utiliza cuando se escogen como respuesta las propiedades indeseables, es decir, el defecto. La relación “mayor es mejor” se aplica siempre que hay que maximizar la respuesta, como por ejemplo el área superficial (Rashidi, Yusup & Hameed, 2013). Los trabajos anteriores en los cuales se ha aplicado el arreglo ortogonal de Taguchi se resumen en la Tabla 6.

Menor es mejor:

$$-10 \log \frac{1}{n} (\sum y^2) \quad (\text{Ec. 5})$$

Mayor es mejor:

$$-10 \log \frac{1}{n} (\sum \frac{1}{y^2}) \quad (\text{Ec. 6})$$

Tabla 6. Trabajos recientes sobre el proceso de optimización del carbón activado derivado de biomasa de palma de aceite.

Parte	Tipo de activación	Tipo de calentamiento	Parámetros bajo evaluación	Referencias
Arreglo ortogonal de Taguchi				
Cuesco	Química	Microondas	Tiempo de irradiación, potencia, concentración de los activadores químicos, relación de remojo.	Kundu <i>et al.</i> (2015)
Cuesco, fibra	Física	Horno	Tipos de precursores crudos, tamaño de partícula, temperatura, velocidad de calentamiento, tiempo de retención, tasa de flujo del gas.	Rashidi <i>et al.</i> (2012)
Metodología de superficie de respuesta (RSM) con diseño compuesto central				
Tusa	Física	Horno	Temperatura, tiempo de activación.	Kadir <i>et al.</i> (2014)
Cuesco	Química	Microondas	Potencia de las microondas, tiempo de activación, relación de remojo, tamaño.	Hesas <i>et al.</i> (2013c)
Cuesco	Química	Microondas	Tiempo de irradiación, potencia de las microondas, relación de remojo, concentración de H_2SO_4 .	Kundu <i>et al.</i> (2015)
Cuesco	Fisicoquímica	Horno	Temperatura y tiempo de activación física, relación de remojo.	Arami-Niya <i>et al.</i> (2012)
Hojas	Fisicoquímica	Horno	Temperatura, tiempo de activación, relación de remojo.	Salman (2014)

Nominal es mejor:

$$-10 \log \left(\frac{\bar{y}^2}{s_y^2} \right) \quad (\text{Ec. 7})$$

donde n es el número de observaciones, y son los datos observados, $\bar{y}$ es el promedio de datos observados y s_y^2 es varianza de y .

Después de la etapa de tamizaje viene un paso de optimización en el cual se determinan los valores de los parámetros significativos que contribuyen al desempeño óptimo (Enochson *et al.*, 2012; Mohammad *et al.*, 2014). La optimización del carbón activado derivado de los desechos de palma de aceite se realiza principalmente a través de RSM y un diseño compuesto central (Arami-Niya *et al.*, 2012; Hesas *et al.*, 2013c; Kadir *et al.*, 2013; Kundu *et al.*, 2015; Salman, 2014). El diseño compuesto central se ha aplicado ampliamente porque *i*) puede encajar la respuesta en una superficie cuadrática, *ii*) ofrece un menor número de corridas experimentales, *iii*) brinda la posibilidad de analizar la interacción entre los parámetros y *iv*) optimiza los parámetros para obtener la mejor respuesta (Arami-Niya *et al.*, 2012; Kundu *et al.*, 2015). Este diseño integra la corrida factorial (2^n), la corrida axial ($2n$) y la corrida central (n_c); n representa el número de parámetros estudiados (Arami-Niya *et al.*, 2012; Mohammad *et al.*, 2014; Hibbert, 2012). A fin de ilustrar, la optimización del proceso que incluye cuatro parámetros tiene un total de 30 corridas, incluidas seis reproducciones de las corridas centrales (Salman, 2014). La reproducción en el punto central es significativa puesto que proporciona un estimativo del error experimental. Además, las corridas experimentales deben volverse aleatorias para reducir el efecto de los factores no controlables así como el error sistemático (Benredouane, Berrama & Doufene, 2016).

Otro método que se ha aplicado es el de Box-Behnken, el cual es conveniente en los procesos en los que intervienen tres o cuatro parámetros debido a que es mucho menor el número de corridas experimentales a realizar, en comparación con el diseño compuesto central (Kundu *et al.*, 2014). Así, se afirma que el modelo de Box-Behnken resulta ser más económico que otros modelos (Wang & Wan, 2009).

Adicionalmente, este modelo omite las corridas experimentales en condición extrema – la más alta y la más baja – en las cuales se pueden obtener hallazgos insatisfactorios. En concordancia, se desconoce el comportamiento de este modelo en condiciones extremas, a diferencia de lo que sucede con el diseño compuesto central (Ferreita *et al.*, 2007).

Aplicaciones industriales

El carbón activado derivado de los residuos de palma de aceite ha ganado bastante aceptación actualmente en el mundo entero debido a su costo relativamente bajo (comparado con otros adsorbentes sólidos), su amplia disponibilidad, buen desempeño de sorción, la capacidad que tiene de interactuar con otros heteroátomos en su superficie o dentro de su estructura, y gracias a la flexibilidad para modificaciones posteriores (Haro *et al.*, 2012).

