

U N I V E R S I D A D N A C I O N A L D E L A P L A T A

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA

C A R B O N E S A C T I V O S

D E

A L A M O , S A U C E Y C E I B O

OBTENCION , VALORACION Y ENSAYOS

Tesis presentada para optar al grado
de doctor en Bioquímica y Farmacia

por

JOSE M. SARRAILLET

- 1947 -

Trabajo realizado en el laboratorio
de

COMPLEMENTOS DE QUIMICA

A MIS PADRES , a cuyo noble esfuerzo debo la terminación de
mis estudios

A MI NOVIA

A MIS HERMANOS

A MIS AMIGOS

S U M A R I O

PARTE GENERAL

CAPITULO I

INTRODUCCION. RESEÑA HISTORICA

CAPITULO II

DEFINICION Y NATURALEZA DEL CARBON ACTIVO

CAPITULO III

OBTENCION DEL CARBON ACTIVO

Materias primas

Teorías sobre la activación

Métodos de activación

CAPITULO IV

PROPIEDADES FISICO QUIMICAS

CAPITULO V

APLICACIONES DEL CARBON ACTIVO

Aplicaciones industriales

Aplicaciones medicinales

Aplicaciones en filtros de máscaras

CAPITULO VI

VALORACION DEL CARBON ACTIVO

PARTE EXPERIMENTAL

CAPITULO I

MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS

CAPITULO II

ANALISIS DE LAS MADERAS. METODOS SEGUIDOS

Determinación de humedad

Determinación de volátiles totales y volátiles

Determinación de coke, cenizas y carbón fijo

Cuadro de los valores obtenidos

CAPITULO III

DESTILACION PIROGENADA DE LA MADERA

Aparato empleado

Preparación del material

Marcha y resultados de las destilaciones

CAPITULO IV

ACTIVACION DE LOS CARBONES

Activación a partir de los carbones primarios

a) Método físico: activación por vapor de agua recalentado

Descripción del aparato y marcha de la operación

Ensayos realizados

b) Método químico: activación por $ZnCl_2 + HCl$

Descripción del aparato y marcha de la operación

Lavado del carbón

Ensayos realizados

Activación a partir del aserrín de las maderas

a) Método químico: activación por $ZnCl_2 + HCl$

Preparación del material y marcha de la operación

Ensayos realizados

CAPITULO V .

VALORACION DE LOS CARBONES ACTIVOS

Método del azul de metileno de la F.A.

Valores obtenidos

Método del sulfato de estriquina

Valores obtenidos

Método del ácido sulfhídrico de la F.A.

Valores obtenidos

Actividad comparada entre los carbones obtenidos y las exigencias de la F.A.

Rendimientos.

CAPITULO VI

ENSAYOS DE IDENTIFICACION Y DE PUREZA

Resultados obtenidos

CAPITULO VII

CONCLUSIONES GENERALES

BIBLIOGRAFIA

NUESTRO PROPOSITO

En marzo de 1945 el profesor Dr. Emilio E. Piaggio me sugirió la realización de un trabajo sobre "Carbones activos". Como es notorio, por ese entonces nuestro mercado sufría las consecuencias de la espantosa conflagración que había de terminar pocos meses más tarde. Entre las drogas cuya escasez planteó numerosos problemas en nuestras fábricas e industrias, figuraba precisamente el carbón activado.

Nuestro propósito fué pues, ofrecer por intermedio de este modesto trabajo, una pequeña colaboración a nuestra floreciente industria y con ese objeto nos propusimos el estudio de la obtención de carbones activos a partir de maderas muy comunes, como son las de álamo, sauce y ceibo.

Tuvimos en cuenta al elegir dicha materia prima no sólo su reducido costo, sino también la posibilidad de dar un empleo útil e interesante al ceibo por ejemplo, que abunda tanto en el Delta y cuya madera es actualmente poco aprovechada.

Muchas dificultades, de orden técnico principalmente, tuvimos que afrontar en el transcurso del presente trabajo, dificultades debidas más que nada a la

carencia de ciertos instrumentos imprescindibles, pero todas ellas fueron superadas merced a la desinteresada cooperación de todos aquéllos a quienes recurrimos; nos es grato mencionar aquí a los doctores : Enrique Castellanos, Marcelo Galar y Luis Menucci.

Como docente me preocupó asimismo resumir todos los datos que considero de interés para el estudiante y que se hallan dispersos en una frondosa bibliografía. Esta finalidad creo haberla logrado en la primera parte de mi trabajo.

En la segunda parte he consignado todos los datos experimentales y paralelamente los diversos métodos seguidos en la preparación, valoración, etc. de los carbones activos.

Si la presente obra sirviera para acrecentar el interés hacia tema tan importante y con ello aportar mi grano de arena en el progreso de nuestro desarrollo industrial, se habrían cumplido mis mejores aspiraciones.

- - - 0 - - -

P A R T E

G E N E R A L

C A P I T U L O I

INTRODUCCION. RESEÑA HISTORICA

Cuando la madera u otra sustancia capaz de ser carbonizada se destila fuera del contacto del aire, se forma un carbón primario.

Este carbón posee la propiedad de extraer, por ejemplo, materias colorantes de sus soluciones; a esta propiedad se le dió el nombre de "adsorción".

La adsorción puede ser aumentada por un control cuidadoso del proceso de carbonización o por diversos medios, como veremos luego.

El término adsorción fué usado por primera vez en 1881 por H. Kayser y se hizo general al ser adoptado por Ostwald y otros autores a fines del siglo pasado. Anteriormente la captación de gases por sólidos se designaba con el nombre de "absorción".

El descubrimiento del fenómeno de la adsorción, tal como lo entendemos hoy, -fijación de sustancias sólidas, líquidas e incluso gaseosas, que se dicen "adsorbidas", por ciertas materias llamadas "adsorbentes",- se atribuye a C. W. Schee-

le (1), quién en 1777 publica algunos experimentos realizados con gases en presencia de carbón de madera. Independientemente, en el mismo año Felice Montana también demuestra la adsorción, poniendo en contacto carbón de madera incandescente, con el gas contenido en un tubo invertido sobre el mercurio de una cubeta; la mayor parte del gas desaparecía de la fase gaseosa.

En 1785, Lowitz, en San Petersburgo, realiza el descubrimiento de las propiedades decolorantes del carbón de madera; había observado que el carbón impedía la putrefacción en el agua y adsorbía olores pútridos o de muchos compuestos orgánicos; también descubrió, al preparar cristales de ácido tártrico, que el carbón de madera extraía la materia colorante de la solución y que se lograban buenos rendimientos a partir de la solución purificada.

Según Lippman, en 1778 Trommsdorf purifica vinos con carbón de madera. Asimismo en 1793 Lowitz y Piepenbring decoloran aceite, alcohol y miel pero no obtienen el mismo éxito con jarabe de azúcar. En el mismo año D. M. Kehls llamó la atención sobre el hecho de que el carbón animal podía ser utilizado con propósitos decolorantes en lugar del carbón vegetal.

En 1794, en Inglaterra, una refinera de azúcar utiliza con ventajas el carbón de madera en la clarificación de jugos brutos. En Francia la primera aplicación de este tipo fué realizada en 1805 por M. Guillon y pronto su uso se generalizó.

Sin embargo, los carbones obtenidos por esta época eran muy imperfectos como decolorantes.

En el año 1811, M. Figuier, farmacéutico de Montpellier, establece que el carbón animal es superior como decolorante de vinos y vinagres, a los carbones vegetales existentes. Este carbón animal se obtenía a partir de huesos, pero Figuier indicó que cualquier materia prima animal podía utilizarse para ese objeto.

Poco después, en 1812, Louis Constant mejora las propiedades útiles del car-

bón de madera en la refinación del azúcar, por un procedimiento de lavado y molido a que somete el carbón.

A. Bussy (2) en 1822, demostró que las propiedades decolorantes eran inherentes al carbón y que dependían de su porosidad y estado de división; encontró que un calentamiento prolongado era perjudicial pero que la carbonización de la materia prima con potasa u otras sales, aumentaba el poder decolorante.

M. Paven (3) también en 1822, coincidió con Bussy en que los carbones adsorbían tanto más cuanto mayor era su grado de división y estableció que la adsorción aumentaba cuanto más completa era la carbonización y especialmente si no se sobrepasaba una cierta temperatura. Ambos investigadores se pronuncian a favor de los carbones animales.

La refinación de líquidos azucarados con carbón granular de huesos, fué introducida por Dumont, un confitero de París, en 1828, quién demostró que este carbón podía ser librado de las sustancias adsorbidas durante el contacto con el líquido. Esto trajo como consecuencia la practicidad comercial del tratamiento y un mayor rendimiento en azúcar puro.

A partir de entonces se descubrió que otras variedades de carbones amorfos poseían en escala más o menos acentuada, las mismas cualidades decolorantes o adsorbentes y se hizo frecuente la investigación de métodos para desarrollar estas propiedades en los carbones comunes.

Debemos hacer notar que el descubrimiento de Fiquier y las investigaciones de Bussy y Paven, ya citadas, hicieron perder el interés en los carbones vegetales por casi un siglo. Efectivamente salvo casos excepcionales como el uso de carbón de madera en máscaras antigás, realizado por Stenhouse en 1854, los carbones de este origen no vuelven a adquirir preponderancia hasta 1900.

En este año Ostrejko (4), empleando cloruros minerales en su preparación, obtiene un carbón vegetal con un poder decolorante diez veces superior al carbón de huesos. Este resultado estimuló a otros investigadores, lo que motivó la a-

aparición de centenares de patentes con los más variados métodos de activación.

En 1914 ya existía una abundante literatura sobre este tema, pero podemos asegurar que es a partir de esta época cuando la industria del carbón activado adquiere gran desarrollo, debido a la utilización del mismo contra los gases de guerra.

Desde 1918 hasta nuestros días, el uso de los carbones activos se ha extendido considerablemente en diversas ramas de la industria, en la higiene y medicina, lo que justifica ampliamente su inclusión en la última edición de nuestra Farmacopea.

C A P I T U L O I I

DEFINICION Y NATURALEZA DEL CARBON ACTIVO

Hemos visto ya algunas propiedades del carbón a las que incluimos bajo la denominación común de adsorción y dijimos que estas propiedades podían ser aumentadas por diversos medios.

Se conoce con el nombre de "activación", al conjunto de operaciones que tienen por objeto el desarrollo máximo de la capacidad adsorbente de un material determinado.

Por lo tanto podemos definir a los "carbones activados o activos", como lo hace la Farmacopea Argentina, tercera edición, diciendo: " el carbón activado es un carbón obtenido de diversas sustancias orgánicas, purificado y sometido a un proceso que tiene por objeto aumentar su poder de adsorción" .

El carbono, principal elemento de cuerpos organizados animales y vegetales, se presenta en la Naturaleza bajo dos formas: cristalina y amorfa. La primera está representada por el grafito y diamante; la segunda por los carbones amorfos.

Una de sus variedades amorfas la constituyen los carbones activos.

El carbón activo está formado, abstracción hecha de un 2 a 10 % de cenizas, por carbono muy puro, sobre todo el preparado a temperaturas altas; sin embargo algunos carbones obtenidos por tratamiento con cloruro de cinc a medianas temperaturas, no contienen más que 85 % de carbono. Estos últimos se hallan constituidos por una buena parte de hidrocarburos muy condensados.

He aquí los resultados que da M. E. Barker (5), para un análisis elemental realizado sobre una muestra de carbón primario y tres muestras de carbones activos de orígenes muy distintos:

carbón primario (completamente seco) de madera de "ironwood"

carbono	79,50 %
hidrógeno	4,38 %
oxígeno	15,27 %
cenizas	0,85 %
	<hr/>
total	100,00

carbones activos (descontando agua, cenizas, etc.)

	Dorsite	Whetlerite	Batchite
carbono %	95,66	90,14	94,50
hidrógeno %	0,64	0,76	0,62
oxígeno %	3,70	9,10	4,88
	<hr/>	<hr/>	<hr/>
total	100,00	100,00	100,00

Se observa que la proporción de hidrógeno y oxígeno decrece durante la activación y que la proporción de carbono aumenta. No obstante, en los carbones mejor activados existe aún presente una apreciable cantidad de los elementos hidrógeno y oxígeno.

Por su aspecto exterior el carbón activo no se diferencia del carbón corriente, siempre que ambos se obtengan de la misma materia prima, aunque en ciertos casos se aprecia un tinte más negro para el primero.

El examen microscópico tampoco permite hallar diferencias marcadas entre uno y otro pero revela la gran porosidad del material; sin embargo los poros visibles al microscopio no son probablemente los que producen el efecto útil de la adsorción, como veremos más adelante, pues la condensación no puede tener lugar sino en los capilares de un diámetro ultra microscópico.

Es sabido que la adsorción depende de varios factores: porosidad, diámetro de los poros, superficie y volumen de las cavidades capilares del adsorbente, peso molecular, propiedades químicas, estado físico, etc. de la sustancia adsorbida y aún de factores externos como la temperatura, pH, etc.

De acuerdo a esto, cuanto mayor es la superficie ofrecida por los adsorbentes, mayor será la cantidad de material adsorbido. Ahora bien, son los cuerpos porosos o en estado de polvos, los que presentan grandes superficies para volúmenes en relación pequeños y esta propiedad es tanto más marcada, cuanto menores son los poros de los primeros o las partículas de los segundos; es así que entre las sustancias ordinarias, los carbones se caracterizan por su incomparable porosidad.

Más aún, durante la activación se aumenta la superficie interior, produciéndose un gran volumen de muy pequeños capilares.

Algunos investigadores han calculado la superficie activa del carbón y aunque las cifras son variadas indican superficies extremadamente grandes; Lamb ha calculado para 1 gramo de carbón, 1000 m^2 de superficie y Gustover, 600 m^2 .

En cuanto a la densidad, se observa que ella depende de la materia prima y que aumenta con la activación. Por ejemplo, la densidad real para carbones primarios que oscilan alrededor de 1,45, se eleva aproximadamente a 2,15 después de la activación, obteniéndose valores ligeramente inferiores a la densidad del grafito, que es 2,25.

El aumento en la densidad de la sustancia carbonosa, pareciera que produce un encogimiento interno, provocando la formación de numerosos espacios pequeños dentro del gránulo de carbón.

En un carbón activo se considera asimismo la densidad aparente, en la cual se tiene en cuenta simplemente el volumen aparente que éste ocupa.

Podemos deducir fácilmente que cuanto mayor sea el grado de división en un carbón, mayor será su densidad aparente, pues quedarán menos espacios entre las partículas y por lo tanto aumentará el peso para un volumen determinado.

La densidad aparente determinada por métodos "standars", da para los carbones activos valores que varían entre 0,15 y 0,55.

Experimentalmente se ha establecido que un carbón posee la máxima actividad cuando su densidad aparente es de 0,4, que corresponde más o menos a una porosidad del 66 % .

La porosidad se determina indirectamente relacionando ambas densidades, real y aparente mediante la fórmula:

$$\text{porosidad} = \frac{d_r - d_a}{d_r} \cdot 100$$

Resumiendo: de la composición química y de la superficie interna, es decir de la porosidad, provienen las propiedades que caracterizan a los carbones activos.

C A P I T U L O I I I

OBTENCION DEL CARBON ACTIVO

MATERIAS PRIMAS.- En la fabricación de los carbones activos han sido utilizadas y lo son en la actualidad, sustancias orgánicas de origen muy diverso.

La elección de la materia prima depende en cada caso del destino que ha de darse al carbón, ya sea industrial, medicinal o bien en máscaras de guerra.

El primer material empleado fué la madera, que aún hoy se usa con algunas excepciones; en efecto, se desechan las que contienen resinas, pues al calcinar el material se forman productos de descomposición que obstruyen los capilares, resultando sumamente difícil su eliminación posterior.

El doctor H. B. Lemon (6) , de la Universidad de Chicago preconizó el empleo de cortezas de nuez de coco, con ello los norteamericanos dispusieron de una materia prima de elección y este producto constituyó la base de la mayoría del carbón usado más tarde en máscaras de guerra.

L. Bermejo y L. Blas (7) , pensando en la analogía químico-histológica que guarda la nuez de coco con el orujo de aceituna, experimentaron a partir de es-

te último la preparación de carbón activo con resultados favorables.

En nuestro país I. M. Costa (8) y A. L. Remezzano (9) , han ensavado con éxito la activación de carbones utilizando como materia prima: el primero cereales, (maíz, mijo, trigo, cebada) y el segundo, marlo y paja totora.

En la preparación de carbones activos se emplean también otros materiales como turba, lignitos, cortezas de arroz, carozos de frutas, ciertos residuos industriales, melazas, licor sulfítico residual del tratamiento de la pulpa de madera, etc.

Con respecto a los productos animales propuestos con idéntico fin, podemos citar fundamentalmente huesos y sangre.

