

RESIDUOS FORESTALES COMO PRECURSORES PARA LA PREPARACION DE CARBONES ACTIVADOS

A. Bahrton, G.I. Horowitz, P.R. Bonelli, E.G. Cerrella, M.C. Cassanello, A.L. Cukierman

Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE) -
Departamento de Industrias – Fac. de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires. Cdad
Universitaria, 1428 Buenos Aires, Argentina. e-mail: analea @di.fcen.uba.ar - Fax: (+54-1) 784 0208

RESUMEN

Se examina experimentalmente la factibilidad de preparar carbones activados empleando virutas y trozos de corteza de álamo, como precursores, mediante pirólisis y activación con CO₂, trabajando en condiciones moderadas de temperatura. Se analiza fundamentalmente el desarrollo de área específica con el transcurso de la reacción y las características del producto sólido obtenido a distintos niveles de conversión. Se encuentra que la temperatura tiene una marcada influencia sobre la capacidad de adsorción de los carbones activados preparados, inferida a partir del área específica desarrollada. Trabajando con virutas de álamo, se alcanzan áreas específicas superiores a los 7 x 10⁵ m²/Kg. Al utilizar corteza, las mismas llegan a valores de 4 x 10⁵ m²/Kg. En consecuencia, estos precursores resultan adecuados para la preparación de este producto con la técnica empleada.

INTRODUCCION

El incremento en el consumo de carbones activados a fin de remediar los acuciantes problemas de contaminación ambiental conduce a la búsqueda permanente de nuevas materias primas que aseguren su producción. En particular, los residuos generados a partir de especies de madera de rápido crecimiento resultan precursores potencialmente atractivos con este propósito (Tancredi y col., 1996, Bahrton, 1998).

El método más ampliamente empleado para preparar carbones activados a partir de diversas materias primas involucra dos etapas (Bansal y col., 1988):

- una etapa de pirólisis o degradación térmica del material precursor realizada en atmósfera inerte a fin de obtener un producto intermedio con alto contenido de carbono, denominado comunmente "char" y
- una etapa posterior de activación del char mediante gasificación controlada utilizando un agente oxidante suave, generalmente vapor de agua o CO₂.

En este trabajo, se estudia experimentalmente la factibilidad de emplear virutas y corteza de álamo como precursores para preparar carbones activados mediante pirólisis y posterior activación con CO₂ utilizando condiciones de operación moderadas.

PARTE EXPERIMENTAL

La preparación de carbones activados se realiza empleando, separadamente, virutas y corteza de álamo como precursores. Los mismos se pirolizan, sin tratamiento previo, en un reactor de lecho fijo inertizado con circulación de N₂ y calefaccionado eléctricamente a 900°C durante 1 hora. Los precursores pirolizados, chars, se muelen y tamizan a fin de trabajar con una fracción de diámetro de partícula uniforme en los ensayos de activación. Los precursores vírgenes y pirolizados se caracterizan mediante análisis próximo, utilizando técnicas standard, y elemental, empleando un analizador elemental Carlo Erba EA 1108.

La activación de las muestras pirolizadas se lleva a cabo en un reactor diferencial escala laboratorio, empleando fracciones de diámetro de partícula entre 1-2 x 10⁻³ m y CO₂ (99.99 %) como agente activante. Las condiciones de operación para la activación de los precursores pirolizados involucran temperaturas comprendidas entre 600 y 730 °C, distintos tiempos de activación, 2 horas como máximo, y un alto caudal de gas reactivo para asegurar que la resistencia a la transferencia de materia en película externa sea despreciable.

A fin de determinar el grado de avance de la reacción y tomar una muestra del producto sólido que permita caracterizarlo, se arrastra el lecho con una corriente de N₂ y se pesa el sólido, retirándose una fracción de alrededor de 3 x 10⁻⁴ Kg. Luego, se reingresa el sólido remanente en el reactor manteniendo una atmósfera inerte mientras se lo carga y se continua la activación del mismo. El procedimiento se repite periódicamente para examinar el producto obtenido a distintas conversiones.