Además de lo anterior, Bhatnagar *et al.* (2013) afirmaron que el amplio reconocimiento del adsorbente de carbón en protección ambiental se debe a su elevada área superficial y estructura de poros bien desarrollada, la cual consta de microporos (<2 nm), mesoporos (2-50 nm) y macroporos (>50 nm). Los microporos se pueden dividir en dos grupos, a saber, ultramicroporos (<0,7 nm) y supermicroporos (0,7-2,0 nm) (Aripin *et al.*, 2010; Xiao *et al.*, 2012). El potencial de aplicación de diversos tipos de carbón activado depende de su idoneidad; el adsorbente microporoso es apropiado para aplicación en fase gaseosa mientras que para la adsorción en fase líquida se requiere carbón mesoporoso debido a que el tamaño molecular del contaminante líquido es mucho más grande (Wang *et al.*, 2012). Al respecto, un trabajo anterior de Lua & Guo (2001) muestra que el carbón activado microporoso derivado del cuesco de palma de aceite, sintetizado por la vía de la activación con CO_2 , tiene una capacidad de adsorción del dióxido de azufre muy superior a la adsorción de yodo, a diferencia del carbón activado comercial compuesto principalmente de mesoporos. La idoneidad del carbón activado microporoso en adsorción de fase gaseosa se debe al menor tamaño molecular de estos contaminantes gaseosos, el cual oscila entre 0,4 y 0,9 nm (Lua & Guo,

2001; Wang *et al.*, 2012). Por consiguiente, antes de realizar el proceso de adsorción es necesario aclarar el tamaño de los contaminantes a fin de evitar el uso equivocado del carbón activado.

Aparte de utilizarse para capturar los contaminantes líquidos y gaseosos, el carbón activado a base de residuos de palma aceitera se ha aplicado recientemente para el almacenamiento de hidrógeno. La buena prospectiva del carbón activado microporoso como portador de hidrógeno se relaciona con sus excelentes propiedades fisicoquímicas, entre ellas una elevada área superficial, buena estabilidad termoquímica, peso ligero, una cinética notable al descargar el hidrógeno, y la producción masiva de carbón activado, puesto que se genera fácilmente a partir de diversos precursores carbonosos (Yang *et al.*, 2012). González-Navarro, Giraldo & Moreno-Piraján (2014) fabricaron series de carbón activado a partir de cuesco y fibra de palma de aceite por medio de activación con óxido de litio. Los hallazgos de su trabajo muestran que la captación de hidrógeno oscila entre 3,4 y 6,5 % del peso, siendo el valor máximo el producido a una potencia de la unidad de microondas de 800 W durante 15 minutos. Al comparar la captación de hidrógeno por parte del carbón activado mediante activación con óxido de litio y mediante óxido de cesio, el primero demuestra mayor captación de hidrógeno comparado con el último. La diferencia podría deberse a que el ion de litio es más básico y de menor tamaño, lo cual contribuye a un desarrollo significativo de poros en comparación con el ion de cesio (Giraldo, González-Navarro & Moreno-Piraján, 2013).

Por otra parte, la tendencia actual apunta hacia el uso de carbón activado en un sistema de supercondensador, debido a características como una estructura porosa con mayor área superficial, alta conductividad eléctrica, estabilidad química en distintas soluciones y propiedades de reciclabilidad, las cuales contribuyen a un elevado almacenamiento de energía adicional al almacenamiento estable y reversible de energía eléctrica (Yang, Jang & Jeong, 2014; Xiao *et al.*, 2014). Desde el punto de vista energético, el uso del supercondensador es ideal porque se puede cargar energía casi instantáneamente y esta se puede conservar durante un largo período. Recientemente,

Misnon *et al.* (2015) investigaron la prospectiva del carbón activado derivado del cuesco de palma de aceite mediante activación con hidróxido de potasio y vapor en las aplicaciones del supercondensador. Los hallazgos del trabajo de estos autores demuestran que la capacitancia real (definida como capacitancia específica con respecto al área superficial específica) está entre 17 y 45 $\mu\text{F cm}^{-2}$, lo cual resulta ser comparable con otros tipos de biomasa.

Conclusiones

El exceso de biomasa de palma de aceite en forma de racimos vacíos, cuesco, fibra del mesocarpio y hojas puede convertirse en carbón poroso de valor agregado. Se trata de una alternativa ideal para evitar inconvenientes con la disposición de residuos y reemplazar materiales no renovables empleados para los procesos térmicos, incluida la materia inicial a base de carbón.

Estudios recientes demostraron que los carbones activados derivados de la palma de aceite se emplean extensamente en distintas aplicaciones industriales, tales como la eliminación de colorantes de las aguas residuales, la captación de metano, la adsorción de CO_2 , entre muchas otras más. Las extensas aplicaciones de los carbones activados derivados de palma se atribuyen a *i)* su extensa área superficial BET y porosidad, *ii)* su bajo costo, *iii)* la rápida tasa de absorción de este insumo y *iv)* su capacidad excepcional de adsorción.

La tendencia actual en la producción de carbón activado a través de un diseño de experimento y una técnica de procesamiento por microondas, tiene el potencial de agilizar el proceso. No obstante, la mayoría de estudios actuales se realizan principalmente a escala de laboratorio, por lo que se recomienda que estos avancen hacia la escala piloto antes de pasar a la escala comercial.

Es pertinente realizar análisis de costos, uno de los factores importantes para determinar el mejor método para producir carbón activado. Esto se debe a que apenas existe escasa información sobre análisis de costos en la literatura. Este tipo de análisis es impor-

tante puesto que los resultados varían dependiendo de los tipos de activación y el grado de procesamiento. En pocas palabras, es necesario adelantar y mejorar la utilización de los residuos de la palma de aceite como material inicial en la producción de carbón activado. Es importante explorar y desarrollar una tecnología que permita producir adsorbentes verdes con excelentes características fisicoquímicas y de sorción de una manera más sencilla y económicamente viable.

Agradecimientos

Los autores desean expresar su agradecimiento a Yayas University Teknologi Petronas, Malasia (centro de costos: 0153AA-E45) por el apoyo técnico y financiero.