Se ha discutido el empleo de carbones de origen animal sobre todo en medicina, porque presentan el inconveniente de retener fuertemente adsorbidos, compuestos cianurados engendrados durante el proceso de carbonización. Sin embargo la aplicación de métodos de purificación actualmente conocidos, permite desechar estas objeciones.

Señalaremos aquí que tanto nuestra Farmacopea como la de los E.E. U.U., no presentan ninguna exigencia en cuanto al origen que debe tener el carbón activo.

TEORIAS SOBRE LA ACTIVACION.- Varias interesantes teorías han sido enunciadas con el objeto de explicar el aumento que se produce durante la activación, en el poder adsorbente de los carbones. A pesar de ello, el mecanismo exacto por el cual es obtenido este aumento, aún no ha sido perfectamente aclarado.

Briggs (10) , cree que el carbón primario es un polímero altamente complejo, formado por fragmentos moleculares de celulosa y que la acción del calor y agentes activantes, se produce sobre los puntos menos saturados de estas moléculas enormes, eliminándose algo de carbón y la mayoría del hidrógeno presente en el carbón primario. El resultado de este ataque sería una enorme agrupación molecular de átomos de carbono más o menos unidos entre sí y atravesados por agujero-

ros de dimensiones atómicas, dentro de los cuales tendría lugar principalmente la adsorción.

Netzke (11) , encuentra que los bromuros son adsorbidos por sustitución en el negro de humo y que después de la activación por el calor, la misma cantidad de bromuro es adsorbida pero en este caso como producto de adición. Basado en esto, supone que la activación es un proceso en el cual disminuye la saturación de la sustancia carbonosa.

Barker (5), después de un prolijo estudio sobre el mecanismo de la activación, llega a las siguientes conclusiones:

- 1) El contenido de hidrógeno y oxígeno disminuye marcadamente con la activación.
- 2) El carbón primario con una densidad real de alrededor de 1,45 , es parcialmente convertido en grafito o en carbón de estructura cristalina similar al grafito, de densidad aproximada a 2,15 , permaneciendo suficiente carbón primario que actúa como ligante.
- 3) Las partículas de grafito en el carbón activo son extremadamente pequeñas y poseen una gran energía de superficie.
- 4) La activación aumenta la superficie interior, produciendo un gran volumen de muy pequeños capilares y cambia el carácter de la superficie interna.

Para ciertos autores como Knight, Garner y Mo Kie (12) , durante la activación la superficie interna del carbón es aumentada enormemente y sólo a este aumento de la superficie se debe el desarrollo de la actividad.

Para otros como Chaney (13) , la carbonización primaria de la madera produce la superficie y estructura capilar necesaria que explican la adsorción obtenida en el carbón activo. Al mismo tiempo se forman durante la carbonización, hidrocarburos aceitosos que son adsorbidos por el carbón primario y que es necesario eliminar posteriormente.

Efectivamente, por exámenes microscópicos se demuestra que estos hidrocarburos se encuentran retenidos en el carbón primario. En cortes examinados bajo un

fuerte aumento, se localizan manchas rojizas oscuras que no aparecen en los carbones activos. Esta saturación de los poros, enmascara casi completamente el poder adsorbente de los carbones.

No es posible eliminar los hidrocarburos por simple calentamiento, ni aún al rojo, porque la adsorción por el carbón para esos productos es elevada, de manera que no pueden ser liberados sino a temperaturas superiores a las de su punto de ebullición normal. Sin embargo si se eleva excesivamente la temperatura, no se produce la evacuación total de los hidrocarburos de los poros del carbón, por el contrario tiene lugar un "cracking in situ" de los mismos. El carbón puede volverse entonces inactivo e inactivable, debido a una precipitación de carbón grafitico en el interior de sus poros.

Según esta teoría, se debería obtener carbón activo llevando el tratamiento del material carbonizable, de manera tal que los hidrocarburos formados durante la destilación tengan un punto de ebullición lo más bajo posible o bien sean destruidos completamente; así se tendrá la posibilidad de evacuarlos inmediatamente por simple calentamiento al rojo, sin que se produzca el "cracking" en los poros del carbón.

Esta conclusión es confirmada en la práctica, sirviendo de base a los llamados procedimientos "químicos" y "físicos" de activación.

En los procedimientos químicos se logra la carbonización de la celulosa a baja temperatura, favorecida por agentes deshidratantes: cloruro de cinc, ácido sulfúrico o fosfórico, etc., obteniéndose un carbón que como prácticamente no posee hidrocarburos presentes, necesita relativamente poco tratamiento, excepto eliminar por lavado los productos químicos.

En los segundos o sea en los procedimientos de activación física, se pretende destruir, por ejemplo por oxidación, los hidrocarburos que tapizan los poros del carbón; al mismo tiempo otra acción importante tiene lugar: la oxidación del carbón primario. Esta oxidación es ventajosa hasta cierto punto, pues al principio agranda a expensas de las paredes del carbón las cavidades ya presentes,

aumentando la superficie total expuesta. Sin embargo, tan pronto como el desgaste de la pared del carbón empieza a unir cavidades, la superficie disminuye en vez de aumentar.

La dificultad consiste en regular la activación oxidante, de manera a destruir los hidrocarburos sin quemar excesivamente el carbón primario, debido a que los hidrocarburos adsorbidos poseen una cantidad muy baja de hidrógeno y no son mucho más fácilmente oxidados que el mismo carbón. Como no puede evitarse entonces que algo de carbón sea oxidado al mismo tiempo que los hidrocarburos, se hace necesario partir de un carbón primario con alta densidad inicial; en efecto, un material más denso permitirá un consumo mayor de carbón antes de que comience una pronunciada disminución de la superficie y en consecuencia se logrará una extracción más completa de los hidrocarburos.

Hemos considerado así sucintamente los distintos puntos de vista, en algunos casos divergentes, sobre el mecanismo por el cual se realiza la activación del carbón y asimismo algunas de las vinculaciones entre estas teorías y la preparación de los carbones activos que estudiaremos a continuación.

MÉTODOS DE ACTIVACION.- Según se desprende de lo que acabamos de decir, la preparación del carbón activo abarca dos fases:

- 1° La formación de un carbón primario, amorfo y poroso, a temperaturas relativamente bajas.
- 2° El aumento de la porosidad y la extracción de los hidrocarburos adsorbidos en el carbón primario.

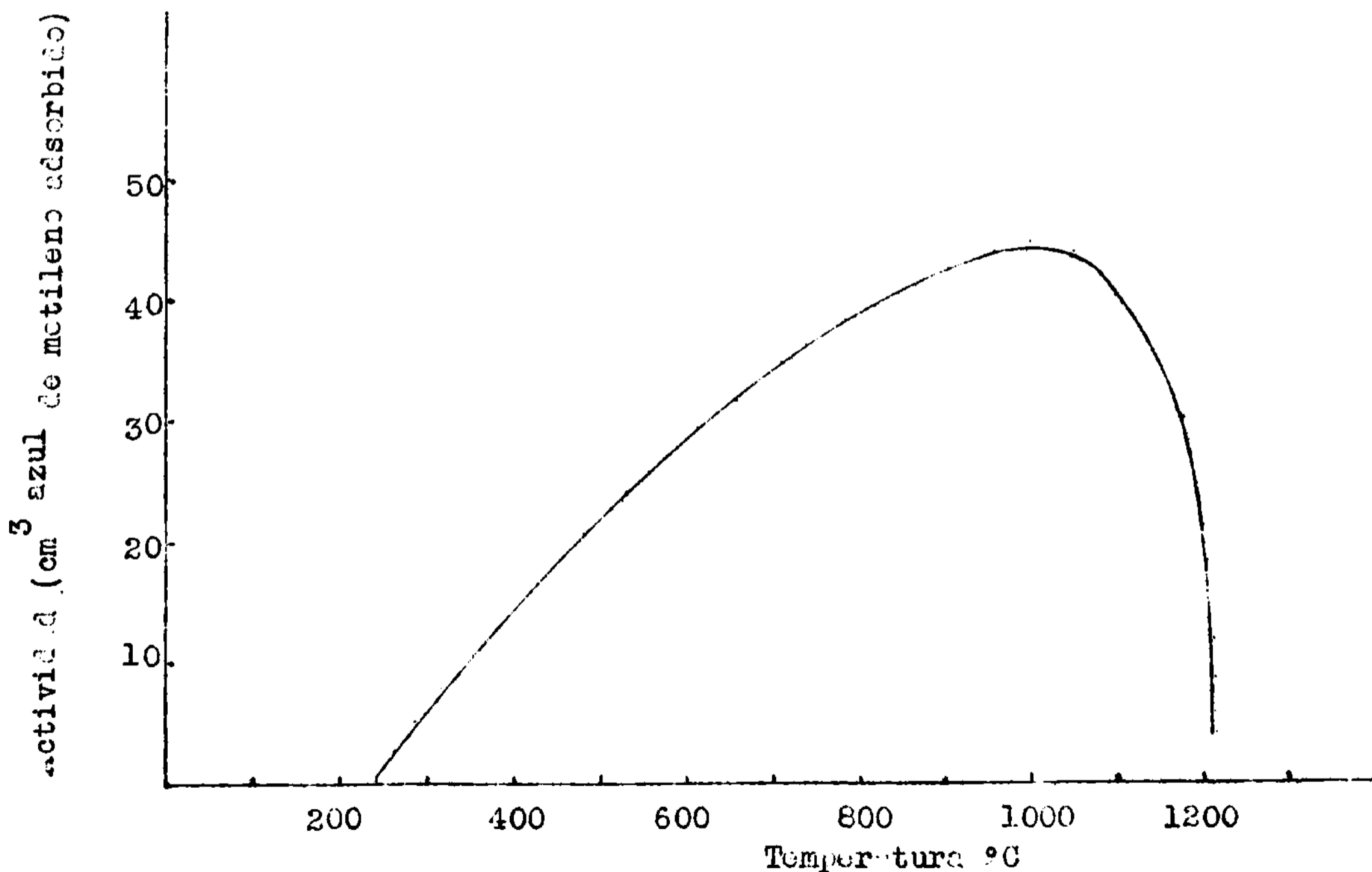
En esta segunda fase tiene lugar la activación propiamente dicha.

La obtención del carbón primario, no ofrece grandes dificultades; consiste en someter la materia prima, madera por ejemplo, a un proceso de destilación destructiva. Debe prevenirse en lo posible el contacto de los vapores de hidrocarburos generados en la destilación, con el carbón caliente, para evitar el depósito de carbón inactivo resultante del "cracking" de los hidrocarburos a altas temperaturas.

El segundo paso o sea la extracción de los hidrocarburos adsorbidos por el carbón primario, es más complicado, en efecto se requiere un calentamiento prolongado a temperaturas altas para extraer dichos hidrocarburos y al mismo tiempo debe evitarse la formación de carbón grafitico inactivo.

Sobre la influencia de la temperatura puede decirse que en general a mayor temperatura se logra mayor activación. La temperatura óptima varía siempre según la materia prima y el método empleado, así diversos autores utilizan temperaturas comprendidas entre 400 y 1.200°C. pero nunca debe sobrepasar a 1.250°C. porque se notaría entonces un descenso rápido de la actividad, como consecuencia de un cambio brusco en la estructura y configuración del carbón mismo o de los complejos polimerizados a esa temperatura.

A continuación presentamos una curva típica que muestra la relación entre temperatura y actividad, promedio de muchos ensayos realizados por J. Erdos y J. Vidor (14) , en México, empleando diferentes materias primas y variando asimismo los métodos:



Los métodos de activación pueden clasificarse según el procedimiento empleado, de la siguiente manera:

- 1) Carbonización simple.
- 2) Calcinación en presencia de agentes oxidantes.
- 3) Carbonización con adición de sustancias minerales.
- 4) Acción de ciertos disolventes.
- 5) Combinación de procedimientos físicos y químicos.

Cada uno de estos métodos permite obtener con más o menos éxito carbones activos.

La carbonización simple se utiliza en el caso de materias primas susceptibles de dar directamente carbón activo sin otro tratamiento; por este proceso se obtiene el negro animal por carbonización de los huesos y también carbón activo a partir de maderas de baja densidad.

La calcinación en presencia de agentes oxidantes tiene por objeto destruir por oxidación los hidrocarburos que obturan los poros del carbón. Constituye el llamado procedimiento "físico" de activación por los gases.

Los agentes oxidantes más utilizados son: vapor de agua, aire, dióxido de carbono, monóxido de carbono, cloro, óxidos de nitrógeno, etc. La temperatura óptima de activación depende del agente oxidante empleado; se ha demostrado que para el aire oscila entre 350-400°C. y para el vapor de agua entre 800-1.000°C.

El procedimiento de activación con aire tiene la ventaja de operar a una temperatura baja y la desventaja, ya que la oxidación de los hidrocarburos y del carbón es un proceso exotérmico, de que se produce un calentamiento local y un consumo excesivo del carbón primario.

En la activación con vapor de agua como la reacción entre el vapor y el carbón es endotérmica, el calentamiento local por esta causa es eliminado, lográndose un equilibrio térmico estable y consiguientemente la extracción de los hidrocarburos sin un consumo desproporcionado de carbón primario.

En la carbonización con adición de sustancias minerales, la materia prima

se impregna con ciertas sustancias deshidratantes o carbonizantes como ácidos sulfúrico y fosfórico, cloruros de calcio, cinc y magnesio, sosa cáustica, carbonatos de calcio y magnesio, etc. Luego se efectúa la carbonización de esa masa más o menos pastosa, a temperaturas adecuadas que varían entre 400-950°C. Finalmente el material inorgánico es extraído por lavado con ácidos o álcalis diluidos.

Este método recibe el nombre de procedimiento "químico" de activación.

La activación por acción de ciertos disolventes consiste en tratar el carbón de madera ordinario por solventes apropiados, con el objeto de lograr la disolución de los hidrocarburos que impregnan sus poros. El problema es difícil de resolver pues es tan difícil eliminar luego los solventes empleados como los hidrocarburos mismos. Sin embargo se ha logrado activar el carbón de madera tratándolo con oxiclорuro de selenio.

En cuanto a la activación por combinación de procedimientos físicos y químicos, diremos que la impregnación con agentes químicos, permite obtener un material de partida particularmente favorable para realizar luego la activación por gases.

C A P I T U L O I V

PROPIEDADES FISICO QUIMICAS

El poder adsorbente constituye la base de las aplicaciones industriales y medicinales de los carbones activos, de ahí la necesidad de estudiar el fenómeno de la adsorción.

Hemos dicho que la adsorción consiste en la fijación de sustancias sólidas, líquidas o gaseosas sobre la superficie de otras sustancias que actúan como adsorbentes.

Entre las teorías que la describen, se halla la teoría cinético molecular, según la cual cuando una molécula de gas choca con la de un sólido, puede o bien reflejarse o quedar adherida, es decir fijarse. De acuerdo a esto la adsorción sería el resultado de dos fenómenos distintos: uno que corresponde a la retención de las moléculas sobre la superficie del adsorbente y otro que consiste en el desprendimiento de parte de esas moléculas, estableciéndose al cabo de un tiempo entre ambos fenómenos un equilibrio de tipo dinámico.

Langmuir (15) , explica la adsorción atribuyéndola a uniones débiles entre

valencias residuales pertenecientes a las moléculas superficiales del adsorbente y de la sustancia adsorbida lo que da lugar a la formación de una capa monomolecular de esta última sobre el adsorbente. Aunque en general la teoría monomolecular de Langmuir es aplicable, en algunos casos se ha tenido que admitir últimamente la existencia de varias capas de adsorción.

Otros autores consideran que en la adsorción juegan un rol importante fuerzas de afinidad química, en virtud de las cuales las moléculas de la sustancia adsorbida se orientan en determinada dirección con respecto al adsorbente; por ejemplo, el carbón activo tendría afinidad por el radical C_6H_5 del fenol tal como ocurre entre el benceno y el fenol, mientras que en una solución acuosa de fenol, el grupo atraído por las moléculas del agua es el OH. Esto explicaría la adsorción selectiva de los carbones activos.

Se ha establecido asimismo que los gases nobles, que no poseen prácticamente afinidad química, son a veces muy bien adsorbidos. Este hecho demuestra que el fenómeno de la adsorción es sumamente complejo y que responde a causas de naturaleza muy diversa.

Aunque la adsorción no obedece a leyes estequiométricas, se han deducido ecuaciones generales llamadas "isotermas de adsorción", que rigen el equilibrio entre la concentración final de las sustancias a adsorber en el seno del disolvente y la concentración de las mismas en las superficies adsorbentes, para una determinada temperatura.

Una de las más conocidas es la isoterma de adsorción de Freundlich, según la cual la concentración de la sustancia adsorbida sobre el adsorbente, x/m , es proporcional a una raíz o potencia fraccionaria de la concentración remanente en la solución. Es decir que:

$$\frac{x}{m} = K \sqrt[n]{c} \quad \text{o bien:} \quad \frac{x}{m} = K \cdot c^{\frac{1}{n}} \quad \text{en donde}$$

x : cantidad de sustancia adsorbida

m : peso del adsorbente

K : constante que depende del adsorbente y mide su poder de adsorción.

c : concentración final de la solución.