La principal propiedad de los carbones activados, que le confiere su alta capacidad de adsorción, está determinada por su superficie específica. En este trabajo, la evaluación de la misma se lleva a cabo a partir de la determinación de las isotermas

de adsorción de N_2 a 77 K utilizando un sortómetro Micromeritics Gemini 2360. El área específica se calcula utilizando el procedimiento convencional de BET (Gregg y Sing, 1982). Asimismo, se determinan las áreas específicas de los precursores vírgenes y pirolizados por el mismo método a fin de analizar el desarrollo de porosidad de las muestras debido a la activación.

RESULTADOS Y DISCUSION

Los análisis próximo y elemental de los precursores vírgenes y pirolizados, expresados en base seca, se detallan en la Tabla I. Se observa que ambos precursores presentan un elevado contenido de volátiles, el cual disminuye sensiblemente por efecto de la degradación térmica, incrementándose simultáneamente el contenido de carbono fijo. El contenido de cenizas de los precursores vírgenes y pirolizados es bajo, lo cual los hace adecuados para la preparación de carbones activados. El análisis elemental indica que las muestras poseen un pequeño porcentaje de nitrógeno pero que carecen de azufre. La evolución del contenido de carbono con la pirólisis es el esperado.

En la Tabla I se presentan además, los valores de superficie específica, $S(N_2)$, de los precursores vírgenes y pirolizados, calculados de acuerdo al procedimiento convencional de BET a partir de las isotermas de adsorción correspondientes. El área específica de los precursores vírgenes es pequeña y los valores son similares para ambos. Los precursores pirolizados presentan áreas específicas considerablemente superiores. El efecto de la pirólisis sobre el desarrollo de área es mucho más importante cuando se emplean virutas. En consecuencia, el área específica del char de corteza de álamo no supera el 30% del de virutas.

Tabla I - Análisis próximo y elemental de los precursores vírgenes y pirolizados expresados en base seca. Superficie específica de los mismos determinadas a partir de las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K mediante el procedimiento de BET.

| Precursor | Volátiles % | Carbono Fijo % | Cenizas % | %C | %H | %N | %O (*) | $S(N_2) \times 10^{-3} m^2/Kg$ |
|-----------------|-------------|----------------|-----------|------|-----|-----|--------|--------------------------------|
| Virutas | 71.4 | 28.1 | 0.5 | 48.3 | 5.8 | 0.1 | 45.8 | 1.3 |
| Corteza | 67.0 | 31.9 | 1.1 | 47.8 | 5.8 | 0.8 | 45.6 | 1.1 |
| Char de virutas | 7.4 | 88.4 | 4.6 | 89.6 | 0.8 | 0.3 | 9.3 | 21.3 |
| Char de corteza | 10.1 | 83.7 | 6.2 | 83.3 | 0.7 | 0.4 | 15.6 | 6.9 |

(*) estimado por diferencia

Las Figuras 1 y 2 ejemplifican la evolución de las isotermas de adsorción con el curso de la activación, para ambos precursores, a $T=700^\circ C$ y niveles crecientes de conversión. Como puede observarse, los volúmenes adsorbidos son mayores al incrementarse la conversión si bien no se observa un cambio apreciable en la forma de las curvas, sugiriendo que el tipo de textura es similar en todos los casos.