Referencias bibliográficas

- Abdul-Khalil, H. P. S., Jawaid, M., Firoozian, P., Rashid, U., Islam, A., & Akil, H. M. (2013). Activated carbon from various agricultural wastes by chemical activation with KOH: preparation and characterization. *J. Biobased Mater. Bioenergy*, 7, 708-714.
- Abdullah, N., & Gerhauser, H. (2008). Bio-oil derived from empty fruit bunches. *Fuel*, 87, 2606-2613.
- Abdullah, N., Sulaiman, F., Gerhauser, H. (2011). Characterisation of oil palm empty fruit bunches for fuel application. *J. Phys. Sci.*, 22, 1-24.
- Abdullah, N., & Sulaiman, F. (2013). The properties of the washed empty fruit bunches of oil palm. *J. Phys. Sci.*, 24, 117-137.
- Aditiya, H., Chong, W., Mahlia, T., Sebayang, A., Berawi, M., & Nur, H. (2016). Second generation bioethanol potential from selected Malaysia's biodiversity biomasses: a review. *Waste Management*, 47, 46-61.
- Ahmad, A., Buang, A., & Bhat, A. (2016). Renewable and sustainable bioenergy production from microalgal co-cultivation with palm oil mill effluent (POME): a review. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 65, 214-234.
- Alam, M. Z., Ameen, E. S., Muyibi, S. A., & Kabbashi, N. A. (2009). The factors affecting the performance of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunches for adsorption of phenol. *Chem. Eng. J.*, 155, 191-198.

- Al-Dury, S. (2009). Removal of tar in biomass gasification process using carbon materials. *Chem. Eng. Trans.*, 18, 665-670.
- Alslaibi, T. M., Abustan, I., Ahmad, M. A., & Foul, A. A. (2013). A review: production of activated carbon from agricultural byproducts via conventional and microwave heating. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 88, 1183-1190.
- Alslaibi, T. M., Abustan, I., Ahmad, M. A., & Foul, A. A. (2014). Comparison of activated carbon prepared from olive stones by microwave and conventional heating for iron (II), lead (II), and copper (II) removal from synthetic wastewater. *Environ. Prog. Sustain. Energy*, 33, 1074-1085.
- Amosa, M. K., Jami, M. S., Alkhatib, M. F. R. D., Jimat, D. N., & Muyibi, S. A. (2014). Comparative and optimization studies of adsorptive strengths of activated carbons produced from steam- and CO₂-activation for BPOME treatment. *Adv. Environ. Biol*, 8, 603-612.
- Arami-Niya, A., Wan Daud, W. M. A., Mjalli, F. S. (2010). Production of palm shell-based activated carbon with more homogenous pore size distribution. *J. Appl. Sci.*, 10, 3361-3366.
- Arami-Niya, A., Daud, W. M. A. W., & Mjalli, F. S. (2011). Comparative study of the textural characteristics of oil palm shell activated carbon produced by chemical and physical activation for methane adsorption. *Chem. Eng. Res. Des.*, 89, 657-664.
- Arami-Niya, A., Daud, W. M. A. W., Mjalli, F. S., Abnisa, F., & Shafeeyan, M. S. (2012). Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: modeling and optimization using response surface methodology. *Chem. Eng. Res. Des.*, 90, 776-784.
- Aripin, H., Lestari, L., Ismail, D., & Sabchevski, S. (2010). Sago waste based activated carbon film as an electrode material for electric double layer capacitor. *Open Mater. Sci. J.*, 4, 117-124.
- Asadullah, M., Rahman, M. A. Motin, M. A., Sultan, M. B. (2007). Adsorption studies on activated carbon derived from steam activation of jute stick char. *J. Surf. Sci. Technol.*, 23, 73-80.
- Asghar, A., Abdul-Raman, A. A., & Daud, W. M. A. W. (2014). A comparison of central composite design and Taguchi method for optimizing Fenton process. *Sci. World J.*, 2014, 1-14.
- Aslam, M., Shafigh, P., & Jumaat, M. Z. (2016). Oil-palm by-products as lightweight aggregate in concrete mixture: a review. *Journal of Cleaner Production*, 126, 56-73.
- Auta, M. (2012). Fixed bed adsorption studies of Rhodamine B dye using oil palm empty fruits bunch activated carbon. *J. Eng. Res. Stud.*, 3, 3-6.
- Awalludin, M. F., Sulaiman, O., Hashim, R., & Nadhari, W. N. A. W. (2015). An overview of the oil palm industry in Malaysia and its waste utilization through thermochemical conversion, specifically via liquefaction, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 50, 1469-1484.
- Bagheri, N., & Abedi, J. (2009). Preparation of high surface area activated carbon from corn by chemical activation using potassium hydroxide. *Chem. Eng. Res. Des.*, 87, 1059-1064.

- Bamaga, S., Hussin, M. W., & Ismail, W. A. (2013). Palm oil fuel ash: promising supplementary cementing materials. *KSCE J. Civ. Eng.*, 17, 1708-1713.
- Bashir, M. J., Ibrahim, N., Ismail, M. N., & Jaya, M. A. T. (2015). Physical treatment technologies for landfill leachate: performance and limitation. In: Aziz, H. A., & Amr, S. A. (Eds.). *Control and Treatment of Landfill Leachate for Sanitary Waste Disposalk* (PP. 250-285). USA: IGI Global.
- Benredouane, S., Berrama, T., & Doufene, N. (2016). Strategy of screening and optimization of process parameters using experimental design: application to amoxicillin elimination by adsorption on activated carbon. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 155, 128-137.
- Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., & Sillanpää, M. (2013). An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chem. Eng. J.*, 219, 499-511.
- Cao, Q, Xie, K. C., Lv, Y. K., & Bao, W. R. (2006). Process effects on activated carbon with large specific surface area from corn cob. *Bioresour. Technol.*, 97, 110-115.
- Cheah, K. W., & Yusup, S. (2015). Catalytic pyrolysis of oil palm frond (OPF) using graphite nanofiber (GNF) as catalysts. *Chem. Eng. Trans.*, 45, 1543-1548.
- Chowdhury, z. z., Hamid, S. B. A., Das, R., Hasan, M. R., Zain, S. M., Khalid, K., Uddin, M. N. (2013). Preparation of carbonaceous adsorbents from lignocellulosic biomass and their use in removal of contaminants from aqueous solution. *BioResources*, 8, 6523-6555.
- Clean Air Technology Center – CATC (2016). Choosing an Adsorption System for voc: Carbon, Zeolite, or Polymers? North Carolina, USA: EPA-456/F-99-004.
- Czitrom, V. (1999). One-factor-at-a-time versus designed experiments. *Am. Stat.*, 53, 126-131.
- Dehdashti, A., Khavanin, A., Rezaee, A., & Assilian, H. (2011). Regeneration of granular activated carbon saturated with gaseous toluene by microwave irradiation. *Turk. J. Eng. Environ. Sci.*, 35, 49-58.
- Doraiselvana, K., Yusup, S., Wai, C. K., & Muda, N. S. (2015). Optimization studies on catalytic pyrolysis of empty fruit bunch (EFB) using L9 Taguchi orthogonal array. *Chem. Eng. Trans.*, 45, 1639-1644.
- Ello, A. S., de Souza, L.K.C., Trokourey, A., & Jaroniec, M. Development of microporous carbons for CO₂ capture by KOH activation of African palm shells. *J. CO₂ Util.*, 2, 35-38.
- Eltom, A. E., Lessa, M. P. F., da Silva, M. J., & da Rocha, J. C. (2012). Production & characterization of activated carbon membranes. *J. Mater. Res. Technol.*, 1, 80-83.
- Engel, D. B., Williams, S., & Heinen, A. (2015). Activated carbon impact on MDEA amine solutions. *Filtr. Sep.*, 52, 38-42.
- Enochson, L., Brittberg, M., & Lindahl, A. (2012). Optimization of a chondrogenic medium through the use of factorial design of experiments. *BioResources*, 1, 306-313.