$\frac{1}{n}$: constante menor o igual a la unidad, que depende de la sustancia adsorbible empleada y que varía entre límites muy estrechos.

Tomando la unidad de material adsorbente, la fórmula queda reducida a la siguiente expresión:

$$x = K \cdot c^{\frac{1}{n}} \quad \text{cuya representación}$$

en un sistema de coordenadas da una parábola.

Aplicando logaritmos es posible representar con una recta una función que no es lineal:

$$\log x = \log K + \frac{1}{n} \log c.$$

Como en la adsorción de gases y vapores por parte de cuerpos con estructura capilar, se producen desviaciones notables al aplicar estas leyes, es necesario relacionar las propiedades de los carbones activos a dos fenómenos de naturaleza distinta:

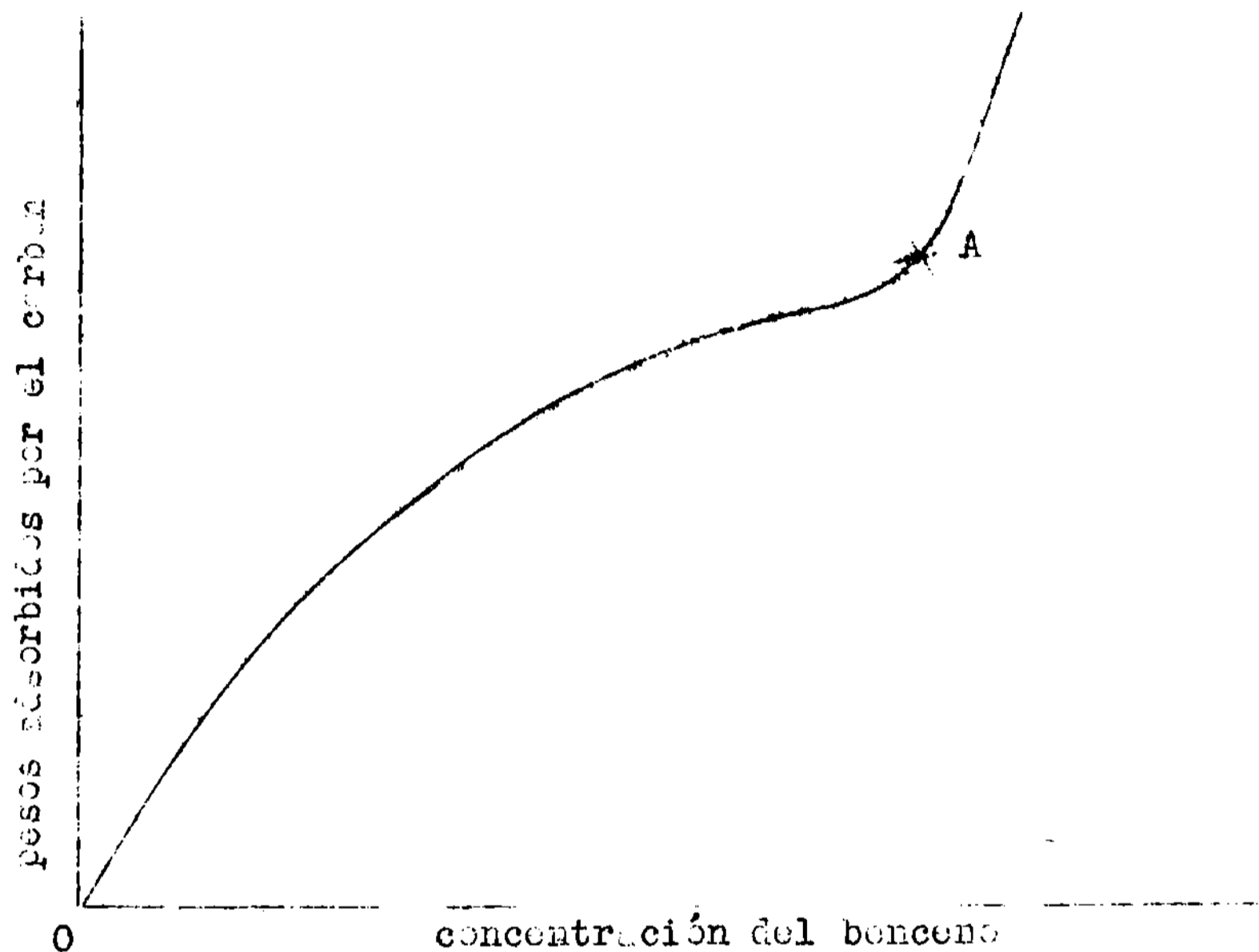
1° La adsorción en superficie, de la que ya hemos hablado y

2° La condensación capilar que trataremos aquí.

Los fenómenos de condensación capilar están regidos por leyes físicas conocidas. En espacios de diámetros muy reducidos, -caso de los capilares-, la presión de vapor sobre un líquido que moja, es más pequeña que la que corresponde a la tensión normal del líquido a la misma temperatura. Se ha establecido que ese descenso de la presión de vapor es inversamente proporcional al radio de curvatura del menisco, es decir que es mayor cuanto más estrecho sea el capilar. De esta manera, las enormes presiones desarrolladas en los capilares, (200 a 400 atmósferas), provocan una verdadera condensación de gases y vapores.

Haciendo atravesar una capa de carbón activado por aire cargado de vapores condensables, benceno por ejemplo, se comprueba que para una concentración determinada de solvente y a una temperatura dada, el carbón adsorbe una parte del

vapor saturándose. Variando las concentraciones y manteniendo constante la temperatura, al llevar a un sistema de coordenadas los estados de equilibrio, es decir de saturación del carbón, se obtendrá una curva; la isoterma de adsorción (16) .



Por ella vemos que la capacidad de adsorción del carbón crece primero rápidamente, luego lentamente y finalmente a partir del punto A, de nuevo muy rápidamente. Esta última porción de la curva representa la condensación de los vapores en la que no puede aplicarse la fórmula de Freundlich: $\frac{x}{m} = K \cdot c^{\frac{1}{n}}$, que en cambio es aplicable en la curva de adsorción limitada por el segmento OA .

La curvatura de esta línea depende de la constitución de la superficie del carbón y del número y diámetro de los capilares.

En base a observaciones realizadas al poner en contacto carbones con vapores a distintas presiones parciales, Kubelka (17) , ha calculado el diámetro de los tubos capilares y la estructura completa de un carbón activo.

En el gráfico, que representa aproximadamente la estructura de un carbón ac-

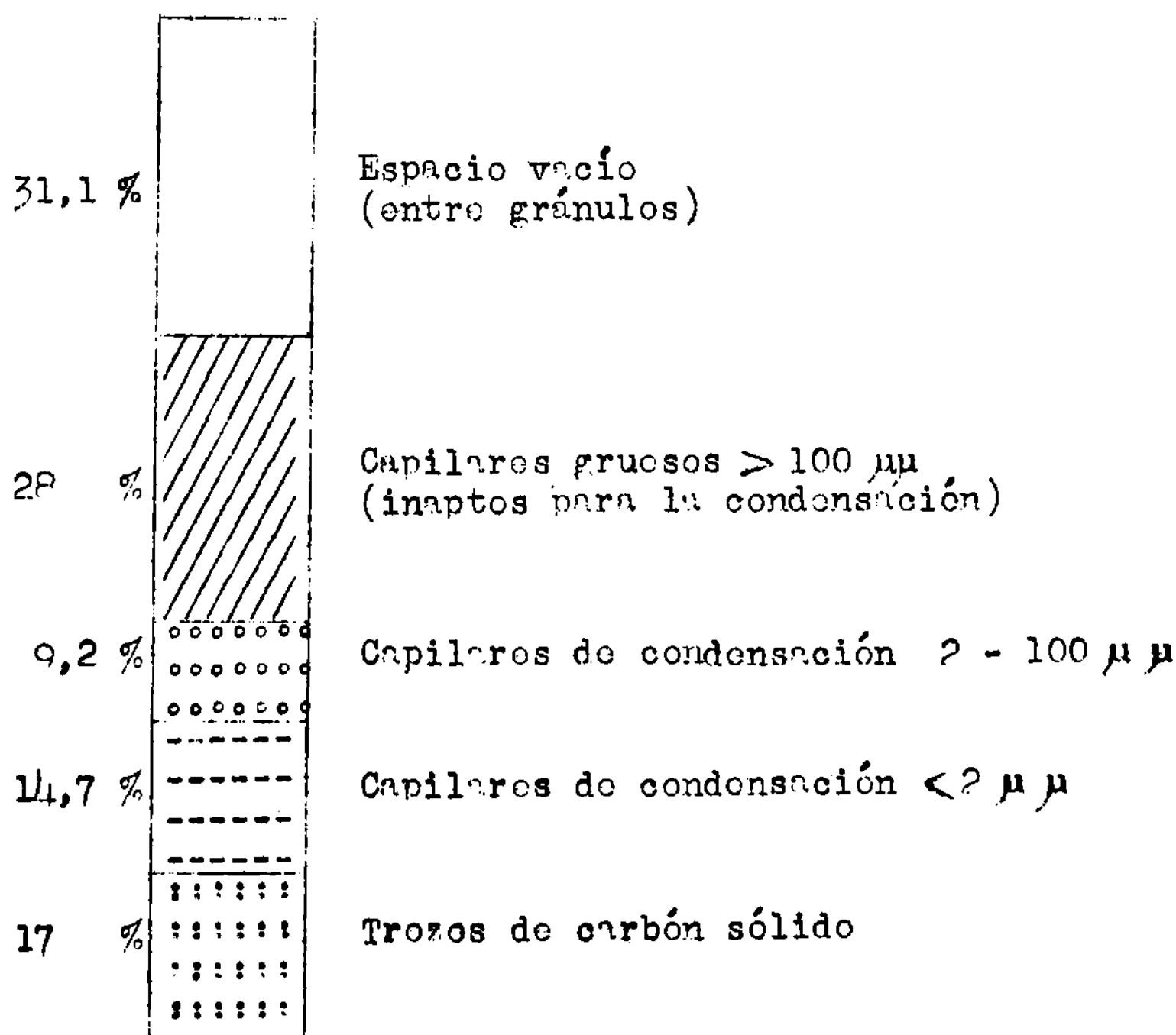
tivo, se distinguen tres tipos de capilares:

- 1) Con diámetro superior a $100 \mu \mu$
- 2) Con diámetro comprendido entre 2 y $100 \mu \mu$
- 3) Con diámetro menor a $2 \mu \mu$

Los capilares útiles para la adsorción pertenecen a los dos últimos tipos.

Aquéllos de diámetro superior a $2 \mu \mu$ sólo pueden condensar vapores cuando los gases se hallan en concentraciones elevadas, mientras que los capilares de diámetro inferior a $2 \mu \mu$ son capaces de condensar vapores aún cuando las cantidades de gases en contacto con el material sean pequeñas.

Concluyendo, puede decirse que en la adsorción de los vapores orgánicos por los carbones activos, la condensación capilar desempeña cuantitativamente el mayor papel y que sólo una pequeña proporción de la sustancia retenida, debe considerarse como realmente adsorbida.



Relación estructural de un carbón activo

C A P I T U L O V

APLICACIONES DEL CARBON ACTIVO

Numerosísimas son las aplicaciones de este producto en la industria o en medicina humana y veterinaria. A las anteriores se suma otra aplicación de extraordinaria importancia: su empleo en las máscaras destinadas a la protección contra los gases utilizados en la guerra y contra los gases y vapores tóxicos de la industria.

APLICACIONES INDUSTRIALES.- Los carbones activos gracias a sus propiedades adsorbentes y decolorantes son vastamente utilizados en innumerables industrias. A continuación citaremos sus más importantes aplicaciones en esta rama.

1) En la recuperación de solventes volátiles.

El procedimiento consiste en la retención del solvente por el carbón activo y posterior liberación por tratamientos adecuados.

Este método se aplica en la recuperación de gasolina del gas de cracking en la industria petrolífera; en la recuperación del bencol contenido en el gas de alumbrado y finalmente en diversas industrias, en la recuperación de solventes

volátiles: benceno, metanol, etanol, acetatos de metilo, etilo, amilo; éter sulfúrico, acetona, etc.

Los solventes recuperados por el carbón activo son absolutamente puros y el gasto de carbón que demanda la recuperación, infinitamente pequeño en la mayoría de las instalaciones. Según Godel (16), con algunos carbones franceses, se garantiza un consumo inferior a 0,75 kg. de carbón activo por cada 1000 kg. de solvente recuperado.

En los procedimientos más perfeccionados, puede lograrse la recuperación de solventes con un rendimiento superior al 90-95 % .

2) En la manufactura del azúcar blanco, del azúcar de refinoría y de la glucosa.

Según investigaciones realizadas por Korolkov (18), sobre el efecto adsorbente de ciertos carbones activos frente a jugos y jarabes, mediante el carbón activo se logra la adsorción de una fracción considerable de materias colorantes, de un 16 a 23 % de materias nitrogenadas, hasta 86 % de pentosanos, del azúcar invertido, de sales de Fe, Ca y Al; se aumenta la tensión superficial de las soluciones, se disminuye su viscosidad y se acelera la cristalización de las soluciones azucaradas.

3) En la decoloración y refinación de aceites.

Mejoran considerablemente el gusto y el olor del producto. En este caso los carbones activos son generalmente mezclados con tierras decolorantes.

4) En la decoloración y purificación de aceites de petróleo, grasas, ceras, colas, gelatina, glicerina, alcoholes, vinos, acetona, jarabes de maltosa; ácidos fosfórico, cítrico, láctico, tártrico; acetato de sodio, lactato de calcio, etc., etc.

5) Aprovechando la reversibilidad del proceso de adsorción, se utiliza el carbón activo para aislar al estado puro diferentes productos farmacéuticos como digitalina, veratrina, etc.

Actualmente ha tenido aplicación en la recuperación de penicilina y estrep-

tomioina (19). Cuando el cultivo del *Penicillium notatum* se ha completado, la penicilina se encuentra muy diluída en el medio de cultivo; mediante carbón activo de alta pureza y actividad, se adsorbe la penicilina y luego se recupera en forma concentrada por elución con un solvente adecuado. Este método es usado también con la estreptomioina y se están realizando trabajos para lograr la concentración de ciertas hormonas por el mismo procedimiento.

6) En la purificación de aguas.

Se obtienen buenos resultados en el mejoramiento del sabor y en la decoloración del agua. El carbón activo es usado en las plantas de purificación ya sea en polvo o bien bajo la forma granular.

Pulverizado, por dispersión, en la cantidad de 1 a 2 g. por cada 1.000 litros de agua. Se deja en contacto de 1 a 4 horas, luego se procede a la filtración en filtros de arena para eliminar las partículas de carbón.

Bajo la forma granular, en lechos, a través de los cuales el agua es percolada. La vida de tales lechos es muy grande, generalmente alcanza a más de un año, calculándose que en ese período un pie cúbico de carbón en servicio continuo es suficiente para purificar 1 millón de litros de agua.

7) En el saneamiento de atmósferas, captación de olores, secado de aire y gases, etc., etc.

APLICACIONES MEDICINALES.- Si se compara con su empleo en las industrias modernas, el volumen de carbón activado que se emplea en medicina es insignificante. No obstante, este producto en la actualidad posee muchos usos importantes en farmacia y en terapéutica, que derivan de su elevado poder adsorbente para numerosísimas sustancias entre las cuales citaremos: aminas tóxicas, alcaloides y sus sales, glucósidos, fermentos, vitaminas, veneno de cobra, toxinas y antitoxinas, bacterias, gases, etc.

El carbón vegetal fué empleado en terapéutica desde los tiempos remotos de Hipócrates y Plinio. Sin embargo dejó de usarse durante varios siglos hasta que a mediados del último, empezó a reasumir su puesto en el tratamiento de enfer-

mejadas, pero no va como carbón vegetal, sino sobre bases más científicas, como carbón activado.

La superioridad del carbón activo, cualquiera sea su origen, sobre el carbón vegetal ordinario, ha sido reconocida con su inclusión en la undécima edición de la Farmacopea de los Estados Unidos y en la última de nuestro país. La F. A. establece que cuando se prescriba "Carbón" o "Carbón medicinal", se deberá usar el Carbón activado.

Existen diferencias marcadas entre las diversas clases de carbón activado, dependiendo estas diferencias de las materias primas y del método de activación empleado. Para usos medicinales se prefieren aquellos materiales que dejan pequeñas cantidades de cenizas y proporcionan un carbón neutro.

Como veremos más adelante se han propuesto numerosos ensayos para determinar principalmente las propiedades adsorbentes y establecer las normas definitivas a que deben ajustarse los carbones medicinales activados.