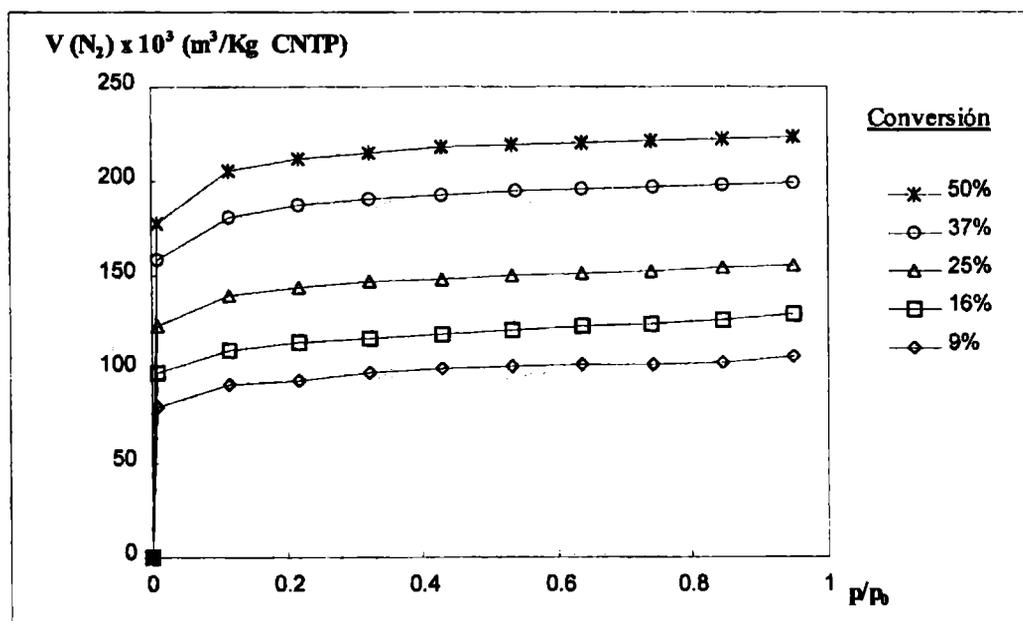


Figura 1. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K sobre los carbones activados preparados por gasificación con CO_2 del char de virutas de álamo a $T=700^\circ C$ a distintos niveles de conversión.

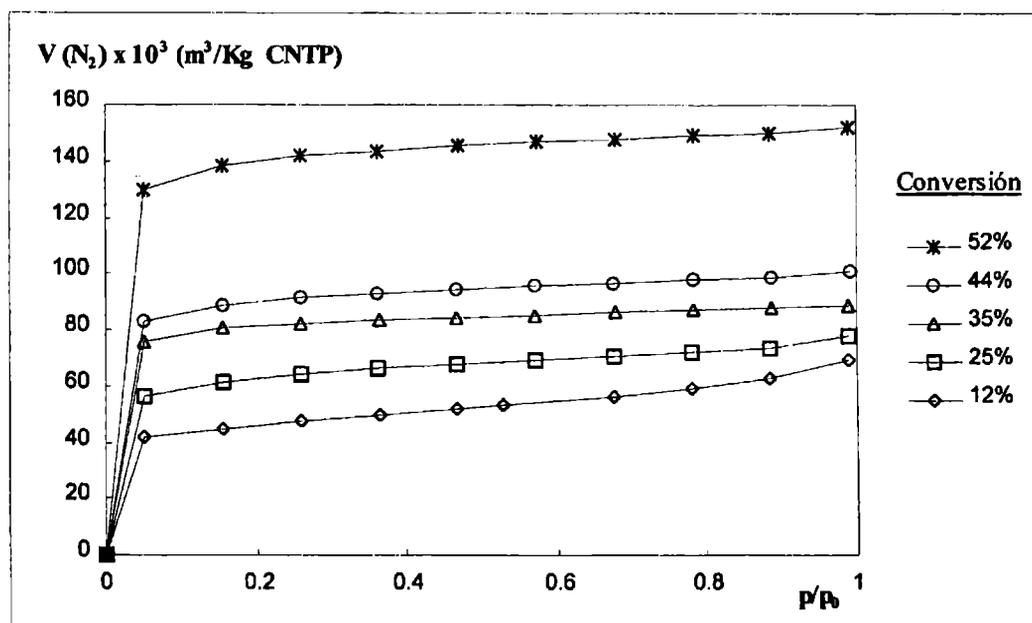


Figura 2. Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K sobre los carbonos activados preparados por gasificación con CO_2 del char de corteza de álamo a $T=700^\circ C$ a distintos niveles de conversión.