- Evbuomwan, B., Agbede, A., & Atuka, M. (2013). A comparative study of the physicochemical properties of activated carbon from oil palm waste (kernel shell and fibre). *Int. J. Sci. Eng. Investig.*, 2, 75-79.
- Fałtynowicz, H., Kaczmarczyk, J., Kułazynski, M. (2015) Preparation and characterization of activated carbons from biomass material—giant knotweed (*Reynoutria sachalinensis*). *Open Chem.*, 13, 1150-1156.
- Ferreira, S. C., Bruns, R., Ferreira, H., Matos, G., David, J., Brandao, G., da Silva, ... & Souza, A. (2007). Box-Behnken design: an alternative for the optimization of analytical methods. *Anal. Chim. Acta*, 597, 179-186.
- Funke, A., & Ziegler, F. (2010). Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuel. Bioprod. Biorefin.*, 4, 160-177.
- Foo, K. & Hameed, B. (2011a). Microwave-assisted preparation of oil palm fiber activated carbon for methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.*, 166, 792-795.
- Foo, K. & Hameed, B. (2011b). Preparation of oil palm, (*Elaeis*) empty fruit bunch activated carbon by microwave-assisted KOH activation for the adsorption of methylene blue. *Desalination*, 275, 302-305.
- Foo, K. & Hameed, B. (2012a). Adsorption characteristics of industrial solid waste derived activated carbon prepared by microwave heating for methylene blue. *Fuel Process. Technol.* 99, 103-109.
- Foo, K. & Hameed, B. (2012b). Dynamic adsorption behavior of methylene blue onto oil palm shell granular activated carbon prepared by microwave heating. *Chem. Eng. J.*, 203, 81-87.
- Giraldo, L., González-Navarro, M. F., & Moreno-Piraján, J. C. (2013). Activated carbons from African oil palm waste shells and fibre for hydrogen storage. *Carbon Sci. Technol.*, 5, 303-313.
- Girgis, B. S., & El-Hendawy, A. N. A. (2002). Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. *Microporous Mesoporous Mater.*, 52, 105-117.
- González-Navarro, M. F., Giraldo, L., & Moreno-Piraján, J. C. (2014). Preparation and characterization of activated carbon for hydrogen storage from waste African oil-palm by microwave-induced LiOH basic activation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 107, 82-86.
- Gupta, V. K., Gupta, B., Rastogi, A., Agarwal, S., & Nayak, A. (2011). Pesticides removal from waste water by activated carbon prepared from waste rubber tire. *Water Res.*, 45, 4047-4055.
- Hamad, B. K. (2015). Preparation and characterization of activated carbon from oil palm shell activated by KOH. *J. Pure Appl. Sci.*, 27, 27-38.
- Haro, M., Ruiz, B., Andrade, M., Mestre, A. S., Parra, J. B., Carvalho, A. P., & Ania, C. O. (2012). Dual role of copper on the reactivity of activated carbons from coal and lignocellulosic precursors. *Microporous Mesoporous Mater.*, 154, 68-73.

- Hashemipour, H., Baroutian, S., Jamshidi, E., & Abazari, A. (2009). Experimental study and artificial neural networks simulation of activated carbon synthesis in fluidized bed reactor. *Int. J. Chem. React. Eng.*, 7, 1-15.
- Herawan, S. G., Hadi, M. S., Ayob, M. R., & Putra, A. (2013). Characterization of activated carbons from oil-palm shell by CO₂ activation with no holding carbonization temperature. *The Scientific World Journal*, 2013, 1-6.
- Hernández-Montoya, V., García-Servin, J., & Bueno-López, J. I. (2012). Thermal treatments and activation procedures used in the preparation of activated carbons. In: Hernandez-Montoya, V., & Bonilla-Petriciolet, A. (Eds.). *Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon* (pp. 19-36). Intech, Croatia.
- Hesas, R. H., Arami-Niya, A., Daud, W. M. A. W., & Sahu, J. (2013a). Comparison of oil palm shell-based activated carbons produced by microwave and conventional heating methods using zinc chloride activation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 104, 176-184.
- Hesas, R. H., Daud, W.M.A.W., Sahu, J. N., & Arami-Niya, A. (2013b). The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: a review. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 100, 1-11.
- Hesas, R. H., Arami-Niya, A., Daud, W. M. A. W., & Sahu, J. (2013c). Preparation of granular activated carbon from oil palm shell by microwave-induced chemical activation: Optimisation using surface response methodology. *Chem. Eng. Res. Des.*, 91, 2447-2456.
- Hesas, R. H., Arami-Niya, A., Daud, W. M. A. W., Sahu, J. N. (2015). Microwave-assisted production of activated carbons from oil palm shell in the presence of CO₂ or N₂ for CO₂ adsorption. *J. Ind. Eng. Chem.*, 24, 196-205.
- Hibbert, D. B. (2012). Experimental design in chromatography: a tutorial review. *J. Chromatogr. B.*, 910, 2-13.
- Hidayu, A., Mohamad, N., Matali, S., & Sharifah, A. (2013). Characterization of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunch using BET and FT-IR techniques. *Proced. Eng.*, 68, 379-384.
- Hui, T. S., & Zaini, M. A. A. (2015). Potassium hydroxide activation of activated carbon: a commentary. *Carbon Lett.*, 16, 275-280.
- Hussaro, K. (2014). Preparation of activated carbon from palm oil shell by chemical activation with Na₂CO₃ and ZnCl₂ as impregnated agents for H₂S adsorption. *Am. J. Environ. Sci.*, 10, 336-346.
- Inamdar, S. A., Surwase, S. N., Jadhav, S. B., Bapat, V. A., & Jadhav, J. P. (2013). Statistically optimized biotransformation protocol for continuous production of L-DOPA using *Mucuna monosperma* callus culture. *SpringerPlus*, 2, 1-9.