La principal aplicación medicinal de los carbones activados se efectúa en afecciones del conducto gastrointestinal, en las cuales se administra por vía oral para corregir la flatulencia, la hiperacidez y fermentaciones pútridas aprovechando su capacidad de adsorber los gases, ácidos orgánicos y aminas tóxicas que provienen de la descomposición de los alimentos. En lo que respecta a la acción sobre las bacterias intestinales, se ha comprobado que disminuye el número de bacterias patógenas en las heces, actuando como frenador de la flora del tubo digestivo y eliminando por consiguiente la irritación intestinal.

En afecciones diarreicas severas como el cólera, la disentería o la colitis ulcerativa, se administran grandes dosis de carbón tres o cuatro veces al día.

Además, el carbón activado se emplea como antídoto en envenenamientos por ingestión de drogas o sustancias químicas, alcaloides, hongos, etc. y especialmente en los casos en que el veneno es desconocido o cuando no se cuenta con un antídoto especial. Cuando se emplea con este fin, el carbón activo actúa adsorbiendo las sustancias tóxicas, retardando su absorción hasta que por el lavado

gástrico o por otros medios pueda expulsarse el veneno.

A continuación damos la fórmula de un antídoto universal utilizado frecuentemente:

Carbón activado	2 partes
Oxido de magnesio	1 parte
Acido tánico	1 parte

Se administra en dosis por cucharaditas en un vaso de agua.

Externamente el carbón activo se ha utilizado en una serie de afecciones: curación y desodorización de heridas supuradas y fétidas, en diversas formas de endometritis, etc. , pero actualmente ha sido sustituido por otros productos de mayor actividad.

En forma similar, en medicina veterinaria se utiliza en las diarreas infecciosas de los vacunos; en las intoxicaciones por hongos, en las gastritis crónicas y flatulencia de caballos y perros, etc.

Según estudios realizados recientemente, los carbones activos pueden utilizarse con éxito en la preparación de agua y líquidos exentos de pirógenos.

Los pirógenos son productos termoestables del metabolismo de ciertas cepas de bacterias. Durante la destilación el arrastre de esas bacterias conduce a su desarrollo y a la producción de sustancias pirógenas en el agua destilada. Aún cuando dicha agua sea esterilizada inmediatamente, puede contener suficientes pirógenos como para provocar reacciones febriles y marcada leucopenia cuando es inyectada por vía endovenosa.

Se ha demostrado que agitando el agua durante 15 minutos con 0,1 % de un carbón activo adecuado, se logra la eliminación de los pirógenos. El carbón se separa por filtración.

Para terminar con el capítulo de las aplicaciones medicinales del carbón, mencionaremos una nueva forma farmacéutica: los adsorbatos, en los que el carbón activo juega un rol preponderante.

En los adsorbatos el carbón sirve de vehículo a diversas sustancias medica-

mentos. Introducidos al organismo, ceden lentamente el medicamento fijado previamente por adsorción, lográndose de esta manera una acción terapéutica más prolongada y efectos secundarios menos tóxicos.

Los adsorbatos se obtienen agitando, en el seno de una solución medicamentosa o de atmósferas gaseosas, el carbón, el cual fija por adsorción las sustancias puestas en su presencia. En cambio para la preparación industrial de adsorbatos granulados, Dalesio (20) , indica lo siguiente: mojar el carbón, colocándolo en una mezcladora con una solución acuosa o alcohólica del medicamento que se quiera adsorber; agregar el azúcar, mezclar hasta completa homogeneización y luego añadir jarabe, agua y / o alcohol, en proporciones adecuadas para obtener un granulado de dureza conveniente.

Bajo la forma de adsorbato se ha administrado iodo, utilizando sus propiedades antisépticas, lográndose un efecto iódico prolongado y una tolerancia perfecta.

Otros adsorbatos empleados son: el de arsenobenzol, el de sulfato de eserina, el de sulfato neutro de atropina, etc., etc.

APLICACIONES EN FILTROS DE MASCARAS.- El aire cargado de gases o vapores tóxicos, puede ser saneado completamente al atravesar una capa de carbón activo.

Producido el primer ataque con gases en Ypres (22 de abril de 1915) y después de ensayos poco satisfactorios realizados con máscaras provistas de reactivos químicos, los investigadores franceses acertaron a llenarlas con carbón activo. A partir de entonces, el uso de los carbones activos para este objeto se extendió considerablemente.

Todos los gases utilizados en la guerra pueden ser retenidos debido al poder de condensación del carbón activo y gracias a los conocimientos científicos que actualmente se poseen sobre la naturaleza de los fenómenos de adsorción, suponemos que cualquier nuevo gas asfixiante que se descubra podrá ser igualmente retenido. En efecto, por razones tácticas se trataría necesariamente de un gas denso, incapaz por ello de escapar a la condensación en los capilares del carbón.

A esta propiedad generalizada del carbón activo frente a todos los gases de guerra prácticamente utilizados, cualquiera sea su naturaleza química, se denomina polivalencia del carbón.

De acuerdo a lo expresado, la polivalencia del carbón es satisfactoria, considerándosele adsorbente universal de gases y vapores. Solamente los gases tóxicos muy volátiles como la arsina y el cloruro de cianógeno no son muy bien retenidos por el carbón.

En las máscaras puede emplearse ya sea carbones activos puros o bien impregnados de sustancias químicas; estas últimas proporcionan algunas ventajas en la adsorción de ciertos gases, por ejemplo fosgeno, pero existe el inconveniente de que, siendo indefinida la duración del carbón activo al estado puro, no puede decirse lo mismo cuando ha sido impregnado por sustancias químicas.

Las máscaras americanas usadas a fines de la guerra (1914-18) , contenían 60 % de carbón de cortezas de coco u otra corteza semejante y 40 % de gránulos de permanganato-cal sodada. Otra fórmula más eficaz iba a ser puesta en producción y consistía en una mezcla de 75 % de un carbón de coco especialmente impregnado y 25 % de cal sodada sin permanganato.

Erdos y Vidor (14) , afirman haber obtenido buenos resultados con la siguiente mezcla:

Carbón activado prensado	25 %
Oxido de cinc	35 %
Carbonato de sodio	12 %
Etilendiamina	5 %
Dextrina	8 %
Agua	15 %

Aparte de la universalidad en su poder de protección, los carbones activos se caracterizan por la extrema rapidez con que los gases son adsorbidos. Debe tenerse en cuenta que en las máscaras el tiempo de contacto entre los gases tóxicos y el carbón, es de sólo fracciones de segundo.

Pero la propiedad más importante tal vez, reside en el hecho de que aún para concentraciones de gases muy variables, de las más grandes a las más pequeñas diluciones, la purificación del aire es integral, no subsistiendo trazas de gases asfixiantes luego de atravesar la capa de carbón en la máscara. La adsorción integral, se halla lógicamente limitada al "punto de ruptura", sin embargo este último no se alcanza en duraciones normales de empleo.

Además de las consideraciones realizadas debemos agregar que los carbones activos se distinguen por su resistencia mecánica, por su estabilidad química y por su preparación económica.

Todas estas razones han contribuido para que se haya elegido universalmente a los carbones activos como adsorbentes en las máscaras contra gases.

VALORACION DEL CARBON ACTIVO

Son tan variadas las aplicaciones de los carbones activos que resulta imposible aplicar en todos los casos normas ostrictas en su valoración. Además como la activación de un carbón puede resultar real para un determinado proceso industrial y nula para otro, es evidente que lograremos una idea más exacta sobre su valor, sometiéndolo a ensayos en los que se repitan condiciones análogas a las actuanes más tarde en el proceso que interesa.

Factores muy diversos entre los cuales citaremos la temperatura y el pH, influyen de tal modo sobre la adsorción, que en ensayos realizados para valorar los carbones por determinación de su capacidad adsorbente, aún con el mismo tipo de solución y con carbones similares, los resultados obtenidos por diferentes investigadores no son siempre comparables.

De lo expuesto se deduce que para la caracterización de los carbones activos, existen numerosos ensayos, entre los que deberán seleccionarse los más adecuados en cada caso particular.

Los ensayos de caracterización pueden dividirse en dos grandes grupos: ensayos generales y ensayos de adsorción.

Los ensayos generales nos dan una idea de las características físicas del producto y entre otros mencionaremos los siguientes:

- a) Humedad
- b) Densidad aparente
- c) Densidad real
- d) Porosidad
- e) Granulometría
- f) Dureza

En lo que respecta a los ensayos de adsorción, se han estudiado numerosísimos procedimientos para determinar con exactitud el poder adsorbente de los carbones activos.

Si los carbones son empleados como adsorbentes de gases, por ejemplo en las máscaras de guerra, se determina el "tiempo de servicio", haciendo pasar por una capa de carbón de altura y sección determinada, aire contaminado con un gas tóxico, (cloropierina, fosgeno, etc.), hasta el momento, "punto de ruptura", en que el aire que pasa, lo haga llevando vestigios de gas.

Si por el contrario, los carbones son estudiados bajo el punto de vista de su poder decolorante en la industria o bien su aplicación medicinal, entonces se determina su poder adsorbente sobre múltiples sustancias: solución de caramelo, azul de metileno, antipirina, cloruro mercurico, yodo, fenol, permanganato de potasio, sulfato de estricnina, ácido sulfhídrico, etc.

Las técnicas empleadas para apreciar el poder adsorbente son diversas: en algunos casos se emplean cantidades fijas de carbón y cantidades variables de la sustancia adsorbible, (método del azul de metileno de la farmacopea alemana); en otros, se mantiene fija la cantidad de sustancia a adsorber (21), variando el peso del carbón utilizado y finalmente otros ponen en contacto con determinado peso de carbón un exceso de la sustancia adsorbible que luego se determi-

na, (método del azul de metileno y del ácido sulfhídrico de la F. A. y F. E. U. XI ed.)

Debemos señalar que los métodos indicados en la farmacopea francesa como asimismo el del sulfato de estriquina de la nuestra, sólo establecen un poder adsorbente límite mínimo, mientras que otros, v. g. los del azul de metileno y del ácido sulfhídrico de la F. A. y F. E. U. XI ed., permiten apreciar los distintos grados en la capacidad adsorbente de los carbones activos estudiados.

A los diferentes ensayos de adsorción citados agregaremos el de Surun (22), quién propuso determinar la cantidad de agua que un carbón es capaz de retener en una atmósfera saturada; el de Helbig (23), que propone determinar la capacidad de adsorción de los carbones basándose en ensayos electivos, teniendo en cuenta que la adsorción de materias odorantes por el carbón obedece a la ley fundamental de Freundlich y finalmente aquellos ensayos biológicos (24), en los que se determina de preferencia por medio de nitrato de estriquina y de cobayos, el número de dosis mortales que puede fijar el carbón y en base a esto la bondad de su poder adsorbente.

P A R T E

E X P E R I M E T A L

C A P I T U L O I

MATERIAS PRIMAS UTILIZADAS

En los distintos ensayos de activación se utilizaron maderas de álamo, sauce y ceibo provenientes de la Estación Agrícola Experimental del Delta, situada en Paraná de las Palmas y Canal 6, 4a. Sección de Islas.

Según el informe suministrado por el director de dicha Estación Experimental, Enrique R. Amos, a quién hacemos llegar nuestro agradecimiento, el material que recibimos en agosto de 1945, respondía a las siguientes indicaciones:

I) Populus nigra L. var. italica Du Roi; fam. Salicaceae

(= Populus nigra var. pyramidalis Spach, P. pyramidalis Borkh, P. pyramidata Moench, etc.)

Nombre vulgar: "álamo criollo", "álamo de Italia"

Edad: 17 años

Fecha de corte: 18 de junio de 1945

II) Salix babylonica Linné ; fam. Salicaceae

Nombre vulgar: "sauce", "sauce llorón"

Edad: 13 años

Fecha de corte: 27 de abril de 1945

III) Erythrina cristagalli Linné ; fam. Leguminosae

Nombre vulgar: "seibo", "ceibo"

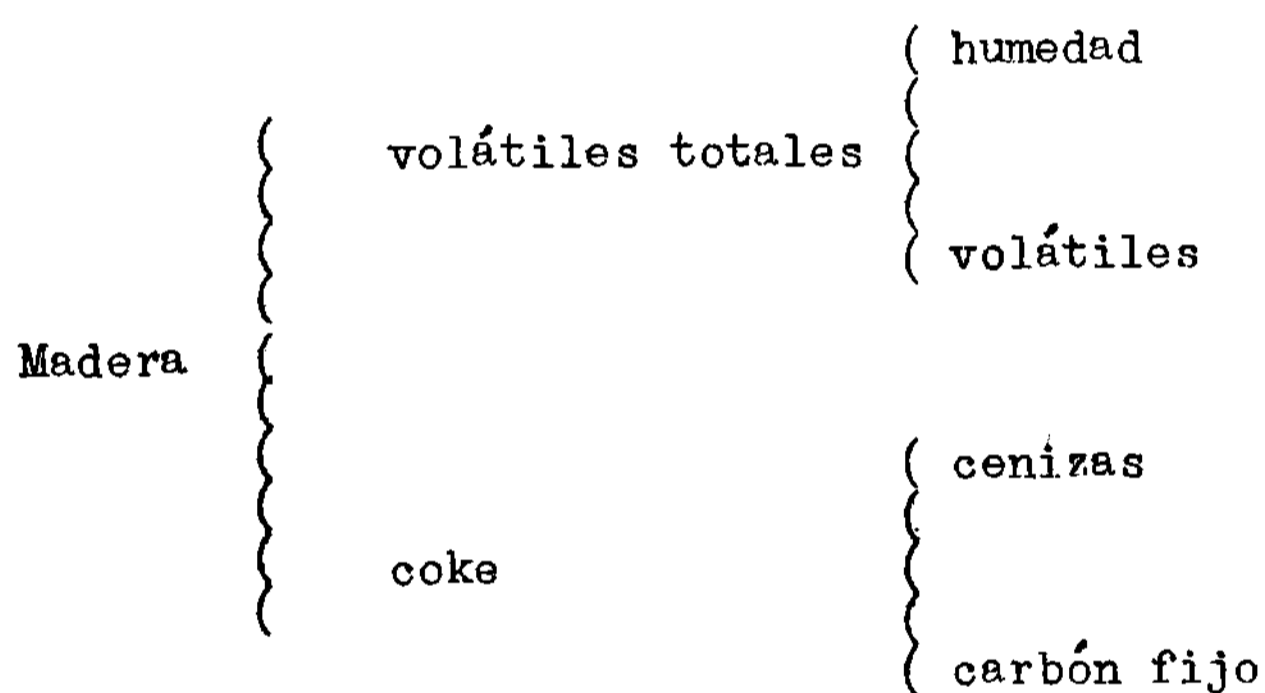
Edad: 12 años

Fecha de corte: 2 de mayo de 1945

Las clasificaciones del material fueron homologadas por el Prof. José M. Molfino, quién se hace acreedor a nuestro reconocimiento por su atenta colaboración.

C A P I T U L O I I

ANALISIS DE LAS MADERAS. METODOS SEGUIDOS



Los métodos seguidos en el análisis, fueron transcriptos del trabajo de Krenkel (25), "Sobre la acción de la temperatura en la destilación destructiva de la madera de quebracho blanco".

DETERMINACION DE HUMEDAD

Método de la pérdida de peso: una muestra convenientemente pesada de alrede-

dor de 2 g., es calentada en un crisol a una temperatura de 100-110°C., enfriada en un desecador y pesada.

La pérdida de peso relacionada a 100, nos da la humedad por ciento.

DETERMINACION DE VOLATILES TOTALES Y VOLATILES

Volátiles totales: en crisol previamente tarado, se pesan 2 a 3 g. de la madera, se tapa y se coloca en un triángulo de pipa, calentándolo con un mechero de llama "tipo" de 18-20 cm. de largo, que no sea luminosa. Cuando se empieza a desprender las sustancias volátiles, la llama es luminosa, dejándose de calentar el crisol cuando ésta deja de serlo. Se lleva entonces rápidamente el crisol, evitando mover la tapa, a un desecador donde se enfría.

Una vez frío, se pesa rápidamente para evitar tome humedad.

La pérdida de peso relacionada a 100, nos da el dato correspondiente a volátiles totales.

Volátiles: si al valor hallado de volátiles totales, le restamos el de la humedad, tendremos el por ciento de volátiles.

DETERMINACION DE COKE, CENIZAS Y CARBON FIJO

Coke: por diferencia entre 100 y volátiles totales.

Cenizas: el crisol una vez pesado para determinar volátiles totales, se coloca en una mufla al rojo conjuntamente con la tapa quitada, hasta obtener cenizas blancas, logrado lo cual se lleva a un desecador para que se enfríe y luego se pesa.

El peso del crisol con las cenizas menos el peso del crisol, da el valor de cenizas, que se relaciona a 100.

Carbón fijo: por diferencia entre los valores de coke y cenizas.