Las áreas específicas, evaluadas representando las isothermas de adsorción mediante el procedimiento de BET, que caracterizan a los carbonos activados preparados a las diferentes temperaturas y tiempos de activación se presentan en las Figuras 3 y 4. Los resultados obtenidos indican que las temperaturas más altas y los tiempos más largos de activación conducen a carbonos activados de mayor capacidad de adsorción, si bien la temperatura ejerce un efecto predominante. Asimismo, se encuentran mayores valores de área específica al emplear virutas de álamo como precursor. Esto puede relacionarse con la estructura más abierta de las virutas de álamo para las cuales el desarrollo de área por pirólisis es significativamente superior que para la corteza. Esta diferencia de estructura entre los precursores tanto vírgenes como pirolizados fue visualizada por microscopía electrónica de barrido (SEM) (Bahrton, 1998).

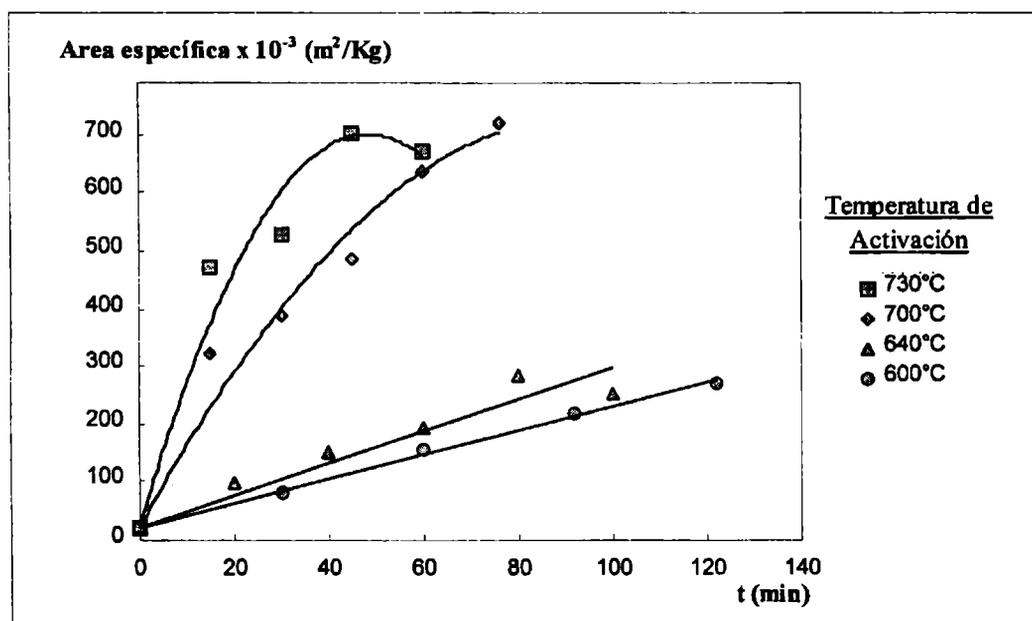


Figura 3. Efecto de las condiciones de activación sobre el desarrollo de área específica de los carbonos activados preparados a partir del char de virutas de álamo.