- Islam, M. A., Tan, I., Benhouria, A., Asif, M., & Hameed, B. (2015). Mesoporous and adsorptive properties of palm date seed activated carbon prepared via sequential hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation. *Chem. Eng. J.*, 270, 187-195.
- Isoda, N., Rodrigues, R., Silva, A., Gonzalves, M., Mandelli, D., Figueiredo, F. C. A., & Carvalho, W. A. (2014). Optimization of preparation conditions of activated carbon from agriculture waste utilizing factorial design. *Powder Technol.*, 256, 175-181.
- Jain, A., Balasubramanian, R., & Srinivasan, M. P. (2015a). Tuning hydrochar properties for enhanced mesopore development in activated carbon by hydrothermal carbonization. *Microporous Mesoporous Mater.*, 203, 178-185.
- Jain, A., Balasubramanian, R., & Srinivasan, M. P. (2015b). Production of high surface area mesoporous activated carbons from waste biomass using hydrogen peroxide mediated hydrothermal treatment for adsorption applications. *Chem. Eng. J.*, 273, 622-629.
- Jamari, S. S., & Howse, J. R. (2012). The effect of the hydrothermal carbonization process on palm oil empty fruit bunch. *Biomass Bioenergy*, 47, 82-90.
- Jones, D., Lelyveld, T., Mavrofidis, S., Kingman, S., Miles, N. (2002). Microwave heating applications in environmental engineering: a review. *Resour. Conserv. Recycl.*, 34, 75-90.
- Kadir, S. A. S. A., Matali, M., Mohamad, M. F., Abdul, N. H., Rani. (2014). Preparation of activated carbon from oil palm empty fruit bunch (EFB) by steam activation using response surface methodology. *Int. J. Mater. Sci. Appl.*, 3, 159-163.
- Kaithwas, A., Prasad, M., Kulshreshtha, A. & Verma, S. (2012). Industrial wastes derived solid adsorbents for CO₂ capture: a mini review. *Chem. Eng. Res. Des.*, 90, 1632-1641.
- Kalderis, D., Kotti, M., Méndez, A., & Gascó, G. (2014). Characterization of hydrochars produced by hydrothermal carbonization of rice husk. *Solid Earth*, 5, 477-483.
- Kan, Y., Yue, Q., Gao, B., & Li, Q. (2015). Comparative study of dry-mixing and wet-mixing activated carbons prepared from waste printed circuit boards by NaOH activation. *RSC Adv.*, 5, 105943-105951.
- Khare, P., & Kumar, A. (2012). Removal of phenol from aqueous solution using carbonized Terminalia chebula-activated carbon: process parametric optimization using conventional method and Taguchi's experimental design, adsorption kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Appl. Water Sci.*, 2, 317-326.
- Khezami, L., Ould-Dris, A., & Capart, R. (2007). Activated carbon from thermocompressed wood and other lignocellulosic precursors. *BioResources*, 2, 193-209.
- Kim, T., Lee, J., & Lee, K. H. (2014). Microwave heating of carbon-based solid materials. *Carbon Lett.*, 15, 15-24.

- Koo, W. K., Gani, N. A., Shamsuddin, M. S., Subki, N. S., & Sulaiman, M. A. (2015). Comparison of wastewater treatment using activated carbon from bamboo and oil palm: an overview. *J. Trop. Resour. Sustain. Sci.*, 3, 54-60.
- Kubota, M., Hata, A., & Matsuda, H. (2009). Preparation of activated carbon from phenolic resin by KOH chemical activation under microwave heating. *Carbon*, 47, 2805-2811.
- Kundu, A., Gupta, B. S., Hashim, M., Sahu, J., Mujawar, M., & Redzwan, G. (2015). Optimisation of the process variables in production of activated carbon by microwave heating. *RSC Adv.*, 5, 35899-35908.
- Kundu, A., Redzwan, G., Sahu, J. N., Mukherjee, S., Gupta, B. S., & Hashim, M. A. (2014). Hexavalent chromium adsorption by a novel activated carbon prepared by microwave activation. *BioResources*, 9, 1498-1518.
- Kurnia, J. C., Jangam, S. V., Akhtar, S., Sasmito, A. P., & Mujumdar, A. S. (2016). Advances in biofuel production from oil palm and palm oil processing wastes: a review. *Biofuel Res. J.*, 3, 332-346.
- Lee, T., Zubir, Z. A., Jamil, F. M., Matsumoto, A., & Yeoh, F. Y. (2014). Combustion and pyrolysis of activated carbon fibre from oil palm empty fruit bunch fibre assisted through chemical activation with acid treatment. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 110, 408-418.
- Li, W., Zhang, L. B., Peng, J. H., Li, N., & Zhu, X. Y. (2008). Preparation of high surface area activated carbons from tobacco stems with K₂CO₃ activation using microwave radiation. *Ind. Crop. Prod.*, 27, 341-347.
- Libra, J. A., Ro, K. S., Kammann, C., Funke, A., Berge, N. D., Neubauer, Y., Titirici, M. M., ... & Kern, J. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuel*, 2, 71-106.
- Lillo-Ródenas, M., Cazorla-Amorós, D., & Linares-Solano, A. (2003). Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism. *Carbon*, 41, 267-275.
- Lim, W. C., Srinivasakannan, C., & Balasubramanian, N. (2010). Activation of palm shells by phosphoric acid impregnation for high yielding activated carbon. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 88, 181-186.
- Lim, W. C., Srinivasakannan, C., Al-Shoaibi, A. (2015). Cleaner production of porous carbon from palm shells through recovery and reuse of phosphoric acid. *Journal of Cleaner Production*, 102, 501-511.
- Lin, B. J., & Chen, W. H. (2015). Sugarcane bagasse pyrolysis in a carbon dioxide atmosphere with conventional and microwave-assisted heating. *Front. Energy Res.*, 3, 1-9.
- Liu, Q. S., Zheng, T., Wang, P., & Guo, L. (2010). Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation. *Ind. Crop. Prod.*, 31, 233-238.