A continuación presentamos los valores obtenidos, haciendo constar que el análisis de las maderas de álamo oriollo, sauce llorón y ceibo, fué efectuado sobre troncos descortezados.

CUADRO DE LOS VALORES OBTENIDOS

	Alamo oriollo	Sauce llorón	Ceibo
	%	%	%
Humedad	9,32	7,58	10,24
Volátiles totales	78,24	79,03	75,01
Volátiles	68,92	71,45	64,77
Coke	21,76	20,97	21,99
Cenizas	1,15	0,61	1,60
Carbón fijo	20,61	20,36	23,39

- - - 0 - - -

C A P I T U L O I I I

DESTILACION PIROGENADA DE LA MADERA

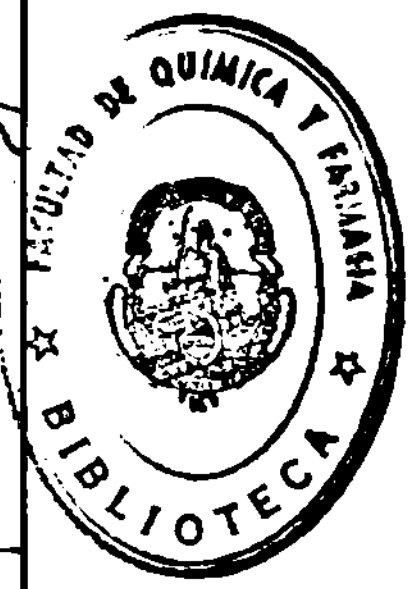
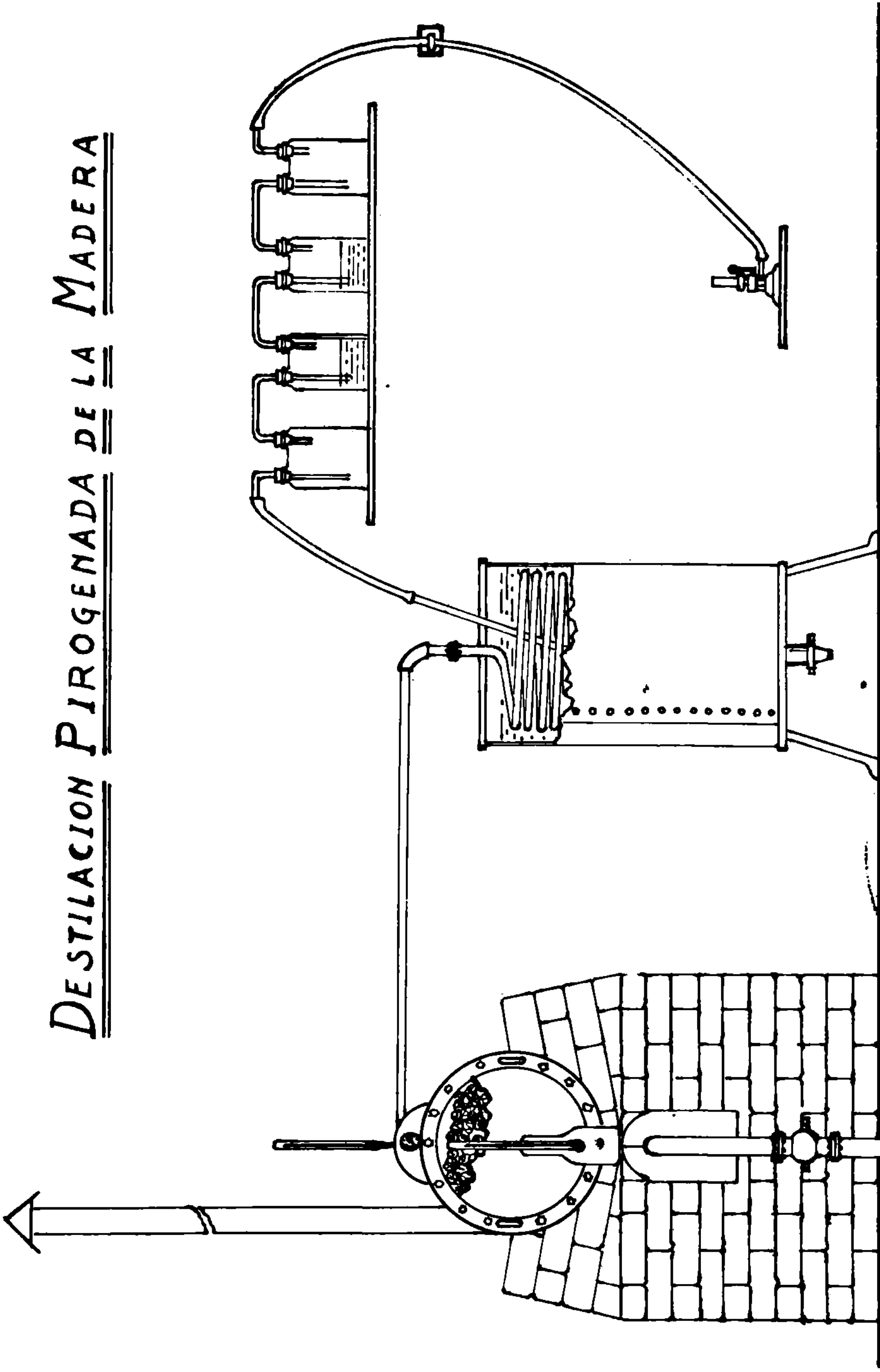
Según hemos expuesto ya en la Parte General, en la preparación de un carbón activo se distinguen dos fases:

- 1° La formación de un carbón primario, amorfo y poroso, a temperaturas relativamente bajas.
- 2° El aumento de la porosidad y la extracción de los hidrocarburos adsorbidos en el carbón primario.

Nuestro primer objetivo pues, fué la obtención de carbones primarios; para ello procedimos a la destilación pirogenada de las maderas.

APARATO EMPLEADO.- La destilación se realizó en el aparato que al efecto posee la cátedra de Complementos de Química y cuyo esquema figura en la página siguiente. Consta de una retorta cilíndrica de hierro, de 70 cm. de longitud por 40 de diámetro, empotrada en un horno de ladrillos refractarios, de 85 por 70 y por 100 cm., con capacidad para destilar de 20 a 30 kg. de madera. La calefacción se realiza a gas, mediante una parrilla de 10 mecheros tipo Bunsen, dis-

DESTILACION PIROGENADA DE LA MADERA



puestos en V sobre el caño principal. Un tubo de desprendimiento, dirige los productos que destilan, a un serpentín principal con caño de $1\frac{1}{4}$ " dispuesto en un depósito cilíndrico de chapa de hierro de 70 por 40 cm. . Los gases no condensables son conducidos mediante otro serpentín interior a una batería de frascos Wolf, donde son lavados y luego se conducen a un mechero para quemarlos.

PREPARACION DEL MATERIAL.- Después de someter las maderas de álamo, sauce y ceibo a un conveniente estacionamiento y secado al aire durante 5-6 meses, los troncos fueron aserrados mecánicamente y luego partidos con hacha.

Las astillas obtenidas fueron expuestas varios días a la intemperie, antes de proceder finalmente a su destilación. Presentaban las siguientes características:

Forma: prismática, de base irregular.

Dimensiones: superficie media de la base, 9-16 cm² ; longitud, 15-20 cm.

Peso medio: 60-110 g.

MARCA Y RESULTADOS DE LAS DESTILACIONES.- Se carga la retorta con la madera previamente pesada y analizada. Se ajusta herméticamente la tapa por medio de bulones a tuerca, asegurando las pérdidas que pudieran producirse, mediante una guarnición de amianto y yeso.

Se conectan las diversas partes del aparato, se colocan los termómetros, se da agua al condensador y se comienza el calentamiento.

El líquido que destila se recoge en recipientes adecuados; el gas quema en el Bunsen.

Cuando termina la destilación, se deja enfriar la retorta hasta una temperatura de 40-45°C. y se retira el carbón primario, que se pesa y envasa en frascos con tapa esmerilada.

En el cuadro I consignamos datos correspondientes a las destilaciones pirogenadas realizadas con maderas de álamo, sauce y ceibo.

CUADRO I

	Alamo	Sauce	Ceibo
Cantidad de madera empleada:	21kg. 300 g.	16kg.	15kg. 340 g.
Horno encendido a las:	7h.30m.	7h.30m.	7h.30m.
Comenzó la destilación a las:	8h.12m.	8h.00m.	8h.02m.
Finalizó la destilación entre:	11,15-11,30 h.	11,15-11,30 h.	11,15-11,30 h.
Horno apagado a las:	16h.15m.	14h.45m.	16h.00m.
Temperatura máxima alcanzada:	392°C.	448°C.	414°C.

En el cuadro II figuran los resultados obtenidos en dichas destilaciones.

Las cantidades de gas se obtuvieron por diferencia entre la madera a destilar y la suma del carbón más el destilado.

CUADRO II

Madera	Carbón		Destilado total		Gases	
	peso en kg.	%	peso en kg.	%	peso en kg.	%
Alamo	6,160	28,92	8,080	37,93	7,060	33,15
Sauce	4,460	27,87	7,200	45,00	4,340	27,13
Ceibo	5,180	33,76	6,340	41,33	3,820	24,91

C A P I T U L O I V

ACTIVACION DE LOS CARBONES

Dos procedimientos muy distintos se han seguido para obtener carbones activos.

A partir de los carbones primarios

A partir del aserrín de las maderas

Asimismo en el primer caso se han realizado ensayos de activación:

a) Con vapor de agua recalentado. Método físico.

b) Con $ZnCl_2 + HCl$. Método químico.

En el segundo caso o sea en la activación a partir del aserrín, sólo se ha seguido el método químico, por considerar que en el tratamiento con vapor de agua se repetirían los datos logrados en los ensayos correspondientes realizados a partir de carbón primario, dada la similitud que entre ambos procesos resulta, como veremos más adelante.

ACTIVACION A PARTIR DE LOS CARBONES PRIMARIOS

a) Método físico: activación por vapor de agua recalentado.

Descripción del aparato y marcha de la operación.- El carbón primario obtenido por la destilación pirogenada de la madera, se introduce debidamente pulverizado y tamizado a través de tamiz N°342, -(342 mallas por cm^2), -en la retorta de activación construída según el esquema de la figura 1 . Está formada por un cilindro de hierro vertical cerrado en sus extremos. Uno de ellos lleva una tapa roscada con tres tubuladuras; por la del centro, perforada en su parte inferior, llega el vapor recalentado, por una de las laterales S salen los gases calientes de la retorta y en la tercera T se adapta la cupla termoeléctrica.

Las distintas partes del aparato pueden apreciarse en el esquema de la figura 2 y en las fotografías adjuntas.

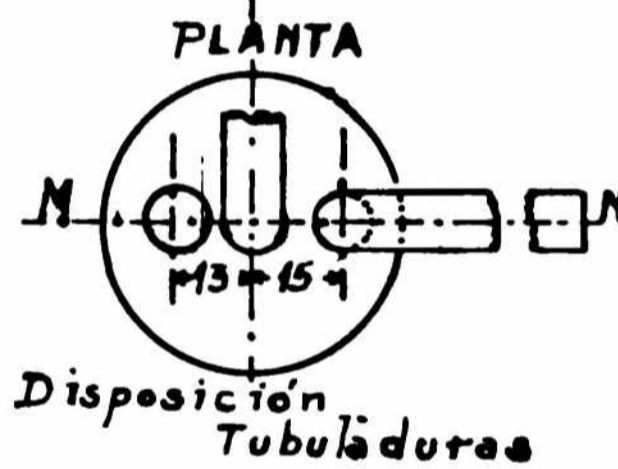
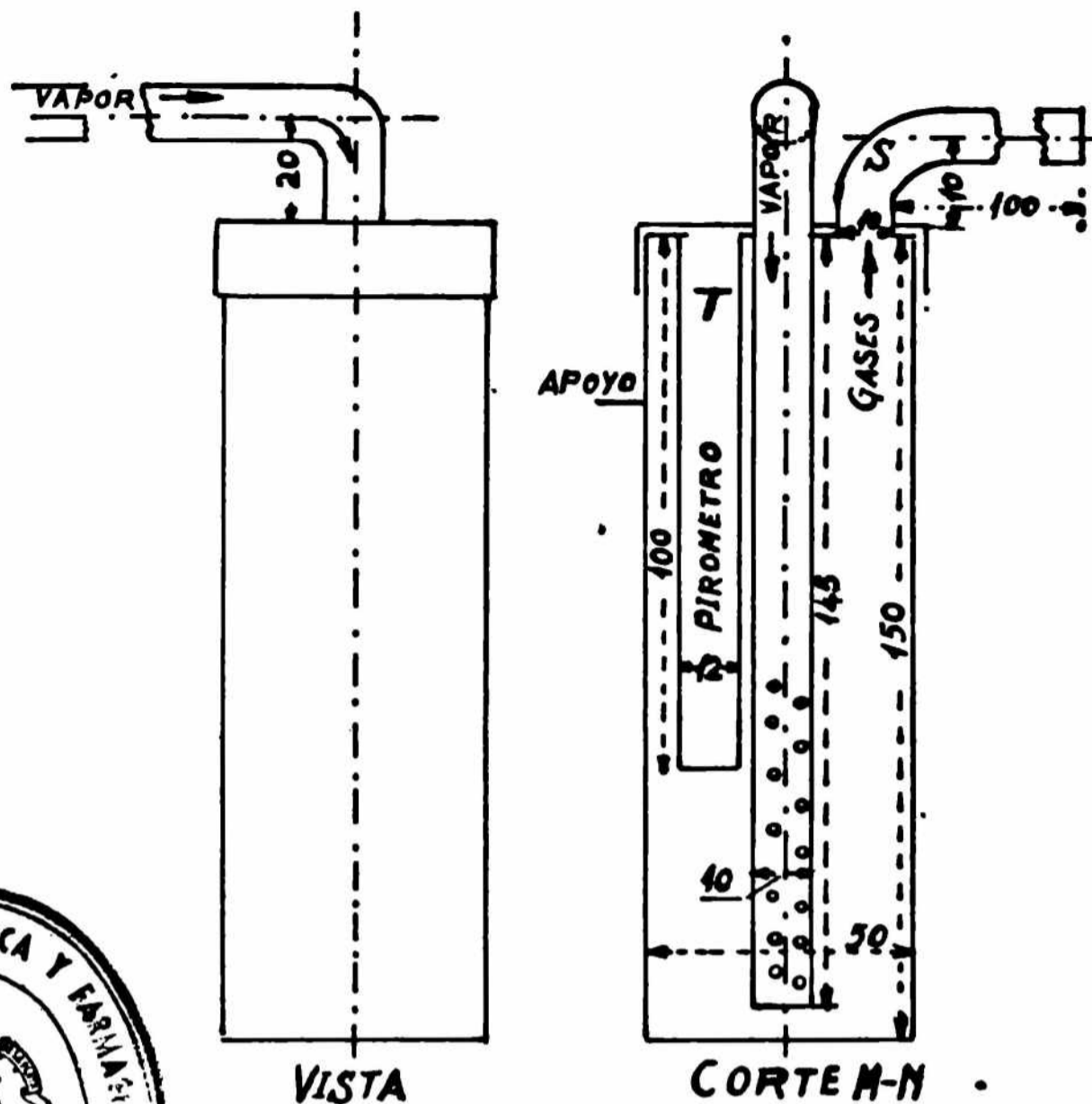
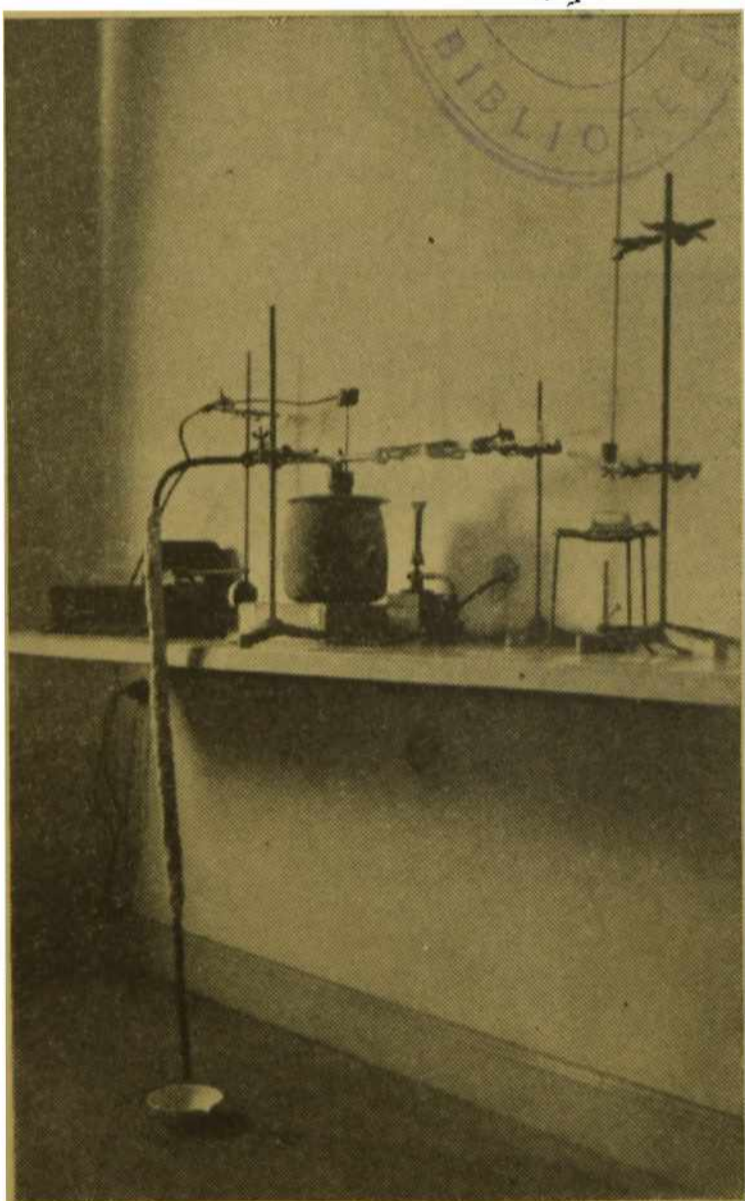
La calefacción se realiza por medio de la resistencia eléctrica de alambre Nichrome del horno H que nos permite alcanzar las temperaturas deseadas, las que pueden regularse mediante las resistencias variables R R' .