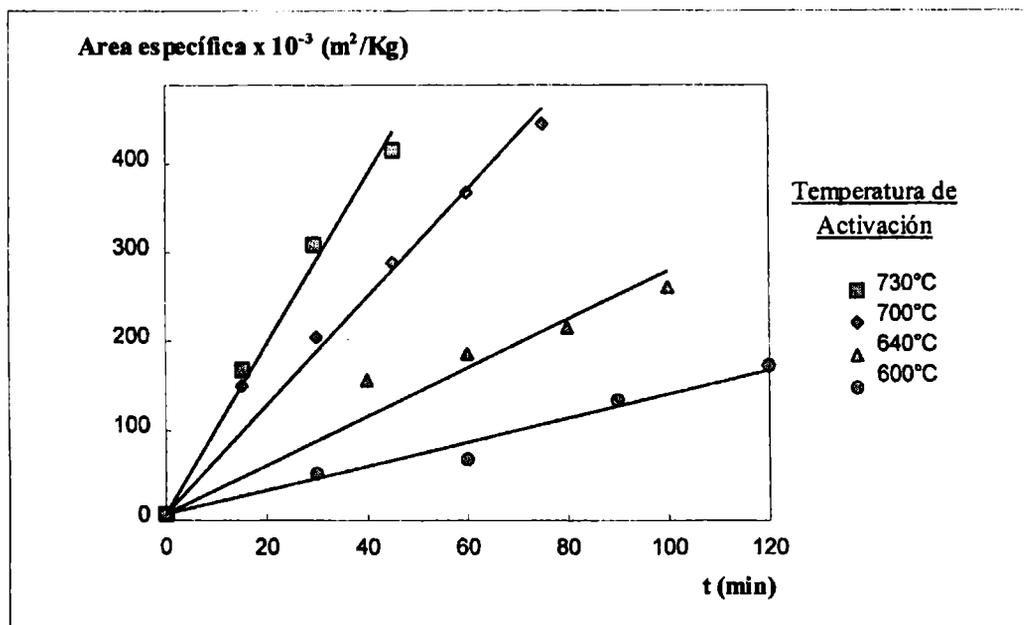


Figura 4. Efecto de las condiciones de activación sobre el desarrollo de área específica de los carbones activados preparados a partir del char de corteza de álamo.

Si bien el tiempo de activación favorece el desarrollo de área, el rendimiento disminuye y el gasto energético se incrementa. Además, para temperaturas elevadas el valor de las áreas específicas tienden a un máximo el cual se presenta para conversiones de alrededor del 50-60%. Esto se evidencia claramente para los carbones activados preparados a 730°C a partir del char de virutas de álamo (Figura 3).

Como se observa en las figuras, cuando se utilizan virutas de álamo como precursor, se alcanzan áreas específicas que superan los $7 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{Kg}$ (Figura 3) mientras que, a partir de la corteza, la superficie específica desarrollada ronda los $4.5 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{Kg}$. Estos valores de áreas son característicos de carbones activados adecuados fundamentalmente para el tratamiento de efluentes líquidos (Bansal y col., 1988).

CONCLUSIONES

Tanto las virutas como la corteza de álamo son precursores adecuados para la preparación de carbones activados mediante el método de pirólisis y posterior activación utilizando CO_2 como agente activante. En el caso de emplear virutas de álamo se alcanzan áreas específicas superiores a los $7 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{Kg}$. Utilizando corteza de álamo, la superficie específica desarrollada llega a ser superior a los $4.5 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{Kg}$. Estos valores de áreas indican que los carbones activados preparados a partir de estos precursores resultan adecuados para aplicaciones en el tratamiento de efluentes líquidos.

La capacidad de adsorción de los carbones activados preparados depende marcadamente de las condiciones empleadas en la activación y está relacionada con las características del precursor empleado. La influencia de la temperatura de activación es significativa, encontrándose una temperatura que hace máxima el área específica desarrollada en un tiempo razonablemente corto y con un rendimiento satisfactorio. Para ambos precursores utilizados en este trabajo, esta temperatura es de $T=700^\circ\text{C}$.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el apoyo económico de la Universidad de Buenos Aires y del CONICET para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- Bahrton, A., *Preparation of Activated Carbons from a Fast Growing Tree Species*, Master of Science Thesis, Royal Institute of Technology, Estocolmo, Suecia (1998).
 Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F., *Active Carbon*, Marcel Decker, New York (1988).
 Gregg, S.J., Sing, K.S.W., *Adsorption Surface Area and Porosity*, Academic Press Inc., London (1982).
 Tancredi, N., Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J., Rodríguez, J.J., *Activated Carbons from Uruguayan Eucalyptus Wood Chars*, *Fuel*, 75, 15, 1701-1706 (1996).