- Lopez, G., Artetxe, M., Amutio, M., Erkiaga, A., Alvarez, J., Barbarias, I., & Olazar, M. (2012). Preparation of adsorbents derived from waste tires. *Chem. Eng. Trans.*, 29, 811-816.
- López, L. T., Chejne, F., & Bhatia, S. K. (2015). Effect of activating agents: flue gas and CO₂ on the preparation of activated carbon for methane storage. *Energy Fuel*, 9, 6296-6305.
- Loredo-Cancino, M., Soto-Regalado, E., Cerino-Córdova, F. J., García-Reyes, R. B., García-León, A. M., & Garza-González, M. T. (2013). Determining optimal conditions to produce activated carbon from barley husks using single or dual optimization. *J. Environ. Manag.*, 125, 117-125.
- Lua, A. C., & Guo, J. (2001). Microporous oil-palm-shell activated carbon prepared by physical activation for gas-phase adsorption. *Langmuir*, 17, 7112-7117.
- Ma'an, F. A., Muyibi, S. A., & Amode, J. O. (2011). Optimization of activated carbon production from empty fruit bunch fibers in one-step steam pyrolysis for cadmium removal from aqueous solution. *Environment*, 31, 349-357.
- Matos, G., Tarley, C., Ferreira, S., & Arruda, M. (2005). Use of experimental design in the optimisation of a solid phase preconcentration system for Cobalt determination by GFAAS. *Eclét. Quím.*, 30, 65-74.
- Maneerung, T., Liew, J., Dai, Y., Kawi, S., Chong, C., & Wang, C. H. (2016). Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Bioresour. Technol.*, 200, 350-359.
- Martins, A. C., Pezoti, O., Cazetta, A. L., Bedin, K. C., Yamazaki, D. A., Bandoch, G. F., ... & Almeida, V. C. Removal of tetracycline by NaOH activated carbon produced from macadamia nut shells: kinetic and equilibrium studies. *Chem. Eng. J.*, 260, 291-299.
- Menéndez, J., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernández, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E., Bermúdez, J. (2010). Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Process. Technol.*, 91, 1-8.
- Menéndez, J., Menéndez, E., Garcia, A., Parra, J., & Pis, J. (1999). Thermal treatment of active carbons: a comparison between microwave and electrical heating. *J. Microw. Power Electromagn. Energy*, 34, 137-143.
- Mishra, D., Bejoy, N., & Sharon, M. (2005). Application of Taguchi methodology for optimization of parameters of CVD influencing formation of a desired optical band gap of carbon film. *Carbon Lett.*, 6, 96-100.
- Misnon, I. I., Zain, N. K. M., Aziz, R. A., Vidyadharan, B., & Jose, R. (2015). Electrochemical properties of carbon from oil palm kernel shell for high performance supercapacitors. *Electrochim. Acta*, 174, 78-86.
- Mohammad, Y., Shaibu-Imodagbe, E., Igboro, S., Giwa, A., & Okuofu, C. (2014). Modeling and optimization for production of rice husk activated carbon and adsorption of phenol. *J. Eng.*, 2014, 1-10.