El par termoeléctrico está unido al milivoltímetro V , previamente calibrado, de modo que con ayuda de la tabla correspondiente, pueden leerse las temperaturas alcanzadas en cualquier instante de la operación.

El generador de vapor G , está constituido por un Erlenmeyer adecuado. El tubo de desprendimiento del vapor D, va unido a un tubo de vidrio provisto de llave esmerilada, que permite dar paso a la corriente de vapor o bien suspenderla en el momento deseado. Este tubo de vidrio se continúa con uno metálico que se calienta con un mechero provisto de mariposa, para lograr el recalentamiento del vapor. Finalmente el tubo que actúa como precalentador se une al central de la retorta mediante una doble unión.

Los gases y demás productos originados durante la operación, son conducidos al exterior por el tubo D' unido al S de la retorta también mediante una doble

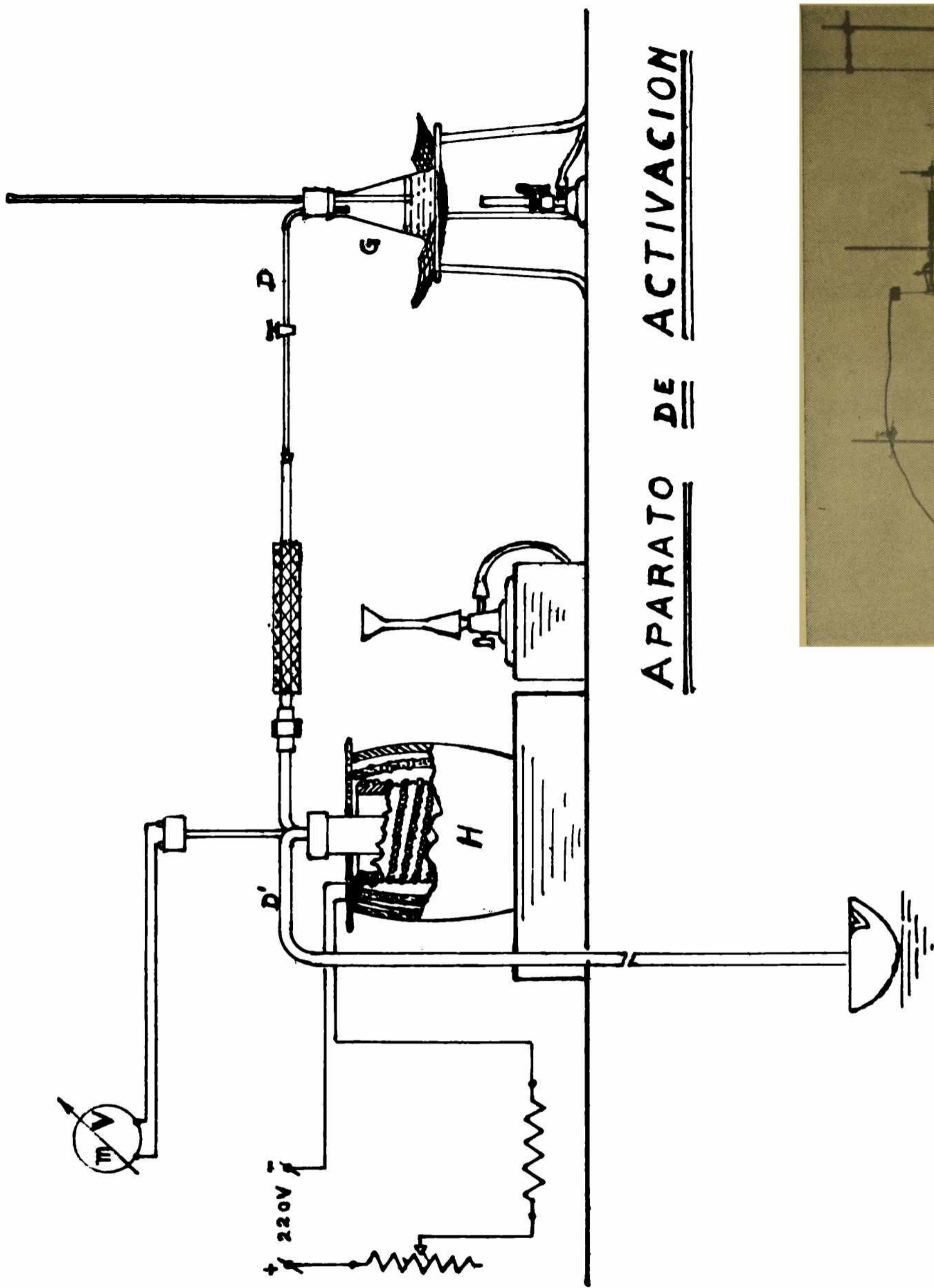
Fig. 1



RETORTA

DE

ACTIVACION



APARATO DE ACTIVACION

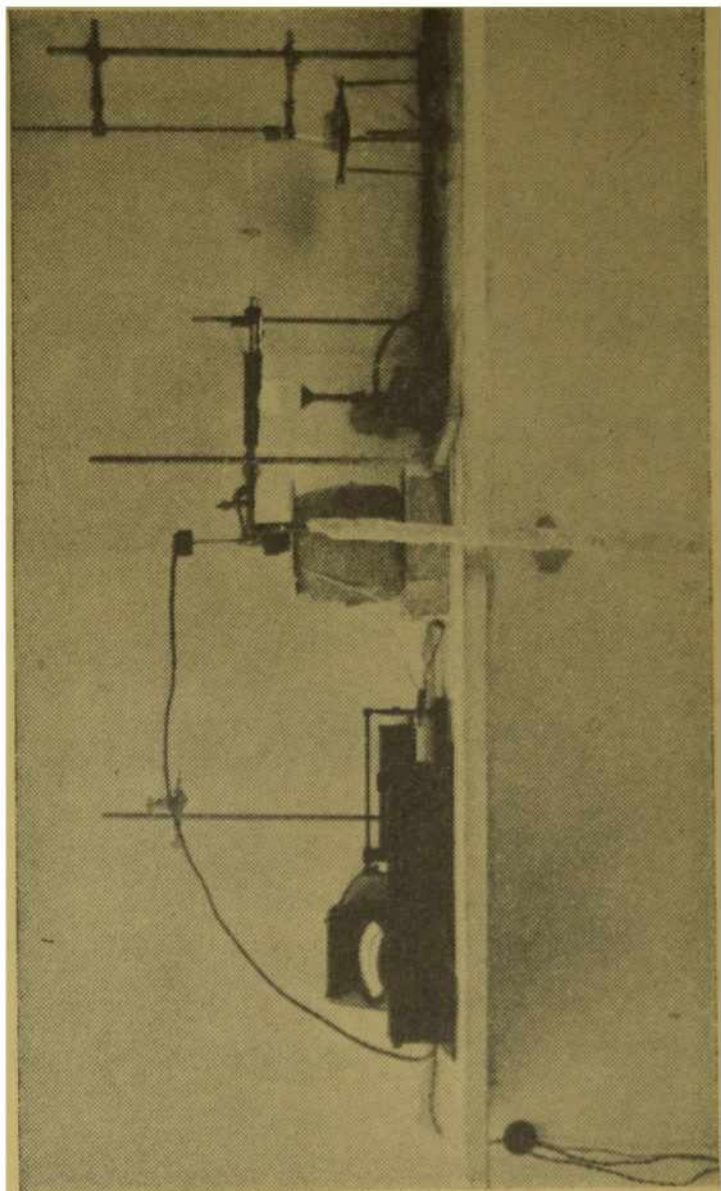


Fig. 2

FACULTAD DE QUIMICA Y FARMACIA
BIBLIOTECA

unión. El tubo D' posee en su extremo inferior un tapón a rosca.

Una vez ajustadas las diversas partes del aparato y colocado éste en condiciones de funcionar, se conecta el horno dando comienzo a la operación. Cuando el contenido de la retorta llega a 900°C. , se introduce por el caño céntrico, el vapor de agua recalentado a más o menos 220°C. Se hace pasar esta corriente 20 o 10 minutos según el tiempo requerido por el ensayo, tratando de mantener la temperatura de 900°C. , para lo cual se manobra con las resistencias variables.

Transcurrido el tiempo indicado, se desconecta el horno, se suspende la corriente de vapor y se deja enfriar, colocando el tapón a rosca en el tubo D' para evitar la entrada de aire.

Finalmente el contenido de la retorta, enfriado fuera del contacto del aire, se envasa en frascos con tapa esmerilada.

Ensayos realizados

Ensayo N° 1

Carbón primario: álamo oriollo

Duración pasaje corriente vapor de agua: 20 m.

" total de la operación: 1h. 40 m.

Cantidad de carbón empleada: 30 g.

" " " obtenida: 17 g.

Rendimiento a partir del carbón primario: 56,6 %

" " " de la madera: 16,3 %

Ensayo N° 2

Carbón primario: sauce llorón

Duración pasaje corriente vapor de agua: 20 m.

" total de la operación: 1 h. 35 m.

Cantidad de carbón empleada: 30 g.

" " " obtenida: 17,5 g.

Rendimiento a partir del carbón primario: 58,3 %

" " " de la madera: 16,2 %

Ensayo N° 3

Carbón primario: ceibo

Duración pasaje corriente vapor de agua: 20 m.

" total de la operación: 1 h. 39 m.

Cantidad de carbón empleada: 30 g.

" " " obtenida: 14,5 g.

Rendimiento a partir del carbón primario: 48,3 %

" " " de la madera: 16,3 %

Ensayo N° 4

Carbón primario: álamo criollo

Duración pasaje corriente vapor de agua: 10 m.

" total de la operación: 1 h. 35 m.

Cantidad de carbón empleada: 30 g.

" " " obtenida: 20,5 g.

Rendimiento a partir del carbón primario: 68,3 %

" " " de la madera: 19,7 %

Ensayo N° 5

Carbón primario: sauce llorón

Duración pasaje corriente vapor de agua: 10 m.

" total de la operación: 1 h. 30 m.

Cantidad de carbón empleada: 30 g.

" " " obtenida: 21,3 g.

Rendimiento a partir del carbón primario: 71 %

" " " de la madera: 19,8 %

Ensayo N° 6

Carbón primario: ceibo

Duración pasaje corriente vapor de agua: 10 m.

" total de la operación: 1 h. 32 m.

Cantidad de carbón empleada: 30 g.

" " " obtenida: 18,4 g.

Rendimiento a partir del carbón primario: 61,3 %

" " " de la madera: 20,7 %

b) Método químico: activación por $ZnCl_2$ más HCl.

El método presente que hemos llamado químico, tal como lo adaptamos a la práctica podría encuadrarse dentro de aquéllos que en la Parte General de esta obra se han agrupado bajo la denominación: combinación de procedimientos físicos y químicos.

Efectivamente, después de tratar el carbón primario con la mezcla de cloruro de cinc más ácido clorhídrico y llevar a una cierta temperatura, hacemos pa-

sar una corriente de dióxido de carbono que constituye uno de los agentes oxidantes más empleados en la activación por métodos físicos.

El dióxido de carbono actuaría por lo tanto, no sólo facilitando la expulsión por arrastre de los gases y demás productos originados en la retorta durante la activación, sino también como agente oxidante.

La mezcla de cloruro de cinc, ácido clorhídrico y agua, empleada en la activación, nos fué sugerida por la lectura de un trabajo realizado por Liu-Sheng Ts' ai y Kung-Yao Chuang (26) , publicado por "Industrial and Engineering Chemistry" .

Descripción del aparato y marcha de la operación.- El carbón primario, pulverizado y tamizado por tamiz N°342 , se trata en cápsula de porcelana con la siguiente mezcla:

ZnCl ₂	30 g.
HCl de dens. 1,18	8 ml.
H ₂ O destilada o. s. p.	70 ml.

en la proporción de 1 ml. de esta solución por cada gramo de carbón . En otros términos, el índice de impregnación será:

$$\underline{0,43 \text{ g. de ZnCl}_2 + 0,13 \text{ g. de HCl dens. 1,18}}$$

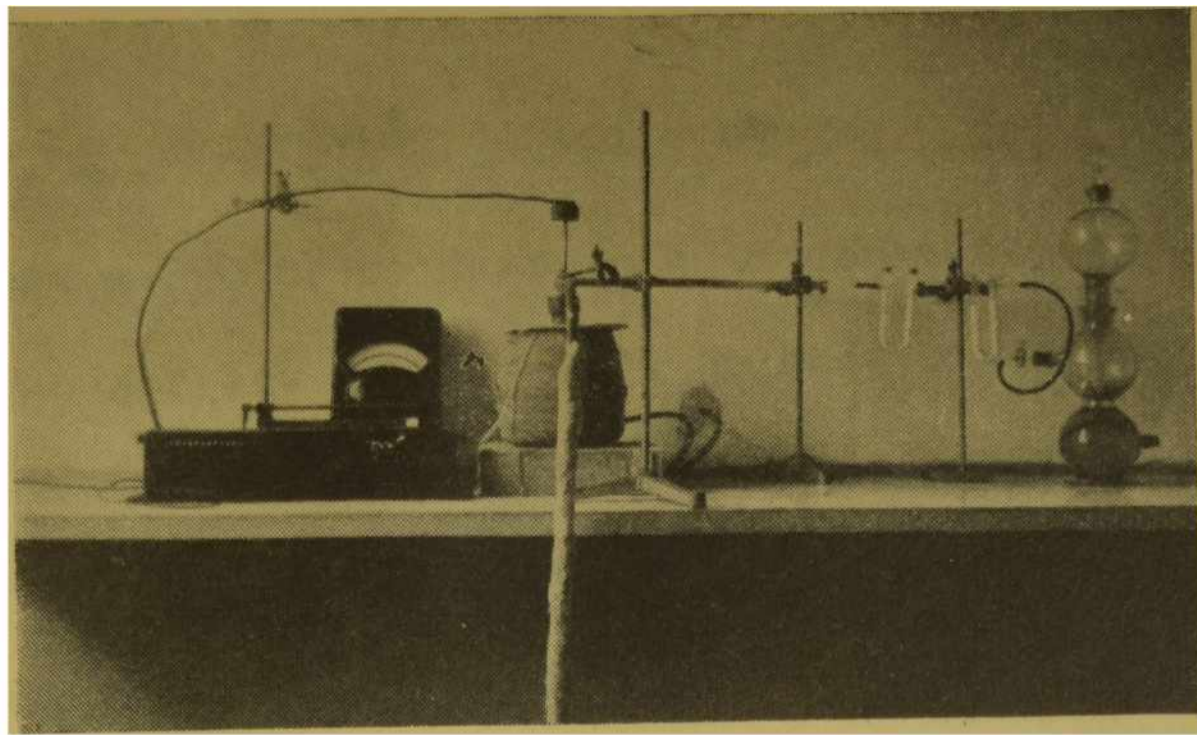
1 g. de carbón primario

Se mezcla bien con espátula de asta; después de varias horas se extiende el carbón impregnado en un papel de filtro grueso y se lleva a la estufa a 100-110°C. donde se lo seca.