- Nabais, J. M. V., Laginhas, C., Carrott, M. M. L. R., Carrott, P. J. M., Amorós, J. E. C., Gisbert, A. V. N. (2013). Surface and porous characterisation of activated carbons made from a novel biomass precursor, the esparto grass. *Appl. Surf. Sci.*, 265, 919-924.
- Nasri, N. S., Hamza, U. D., Ismail, S. N., Ahmed, M. M., & Mohsin, R. (2014). Assessment of porous carbons derived from sustainable palm solid waste for carbon dioxide capture. *J. Clean. Prod.*, 71, 148-157.
- Nasri, N. S., Zain, H., Usman, H., Majid, Z. A., Sharer, Z., Sazali, N. A., & Anirman, N. L. (2015). CO₂ adsorption-breakthrough study on activated carbon derived from renewable oil palm empty fruit bunch. *Aust. J. Basic Appl. Sci.*, 9, 67-71.
- Nizamuddin, S., Jayakumar, N. S., Sahu, J. N., Ganesan, P., Bhutto, A. W., & Mubarak, N. M. (2015). Hydrothermal carbonization of oil palm shell. *Korean J. Chem. Eng.*, 32, 1789-1797.
- Nizamuddin, S., Shrestha, S., Athar, S., Ali, B. S., & Siddiqui, M. A. (2016). A critical analysis on palm kernel shell from oil palm industry as a feedstock for solid char production. *Rev. Chem. Eng.*, 32, 489-505.
- Nwabanne, J. T., & Igbokwe, P. K. (2012). Adsorption performance of packed bed column for the removal of lead (II) using oil palm fibre. *Int. J. Appl. Sci. Technol.*, 2, 106-115.
- Oghbaei, M., & Mirzaee, O. (494). Microwave versus conventional sintering: a review of fundamentals, advantages and applications. *J. Alloy. Compd.*, 494, 175-189.
- Omri, A., Benzina, M., & Ammar, N. (2013). Preparation, modification and industrial application of activated carbon from almond shell. *J. Ind. Eng. Chem.*, 19, 2092-2099.
- Othman, J., & Jafari, Y. (2014). Selected research issues in the Malaysian agricultural sector. *J. Ekon. Malays.*, 48, 127-136.
- Parshetti, G. K., Hoekman, S. K., & Balasubramanian, R. (2013). Chemical, structural and combustion characteristics of carbonaceous products obtained by hydrothermal carbonization of palm empty fruit bunches. *Bioresour. Technol.*, 135, 683-689.
- Plaza, M. G., González, A. S., Pis, J. J., Rubiera, F., & Pevida, C. (2014). Production of microporous biochars by single-step oxidation: effect of activation conditions on CO₂ capture. *Appl. Energy*, 114, 551-562.
- Pietrzak, R., Nowicki, P., Kazmierczak, J., Kuszynska, I., Goscianska, J., & Przepiórski, J. (2014). Comparison of the effects of different chemical activation methods on properties of carbonaceous adsorbents obtained from cherry stones. *Chem. Eng. Res. Des.*, 92, 1187-1191.
- Puligundla, P., Oh, S.E., & Mok, C. (2016). Microwave-assisted pretreatment technologies for the conversion of lignocellulosic biomass to sugars and ethanol: a review. *Carbon Lett.*, 17, 1-10.
- Rafsanjani, H. H., Kamandari, H., & Najjarzadeh, H. (2013). Study on pore and surface development of activated carbon produced from Iranian coal in a rotary kiln reactor. *Iran. J. Chem. Eng.*, 10, 27-38.

- Rashidi, N. A., Yusup, S., Ahmad, M. M., Mohamed, N. M., & Hameed, B. H. (2012). Activated carbon from the renewable agricultural residues using single step physical activation: a preliminary analysis. *APCBEE Proced.*, 3, 84-92.
- Rashidi, N. A., Yusup, S., & Hameed, B. H. (2013). Kinetic studies on carbon dioxide capture using lignocellulosic based activated carbon. *Energy*, 61, 440-446.
- Reddy, K. S. K., Al-Shoaibi, A., & Srinivasakannan, C. (2012). Activated carbon from date palm seed: process optimization using response surface methodology. *Waste Biomass Valoriz.*, 3, 149-156.
- Reza, M. T., Andert, J., Wirth, B., Busch, D., Pielert, J., Lynam, J. G., & Mumme, J. (2014). Hydrothermal carbonization of biomass for energy and crop production. *Appl. Bioenerg.*, 1, 11-29.
- Roman, S., Nabais, J. V., Ledesma, B., González, J., Laginhas, C., & Titirici, M. (2013). Production of low-cost adsorbents with tunable surface chemistry by conjunction of hydrothermal carbonization and activation processes. *Microporous Mesoporous Mater.*, 165, 127-133.
- Ruiz, H., Zambrano, M., Giraldo, L., Sierra, R., & Moreno-Pirajan, J. C. (2015). Production and characterization of activated carbon from oil-palm shell for carboxylic acid adsorption. *Orient. J. Chem.* 31, 753-762.
- Salman, J., Njoku, V., & Hameed, B. (2011). Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 174, 33-40.
- Samiran, N. A., Jaafar, M. N. M., Chong, C. T., & Jo-Han, N. (2015) A review of palm oil biomass as a feedstock for syngas fuel technology. *J. Technol.*, 72, 13-18.
- Sangchoom, W., & Mokaya, R. (2015). Valorization of lignin waste: Carbons from hydrothermal carbonization of renewable lignin as superior sorbents for CO₂ and hydrogen storage. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 3, 1658-1667.
- Saygili, H., & Güzel, F. (2015). High surface area mesoporous activated carbon from tomato processing solid waste by zinc chloride activation: process optimization, characterization and dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 113, 995-1004.
- Sekirifa, M. L., Hadj-Mahammed, M., Pallier, S., Baameur, L., Richard, D., Al-Dujaili, A. H. (2013). Preparation and characterization of an activated carbon from a date stones variety by physical activation with carbon dioxide. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 99, 155-160.
- Sethupathi, S., Bashir, M. J., Akbar, Z. A., & Mohamed, A. R. (2015). Biomass-based palm shell activated carbon and palm shell carbon molecular sieve as gas separation adsorbents. *Waste Manag. Res.*, 33, 303-312.
- Sevilla, M., Fuertes, A., & Mokaya, R. (2011). High density hydrogen storage in superactivated carbons from hydrothermally carbonized renewable organic materials. *Energy Environ. Sci.*, 4, 1400-1410.