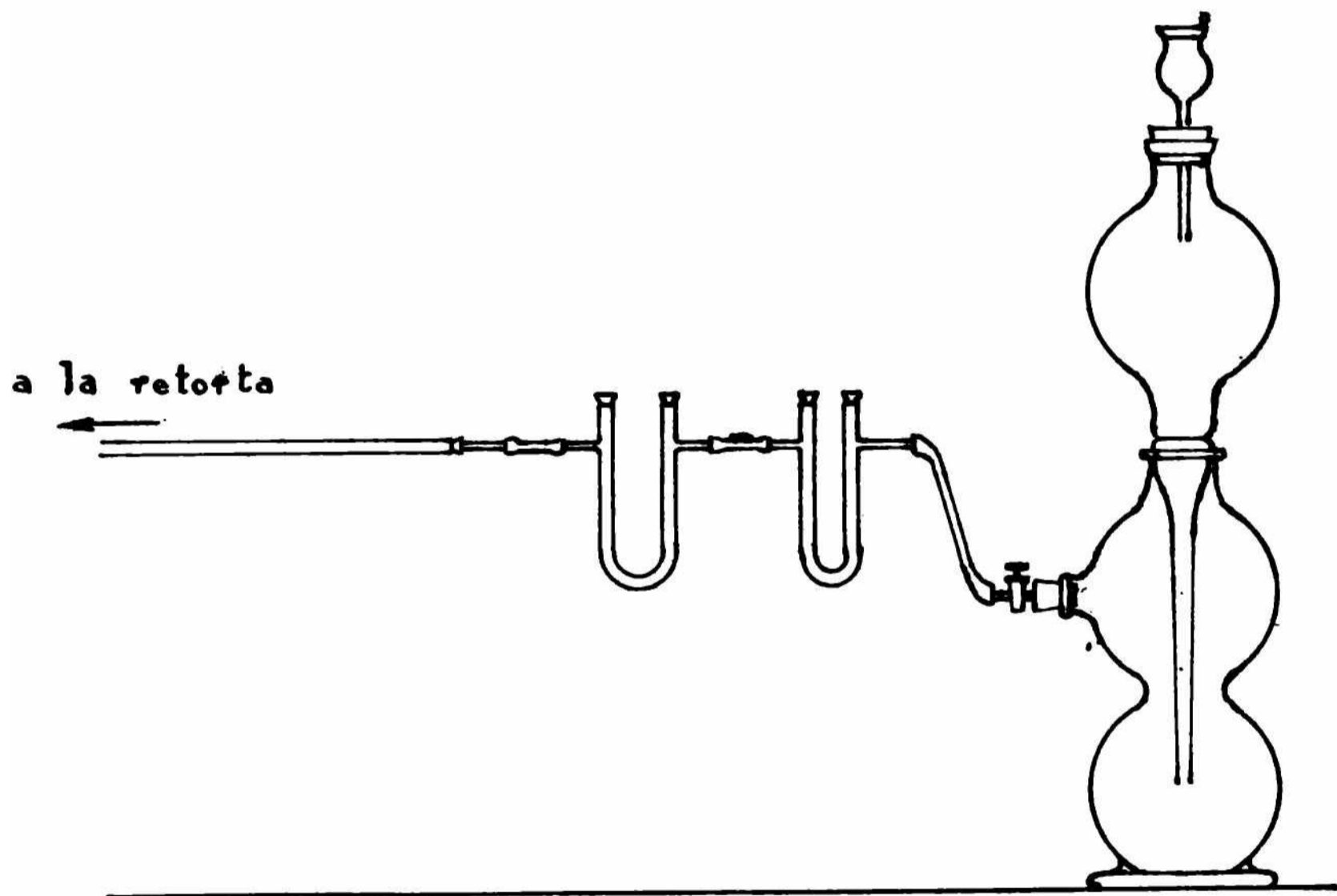
El producto de esta operación se introduce en la retorta y se arma el aparato.

El aparato utilizado, que ilustra el esquema de la figura 3 y la fotografía correspondiente; es similar al empleado en la activación por vapor de agua recalentado. Se ha sustituido aquí el generador de vapor por un kipp unido a dos tubos en U que contienen cloruro de calcio anhidro.

Armado convenientemente el aparato, se conecta el horno. Cuando el conteni-



GENERADOR DE CO₂ .



(Vista parcial del aparato correspondiente)

Fig. 3

do de la retorta llega a 850°C. se da paso a la corriente de CO₂ generada en el Kipp y secada al atravesar los tubos en U . Se hace pasar esta corriente durante 30 o 15 minutos, según el tiempo requerido por el ensayo, tratando de mantener la temperatura de 850°C. . Transcurrido el tiempo indicado, se desconecta el horno, se suspende la corriente de CO₂ y se deja enfriar evitando la entrada de aire en la retorta.

Lavado del carbón.- El carbón activado químicamente, proveniente de la operación anterior, es sometido al lavado con el objeto de eliminar las impurezas.

Se dispone el carbón en un vaso de precipitados de tamaño adecuado y se le adiciona una solución de HCl al 10% V/V en la proporción de 5 ml. por gramo de carbón. Se agita y se lleva a ebullición. Se deja enfriar y al cabo de unas horas se filtra a la trompa; se lava abundantemente con agua común primero y luego con agua destilada fría y caliente, hasta reacción neutra al tornasol y agotamiento práctico del ión cloro.

Una vez logrado esto, se deseca el carbón en estufa, manteniendo varias horas a 100-110°C.

El carbón seco se pulveriza finamente en mortero de vidrio y se envasa en frascos con tapa esmerilada.

Ensayos realizados

Ensayo N° 7

Carbón primario: álamo criollo

Duración pasaje corriente de CO₂ : 30 m.

" total de la operación: 1 h. 43 m.

Cantidad de carbón empleada: 30 g.

" " " obtenida: 19,9 g.

Rendimiento a partir del carbón primario: 66,3 %

" " " de la madera: 19,1 %

Ensayo N° 8

Carbón primario: sauce llorón

Duración pasaje corriente de CO₂ : 30 m.

" total de la operación: 1 h. 38 m.

Cantidad de carbón empleada: 30 g.

" " " obtenida: 18,5 g.

Rendimiento a partir del carbón primario: 61,6 %

" " " de la madera: 17,2 %

Ensayo N° 9

Carbón primario : ceibo

Duración pasaje corriente de CO₂ : 30 m.

" total de la operación: 1 h. 43 m.

Cantidad de carbón empleada: 25 g.

" " " obtenida: 17,9 g.

Rendimiento a partir del carbón primario: 71,6 %

" " " de la madera: 24,2 %

Ensayo N° 10

Carbón primario: álamo criollo

Duración pasaje corriente de CO₂ : 15 m.

" total de la operación: 1 h. 42 m.

Cantidad de carbón empleada: 25 g.

" " " obtenida: 16,4 g.

Rendimiento a partir del carbón primario: 65,6 %

" " " de la madera: 18,9 %

Ensayo N° 11

Carbón primario: sauce llorón

Duración pasaje corriente de CO₂ : 15 m.

" total de la operación: 1 h. 47 m.

Cantidad de carbón empleada: 25 g.

" " " obtenida: 17 g.

Rendimiento a partir del carbón primario: 68 %

" " " de la madera: 19 %

Ensayo N° 12

Carbón primario: ceibo

Duración pasaje corriente de CO₂ : 15 m.

" total de la operación: 1 h. 47 m.

Cantidad de carbón empleada: 25 g.

" " " obtenida: 18 g.

Rendimiento a partir del carbón primario: 72 %

" " " de la madera: 24,3 %

Nota: la cantidad de carbón obtenida en estos seis ensayos, se refiere a la lograda después del lavado respectivo de los carbones.

ACTIVACION A PARTIR DEL ASERRIN DE LAS MADERAS

a) Método químico: activación por ZnCl₂ más HCl.

En este segundo procedimiento para obtener carbones activos hemos partido directamente del aserrín de las maderas analizadas en el capítulo II y seguido el mismo método químico utilizado con los carbones primarios.

Preparación del material y marcha de la operación.- Los troncos de álamo, sauce y ceibo sometidos a un conveniente estacionamiento y secado al aire, fueron luego aserrados mecánicamente .

El aserrín obtenido, secado en estufa a 110-115°C., se trata en cápsula de porcelana con la mezcla activante en la proporción de 1 ml. de esta solución por cada gramo de aserrín.

El índice de impregnación será aquí:

$$\frac{0,43 \text{ g. de ZnCl}_2 + 0,13 \text{ g. de HCl dens. 1,18}}{1 \text{ g. de aserrín seco}}$$

Se mezcla bien con espátula de asta y se continúa en la forma indicada y empleando el mismo aparato descrito en la activación del carbón primario por este método.

De idéntica manera procedemos para el lavado y desecación de los carbones obtenidos.

Debemos hacer constar que en este caso el lavado de los carbones se logró en forma más perfecta, en menor tiempo y empleando menor cantidad de agua, que en aquéllos provenientes de carbones primarios.

El carbón seco se pulveriza finamente en mortero de vidrio y se envasa en frascos con tapa esmerilada.

Ensayos realizados

Ensayo N° 13

Aserrín: álamo criollo

Duración pasaje corriente de CO₂ : 30 m.

" total de la operación: 2 h. 30 m.

Cantidad de aserrín empleada: 20 g.

" " carbón obtenida: 5,8 g.

Rendimiento a partir del aserrín seco: 29 %

" " " de la madera: 14,9 %

Ensayo N° 14

Aserrín: sauce llorón

Duración pasaje corriente de CO₂ : 30 m.

" total de la operación: 2 h. 30 m.

Cantidad de aserrín empleada: 20 g.

" " carbón obtenida: 6,5 g.

Rendimiento a partir del aserrín seco: 32,5 %

" " " de la madera: 18,5 %

Ensayo N° 15

Aserrín: ceibo

Duración pasaje corriente de CO₂ : 30 m.

" total de la operación: 2 h. 33 m.

Cantidad de aserrín empleada: 17,5 g.

" " carbón obtenida: 5,4 g.

Rendimiento a partir del aserrín seco: 30,8 %

" " " de la madera: 18 %

Ensayo N° 16

Aserrín: álamo criollo

Duración pasaje corriente de CO₂ : 15 m.

" total de la operación: 2 h. 15 m.

Cantidad de aserrín empleada: 20 g.

" " carbón obtenida: 5,6 g.

Rendimiento a partir del aserrín seco: 28 %

" " " de la madera: 14,3 %

Ensayo N° 17

Aserrín: sauce llorón

Duración pasaje corriente de CO₂ : 15 m.

" total de la operación: 2 h. 14 m.

Cantidad de aserrín empleada: 20 g.

" " carbón obtenida: 5,9 g.

Rendimiento a partir del aserrín seco: 29,5 %

" " " de la madera: 18,6 %

Ensayo N° 18

Aserrín: ceibo

Duración pasaje corriente de CO₂ : 15 m.

" total de la operación: 2 h. 15 m.

Cantidad de aserrín empleada: 17,5 g.

" " carbón obtenida: 4,2 g.

Rendimiento a partir del aserrín seco: 24 %

" " " de la madera: 14 %

Nota: la cantidad de carbón obtenida en estos ensayos, se refiere a la lograda después del lavado de los carbones respectivos. El rendimiento a partir de la madera es un dato aproximado, referido al aserrín antes de secarlo.

C A P I T U L O V

VALORACION DE LOS CARBONES ACTIVOS

METODO DEL AZUL DE METILENO DE LA F. A. .- El método se funda en lo siguiente: una porción previamente pesada de carbón, es agitada con una solución de azul de metileno de manera que haya un exceso de colorante; éste es determinado luego, previa filtración, mediante una solución de yodo, la cual precipita el azul de metileno no adsorbido. El excedente de yodo se titula en una porción alícuota de filtrado con solución valorada de hiposulfito de sodio. Simultáneamente se realiza otra determinación similar, sin agregado del carbón; la diferencia entre ambas equivale a la cantidad de colorante adsorbido.

Hemos aplicado el método de la F.A., con las consideraciones formuladas por Lockhart (27) sobre el mismo.

A continuación transcribimos el método de la F.A. en dos probetas de 100 centímetros cúbicos de capacidad con tapas de vidrio, viértanse 50 centímetros cúbicos, exactamente medidos, de una solución acuosa al 0,10 % , P/V , de azul de metileno. Añádase a una de las probetas, 0,25 g. exactamente pesados, de car-

bón activado y agítase la mezcla fuertemente, durante 5 minutos. Fíltrense los líquidos de ambas probetas a través de filtros secos desechando los primeros 20 centímetros cúbicos filtrados. Viértanse en dos matraces aforados de 250 centímetros cúbicos de capacidad, 25 centímetros cúbicos exactamente medidos, de los filtrados, añádanse en cada matraz 50 centímetros cúbicos de una solución acuosa al 10 % P/V, de acetato de sodio, mezclando bien, y 35 centímetros cúbicos de solución 0,1 n. de yodo, agitando los líquidos, tápanse los matraces y déjense en reposo durante 50 minutos, agitándolos fuertemente cada 10 minutos. Complétese el volumen de cada líquido hasta 250 centímetros cúbicos con agua destilada; mézclense bien; déjense en reposo durante 10 minutos y fíltrense a través de filtros secos, desechando los primeros 30 centímetros cúbicos de cada filtrado. Valórese el exceso de yodo sobre 100 centímetros cúbicos de cada filtrado con solución 0,1 n. de hiposulfito de sodio. La diferencia entre los números de centímetros cúbicos de solución 0,1 n. de yodo gastada en cada valoración, multiplicada por 5, no deberá ser menor de 3,5.

Como acabamos de ver, la F.A. expresa los resultados en número de centímetros cúbicos de solución 0,1 n. de yodo equivalente a la cantidad de azul de metileno fijada por 0,25 g. de carbón.

Tal como lo propone Lockhart, hemos expresado además los resultados, en mg. de azul de metileno capaces de ser adsorbidos, en las condiciones del método, por 1 g. de carbón, teniendo en cuenta que 1 centímetro cúbico de solución 0,1 n. de yodo equivale a 0,005328 g. de azul de metileno.

El límite mínimo establecido por la F.A. expresando los datos en esta forma, es 74,59 mg.; de la otra manera es en óambio 3,5 centímetros cúbicos.

Valores obtenidos

En los cuadros que figuran a continuación, se hallan consignados los valores obtenidos:

CUADRO I

Carbones obtenidos a partir de los primarios por el método físico

Actividad frente al azul de metileno
(datos promedio)

Carbones	Pasaje corriente vapor de agua; en minutos	cm ³ de yodo 0,1 n. equivalentes a la cantidad adsorbida	cm ³ de yodo 0,1 n. correspondientes a 0,25 g. de carbón	mg. de colorante adsorbidos por 1 g. de carbón
álamo	20	0,60	3,00	63,9
"	10	0,25	1,25	26,6
sauce	20	0,30	1,50	32,0
"	10	0,15	0,75	16,0
ceibo	20	0,10	0,50	10,6
"	10	0,13	0,65	13,8

CUADRO II

Carbones obtenidos a partir de los primarios por el método químico

Actividad frente al azul de metileno
(datos promedio)

Carbones	Pasaje corriente CO ₂ ; en minutos	cm ³ de yodo 0,1 n. equivalentes a la cantidad adsorbida	cm ³ de yodo 0,1 n. correspondientes a 0,25 g. de carbón	mg. de colorante adsorbidos por 1 g. de carbón
álamo	30	0,05	0,25	5,3
"	15	0,33	1,65	35,2
sauce	30	0,05	0,25	5,3
"	15	0,20	1,00	21,3
ceibo	30	0,00	0,00	0,0
"	15	0,10	0,50	10,6

CUADRO III

Carbones obtenidos a partir del aserrín de las maderas por el método químico

Actividad frente al azul de metileno
(datos promedio)

Carbones	Pasaje corriente CO ₂ ; en minutos	cm ³ de vodo 0,1 n. equivalentes a la cantidad adsorbida	cm ³ de vodo 0,1 n. correspondientes a 0,25 g. de carbón	mg. de colorante adsorbidos por 1 g. de carbón
álamo	30	1,06	5,30	112,9
"	15	1,21	6,05	128,9
sauce	30	1,16	5,80	123,6
"	15	1,09	5,45	116,1
ceibo	30	0,78	3,90	83,1
"	15	1,49	7,45	158,8

CUADRO IV

Actividad de los carbones primarios y de carbones comerciales

Actividad frente al azul de metileno
(datos promedio)

Carbones	cm ³ de vodo 0,1 n. equivalentes a la cantidad adsorbida	cm ³ de vodo 0,1 n. correspondientes a 0,25 g. de carbón	mg. de colorante adsorbidos por 1 g. de carbón
álamo (primario)	0,13	0,65	13,8
sauce (primario)	0,10	0,50	10,7
ceibo (primario)	0,05	0,25	5,3
Nuchar XXX	1,77	8,85	188,6
Nuchar GFO	1,57	7,85	167,3
Nuchar C 190	1,96	9,80	208,9
Activado Merck	-	-	78,3
Ultra carbón Merck	-	-	611,4
Sudamcarbón M 000	-	-	282,4
Medicinal Rodelma	-	-	279,7

Analizando los valores consignados en los cuadros anteriores, se llega a las siguientes conclusiones:

1° En el tratamiento de los carbones primarios por el método físico, si bien se ha obtenido activación de los mismos en todos los casos, las cantidades de azul de metileno adsorbidas no alcanzan al mínimo exigido por la F.A.