- Sevilla, M., & Fuertes, A. B. (2011). Sustainable porous carbons with a superior performance for CO₂ capture. *Energy Environ. Sci.*, 4, 1765-1771.
- Sevilla, M., Maciá-Agulló, J. A., & Fuertes, A. B. (2011). Hydrothermal carbonization of biomass as a route for the sequestration of CO₂: chemical and structural properties of the carbonized products. *Biomass Bioenergy*, 35, 3152-3159.
- Sing, C. Y., & Aris, M. S. (2013). A study of biomass fuel briquettes from oil palm mill residues. *Asian J. Sci. Res.*, 6, 537-545.
- Singh, R., Ibrahim, M. H., Esa, N., & Iliyana, M. (2010). Composting of waste from palm oil mill: a sustainable waste management practice. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 9, 331-344.
- Shinoj, s., Visvanathan, R., Panigrahi, S., Kochubabu, M. (2011). Oil palm fiber (OPF) and its composites: a review. *Ind. Crop. Prod.*, 33, 7-22.
- Shivayogimath, C., & Inani, S. Treatment of biomethanated distillery spent wash by adsorption process on bagasse activated carbon. *Int. J. Appl. Sci. Eng. Res.*, 3, 1069-1078.
- Shoaib, M., & Al-Swaidan, H. M. (2014). Synthesis of activated carbon from Saudi date tree fronds by gaseous mixture (N₂ and CO₂). *J. Chem. Soc. Pak.*, 36, 771-774.
- Shoaib, M., & Al-Swaidan, H. M. (2015a). Impact of reaction vessel pressure on the synthesis of sliced activated carbon from date palm tree fronds. *Hem. Ind.*, 69, 561-565.
- Shoaib, M., & Al-Swaidan, H. M. (2015b). Optimization and characterization of sliced activated carbon prepared from date palm tree fronds by physical activation. *Biomass Bioenergy*, 73, 124-134.
- Shuit, S. H., Tan, K. T., Lee, K. T., & Kamaruddin, A. (2009). Oil palm biomass as a sustainable energy source: a Malaysian case study. *Energy*, 34, 1225-1235.
- Soleimani, M., & Kaghazchi, T. (2007). Agricultural waste conversion to activated carbon by chemical activation with phosphoric acid. *Chem. Eng. Technol.*, 30, 649-654.
- Stassen, H. E. (2015). Current issues in charcoal production and use (pp. 425-472). In: Van Swaaij, W.P.M., Kersten, S.R.A., & Palz, W. (Eds.). *Biomass Power for the World*. Florida, USA: CRC Press.
- Sulaiman, F., & Abdullah, N. (2014). Pyrolytic product of washed and unwashed oil palm wastes by slow thermal conversion process. *J. Phys. Sci.*, 25, 73-84.
- Sulaiman, F., Abdullah, N., & Rahman, A. A. (2011). Basic properties of washed and unwashed oil palm wastes: In: *Proceedings of the 3rd CUTSE International Conference*. Miri Sarawak, 8-9 November, pp. 307-311.
- Suresh, S., Srivastava, V., & Mishra, I. (2013). Removal of 4-nitrophenol from binary aqueous solution with aniline by granular activated carbon using Taguchi's design of experimental methodology. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 47, 284-290.

- Uemura, Y., Omar, W. N., Tsutsui, T., & Yusup, S. B. (2011). Torrefaction of oil palm wastes. *Fuel*, 90, 2585-2591.
- Wang, J., & Wan, W. (2009). Experimental design methods for fermentative hydrogen production: a review. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 235-244.
- Wang, L., Guo, Y., Zou, B., Rong, C., Ma, X., Qu, Y., Li, Y., & Wang, Z. (2011). High surface area porous carbons prepared from hydrochars by phosphoric acid activation. *Bioresour. Technol.*, 102, 1947-1950.
- Wang, X., Li, D., Li, W., Peng, J., Xia, H., Zhang, L., Guo, S., & Chen, G. (2013). Optimization of mesoporous activated carbon from coconut shells by chemical activation with phosphoric acid. *BioResources*, 8, 6184-6195.
- Wass, J. A. (2010). First steps in experimental design-the screening experiment. *J. Valid. Technol.*, 16, 49-57.
- Wirasnita, R., Hadibarata, T., Yusoff, A. R. M., & Yusop, Z. (2014). Removal of Bisphenol A from aqueous solution by activated carbon derived from oil palm empty fruit bunch. *Water Air Soil Pollut.*, 225, 1-12.
- Xiao, H., Peng, H., Deng, S., Yang, X., Zhang, Y., & Li, Y. (2012). Preparation of activated carbon from edible fungi residue by microwave assisted K₂CO₃ activation - application in reactive black 5 adsorption from aqueous solution. *Bioresour. Technol.*, 111, 127-133.
- Xiao, Y., Long, C., Zheng, M. T., Dong, H. W., Lei, B. F., Zhang, H. R., Liu, Y. L. (2014). High-capacity porous carbons prepared by KOH activation of activated carbon for supercapacitors. *Chin. Chem. Lett.*, 25, 865-868.
- Yacob, A. R., Wahab, N., Suhaimi, N. H., & Mustajab, M. K. A. A. (2013). Microwave induced carbon from waste palm kernel shell activated by phosphoric acid. *Int. J. Eng. Technol.*, 5, 214-217.
- Yakout, S., & El-Deen, G. S. (2012). Characterization of activated carbon prepared by phosphoric acid activation of olive stones. *Arabian Journal of Chemistry*, 9(2), 1155-1162.
- Yang, C. S., Jang, Y. S., & Jeong, H. K. (2014). Bamboo-based activated carbon for supercapacitor applications. *Curr. Appl. Phys.*, 14, 1616-1620.
- Yang, K., Peng, J., Srinivasakannan, C., Zhang, L., Xia, H., & Duan, X. (2010). Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresour. Technol.*, 101, 6163-6169.
- Yang, S. J., Jung, H., Kim, T., & Park, C. R. (2012). Recent advances in hydrogen storage technologies based on nanoporous carbon materials. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, 2, 631-638.
- Yuan, M., Kim, Y., & Jia, C. Q. (2012). Feasibility of recycling KOH in chemical activation of oil-sands petroleum coke. *Can. J. Chem. Eng.*, 90, (2012) 1472-1478.

- Yuen, F. K., & Hameed, B. (2009). Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 149, 19-27.
- Zaini, M. A. A., & Kamaruddin, M. J. (2013). Critical issues in microwave-assisted activated carbon preparation. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 101, 238-241.
- Zaini, M. A. A., Meng, T., Kamaruddin, M. J., Setapar, S. H. M., & Yunus, M. A. C. (2014). Microwave-induced zinc chloride activated palm kernel shell for dye removal. *Sains Malays.*, 43, 1421-1428.
- Zhang, Z., Qu, Y., Guo, Y., Wang, Z., & Wang, X. (2014). A novel route for preparation of high-performance porous carbons from hydrochars by KOH activation. *Colloid. Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 447, 183-187.