El álamo y sauce proporcionaron carbones más activos frente al azul de metileno, cuando el pasaje de la corriente de vapor de agua durante la activación, fué de 20 minutos. Por el contrario, en el ceibo se obtuvo un valor algo más elevado cuando se redujo a 10 minutos el pasaje de la corriente.

2° Una ligera activación se logró en el tratamiento de los carbones primarios por el método químico, cuando la duración del pasaje de la corriente de dióxido de carbono fué fijada en 15 minutos. Al aumentarla a 30 minutos, los carbones de álamo, sauce y ceibo se inactivaron, éste último totalmente.

3° Resultados francamente satisfactorios en la adsorción del azul de metileno, hemos logrado con los carbones obtenidos a partir del aserrín de las maderas por el método químico. En efecto, en los seis ensayos fué superado el mínimo establecido por nuestra Farmacopea y en uno de ellos se duplicó dicho valor.

Los mejores valores se obtuvieron cuando la duración del pasaje de la corriente de dióxido de carbono fué de 15 minutos para el álamo y ceibo y de 30 minutos para el sauce.

Debemos hacer constar aquí, que los resultados obtenidos superan a los publicados por Costa (8) , Remezzano (9) y Alonso (28) , quienes han trabajado en el país sobre diversas materias primas, empleando diferentes procedimientos físicos y químicos en la activación de los carbones.

4° El carbón primario de álamo se mostró más activo que el sauce y éste que el ceibo frente al azul de metileno, pero en los tres casos la adsorción fué muy pequeña.

Entre los carbones comerciales ensayados, el Ultra carbón Merck resultó el más adsorbente, siguiendo en orden decreciente el Sudamcarbón M 000 , el carbón

medicinal Rodelma, los Nuchar: C 190, XXX, GFO y finalmente el carbón activado Merok.

METODO DEL SULFATO DE ESTRICNINA.- Como el ensayo de adsorción con sulfato de estricnina de la F.A. sólo permite establecer un poder adsorbente mínimo, sin apreciar los distintos grados en la capacidad adsorbente de los carbones activos, hemos preferido adoptar el excelente método propuesto por Lockhart (29) .

El autor efectúa la valoración colorimétrica de la estricnina, aprovechando una reacción señalada primeramente por Malaquin, estudiada más profundamente por Denigés (30) y aplicada más tarde por Francois (31) y otros en la determinación de este alcaloide.

Según dicha reacción, la estricnina puesta en contacto en medio fuertemente clorhídrico, con cinc o cinc amalgamado, produce una intensa coloración roja por agregado de ciertos oxidantes; para Denigés la hidrogenación transforma la estricnina en tetrahidroestricnina, la cual desarrolla la coloración en presencia de los oxidantes.

El fundamento del presente método consiste en poner en contacto durante un cierto tiempo, un exceso de la sustancia a adsorber con determinada cantidad de carbón y luego valorar ese exceso.

La técnica dada por Lockhart es la siguiente:

1 a. etapa (adsorción): en probeta de 100 cm³ de capacidad con tapa de vidrio, agítase fuertemente durante 5 minutos, 0,25 g. de carbón activado exactamente pesado, con 50 cm³ de una solución acuosa al 0,10 % P/V de sulfato de estricnina y fíltrese a través de un filtro seco, desechando los primeros 20 cm³ del filtrado y recogiendo el resto para la valoración.

2 a. etapa (valoración): se vierte en un tubo de ensayo 0,5 cm³ de filtrado exactamente medido, se agrega 4,5 cm³ de agua destilada, 5 cm³ de ácido clorhídrico de d. 1,18, aproximadamente 2 g. de cinc amalgamado, se lleva rápidamente a ebullición y se deja que la hidrogenación se produzca durante 10 minutos. Al

cabo de ese tiempo se decanta el líquido en otro tubo de ensayo, se enfría bajo chorro de agua, se agrega 0,10 cm³ de solución acuosa fresca de nitrito de sodio aproximadamente al 0,10 % , se agita y se efectúa la determinación colorimétrica con el fotómetro y en su defecto con un colorímetro tipo Duboscq o bien por medio de una escala preparada simultáneamente.

En nuestras determinaciones hemos utilizado el fotómetro de Pulfrich.

De acuerdo a la ley de Lambert-Beer:

(1) $E = l \cdot C \cdot k$; deduciéndose de ésta, las dos fórmulas siguientes:

$$(2) k = \frac{E}{l \cdot C} \quad \text{y} \quad (3) C = \frac{E}{l \cdot k} \quad ; \quad \text{siendo:}$$

E : la extinción o sea el logaritmo de la inversa de la transparencia.

l : espesor de la cuba

C : concentración expresada en mg. de sulfato de estriquina en el volumen de líquido que se efectúa la reacción (10 cm³)

k : coeficiente específico de extinción, el que debe determinarse experimentalmente aplicando la fórmula (2) .

Hemos empleado el filtro S 53 recomendado por el autor del método y adoptado como coeficiente específico de extinción el valor 5,1516 promedio de varias determinaciones efectuadas por Lockhart.

Conocida k , se aplica la fórmula (3) para determinar la concentración de sulfato de estriquina:

$$C = \frac{E}{l \times 5,1516} \quad (\text{ en } 0,5 \text{ cm}^3 \text{ de filtrado })$$

$$C = \frac{E \times 100}{l \times 5,1516} \quad (\text{ en } 50 \text{ cm}^3 \text{ de filtrado })$$

$$\text{para } l = 1 \text{ cm.} \quad C = \frac{E \times 100}{5,1516} = E \times 19,41$$

$$\text{para } l = 0,5 \text{ cm.} \quad C = \frac{E \times 100}{0,5 \times 5,1516} = E \times 38,82$$

$$\text{para } l = 0,254 \text{ cm.} \quad C = \frac{E \times 100}{0,254 \times 5,1516} = E \times 76,42$$

$$\text{para } l = 0,103 \text{ cm.} \quad C = \frac{E \times 100}{0,103 \times 5,1516} = E \times 188,46$$

Finalmente, para calcular la cantidad en mg. de sulfato de estriquina fijada por gramo de carbón, se emplea la fórmula:

$$(50 - C) \times \frac{1}{P}$$

siendo p la cantidad de carbón utilizada.

El poder adsorbente mínimo establecido por la F.A., equivale para este método a 100 mg. de sulfato de estriquina por gramo de carbón.

Valores obtenidos,

En los cuadros que figuran en las páginas siguientes, se hallan consignados los valores obtenidos:

CUADRO V

Carbones obtenidos a partir de los primarios por el método físico

C A R B O N E S	Pasaje corriente vapor de agua; en minutos	Actividad frente al sulfato de estriquina						Promedio
		Cantidad de carbón empleada (g)	Espesor de la cuba (cm)	Transparencia	Extinción	Concentración C en 50 cm ³	mg. de sulfato de estriquina por g. de carbón	
álamo	20	0.25	0.5	27.7	0.5575	21.64	113.44	113.4
				27.7	0.5575	21.64	113.44	
álamo	10	0.25	0.5	55.25	0.2580	10.01	159.96	160.6
				56.25	0.2500	9.70	161.20	
sauce	20	0.25	0.5	63.9	0.1947	7.56	169.76	169.0
				62.5	0.2045	7.94	168.24	
sauce	10	0.25	1	47.6	0.3222	6.25	175.00	174.3
				45.8	0.3390	6.58	173.68	
ceibo	20	0.25	1	63.5	0.1975	3.83	184.68	184.2
				64.0	0.1940	3.76	184.96	
ceibo	10	0.25	1	58.4	0.2322	4.51	181.96	181.5
				56.8	0.2456	4.76	180.96	

CUADRO VI

Carbones obtenidos a partir de los primarios por el método químico

C A R B O N E S	Pasaje corriente CO ₂ en minutos	Actividad frente al sulfato de estriehina						Promedio
		Cantidad de carbón empleada (g)	Espesor de la cube. (cm)	Transparencia	Extinción	Concentración en 50 cm ³	mg. de sulfato de estriehina por g. de carbón	
álamo	30	0.25	0.254	25.3	0.5970	45.62	17.52	15.9
				24.7	0.6075	46.42	14.32	
álamo	15	0.25	0.103	59.9	0.2228	41.99	32.04	26.2
				57.8	0.2382	44.89	20.14	
sauce	30	0.25	0.254	28.9	0.5395	41.23	35.08	29.7
				26.6	0.5750	43.94	24.24	
sauce	15	0.25	0.254	24.5	0.6110	46.69	13.24	15.9
				25.5	0.5935	45.35	18.60	
ceibo	30	1	0.103	58.9	0.2298	43.31	6.69	6.0
				58.0	0.2370	44.66	5.34	
ceibo	15	0.25	0.254	25.6	0.5920	45.24	19.04	21.4
				26.5	0.5765	44.06	23.76	

CUADRO VII

Carbones obtenidos a partir del aserrín de las maderas por el método químico

C A R B O N E S	Pasaje corriente CO ₂ ; en minutos	Actividad frente al sulfato de estricnina						
		Cantidad de carbón empleada	Espesor de la cuba (cm)	Transparencia	Extinción	Concentración en 50 cm ³	mg. de sulfato de estricnina por g. de carbón	Promedio
álamo	30	0.25	0.254	45.8	0.3390	25.91	96.36	97.6
				46.7	0.3310	25.29	98.82	
álamo	15	0.25	0.254	34.8	0.4580	35.00	60.00	61.4
				35.6	0.4490	34.31	62.76	
sauce	30	0.25	0.254	29.8	0.5260	40.20	39.20	40.6
				30.4	0.5170	39.51	42.00	
sauce	15	0.25	0.254	32.3	0.4910	37.52	49.92	50.1
				32.4	0.4900	37.45	50.20	
ceibo	30	0.25	0.254	28.9	0.5395	41.23	35.08	31.6
				27.4	0.5620	42.95	28.20	
ceibo	15	0.25	0.254	58.2	0.2354	17.99	128.04	129.6
				59.6	0.2252	17.21	131.16	

Considerando los valores de los distintos cuadros, se observa lo siguiente:

1° En todos los ensayos de activación, a partir de carbones primarios por el método físico, se ha logrado superar el mínimo exigido por la F.A. en lo que respecta a la adsorción del sulfato de estriquina.

Comparando la actividad de los carbones frente a este alcaloide, ocupa el primer lugar el ceibo, seguido por el sauce y finalmente por el álamo. Los resultados más altos con álamo y sauce se obtuvieron cuando el pasaje de la corriente de vapor de agua fué de 10 minutos y con el ceibo, cuando se aumentó a 20 minutos.

2° En el tratamiento de los carbones primarios por el método químico, los datos obtenidos son muy bajos, habiéndose producido disminución de la actividad, con respecto a la que presentan los carbones primarios correspondientes, en los dos ensayos con ceibo y en el sauce cuando el pasaje de dióxido de carbono duró 15 minutos.

3° En la activación a partir de las maderas por el método químico, sólo en el último ensayo con ceibo pudo ser superado el mínimo fijado por nuestra Farmacopea.

Con el álamo la activación mayor correspondió al máximo pasaje de la corriente de dióxido de carbono, ocurriendo lo contrario con el sauce y ceibo.

4° En los carbones primarios, el ceibo aventajó al sauce y éste al álamo en su actividad frente al sulfato de estriquina, aunque en general los tres presentan una débil adsorción por este alcaloide.

Para los carbones comerciales ensayados, corresponde el siguiente orden decreciente de actividad: Ultra carbón Merck, Sudamcarbón M 000, carbón medicinal Rodelma, Nuchar C 190, Nuchar GFO, carbón activado Merck y Nuchar XXX.

METODO DEL ACIDO SULFHIDRICO DE LA F.A. .- El fundamento del método es el siguiente: una cantidad de carbón previamente pesada, se agita con una solución de Na_2S en medio ácido, de manera que haya un exceso de H_2S . Se filtra y en

el filtrado se valora ese exceso con solución 0.1 n. de iodo en presencia de engrudo de almidón. Al mismo tiempo se efectúa un ensayo similar sin agregar carbón; la diferencia entre ambas determinaciones equivale a la cantidad de H_2S adsorbido.

Con ligeras variantes hemos empleado la técnica de la F.A. como puede apreciarse a continuación:

En dos frascos de 250 cm^3 de capacidad con tapas de vidrio, viértanse 150 cm^3 de agua destilada y 5 cm^3 de ácido acético; mézclense bien; añédanse en cada frasco 10 cm^3 , exactamente medidos, de una solución acuosa al 2,5 % P/V de K_2S cristalizado, colocando el extremo de la pipeta sobre el fondo de los frascos; agítense los frascos suavemente durante $\frac{1}{2}$ minuto; pésese exactamente sobre vidrio de reloj, 0,5 g. de carbón activado y añédase a uno de los frascos, arrastrando la totalidad del carbón con 35 cm^3 de agua destilada; en el testigo agréguese 35 cm^3 de agua solamente; tápanse bien los dos frascos y agítense durante 5 minutos; filtrense los líquidos a través de filtros secos, desechando los primeros 20 cm^3 de cada filtrado y valórense 100 cm^3 de cada filtrado subsiguiente con solución 0,1 n. de iodo, usando engrudo de almidón como indicador. El filtrado correspondiente al carbón activado deberá gastar, por lo menos 2,5 cm^3 menos de la solución 0,1 n. de iodo.

La F.A. expresa los resultados en número de cm^3 de solución 0.1 n. de iodo equivalente a la cantidad de H_2S fijada por 0,5 g. de carbón y exige que como mínimo deben gastarse 10 cm^3 por gramo de carbón.

Nosotros expresaremos también los resultados, como hemos hecho en los ensayos de adsorción con azul de metileno y sulfato de estriquina, en mg. de H_2S adsorbidos por gramo de carbón. Para ello tendremos en cuenta que 1 cm^3 de iodo 0.1 n. equivale a 0,001704 g. de H_2S ; por lo tanto los 10 cm^3 que exige la Farmacopea corresponden a 17,04 mg. de H_2S .

Valores obtenidos

En los cuadros que figuran a continuación, se hallan consignados los valores obtenidos:

CUADRO IX

Carbones obtenidos a partir de los primarios por el método físico

Carbones	Pasaje corriente vapor de agua; en minutos	Actividad frente al ácido sulfhídrico		
		cm ³ de yodo 0,1 n. equivalentes a la cantidad adsorbida	cm ³ de yodo 0,1 n. correspondientes a 1 g. de carbón	mg. de ácido sulfhídrico adsorbidos por 1 g. de carbón
álamo	20	2,79	11,16	19,0
"	10	1,65	6,60	11,2
sauce	20	0,95	3,80	6,5
"	10	0,95	3,80	6,5
ceibo	20	1,70	6,80	11,6
"	10	1,40	5,60	9,5

CUADRO X

Carbones obtenidos a partir de los primarios por el método químico

Carbones	Pasaje corriente CO ₂ ; en minutos	Actividad frente al ácido sulfhídrico		
		cm ³ de yodo 0,1 n. equivalentes a la cantidad adsorbida	cm ³ de yodo 0,1 n. correspondientes a 1 g. de carbón	mg. de ácido sulfhídrico adsorbidos por 1 g. de carbón
álamo	30	1,50	6,00	10,2
"	15	2,20	8,80	15,0
sauce	30	1,55	6,20	10,6
"	15	1,55	6,20	10,6
ceibo	30	2,00	8,00	13,6
"	15	2,05	8,20	14,0

CUADRO XI

Carbones obtenidos a partir del aserrín de las maderas por el método químico

Carbones	Pasaje corriente CO ₂ ; en minutos	Actividad frente al ácido sulfhídrico		
		cm ³ de yodo 0,1 n. equivalentes a la cantidad adsorbida	cm ³ de yodo 0,1 n. correspondientes a 1 g. de carbón	mg. de ácido sulfhídrico adsorbidos por 1 g. de carbón
álamo	30	2,15	8,60	11,7
"	15	2,50	10,00	17,0
sauce	30	2,20	8,80	15,0
"	15	1,80	7,20	12,3
ceibo	30	2,70	10,80	18,4
"	15	2,30	9,20	15,7

CUADRO XII

Actividad de los carbones primarios y de carbones comerciales

Carbones	Actividad frente al ácido sulfhídrico		
	cm ³ de yodo 0,1 n. equivalentes a la cantidad adsorbida	cm ³ de yodo 0,1 n. correspondientes a 1 g. de carbón	mg. de ácido sulfhídrico adsorbidos por 1 g. de carbón
álamo (primario)	1,25	5,00	8,5
sauce (primario)	0,25	1,00	1,7
ceibo (primario)	0,70	2,80	4,8
Nuchar XXX	1,05	4,20	7,1
Nuchar GFO	0,90	3,60	6,1
Nuchar C 190	1,15	4,60	7,8
Activado Merok	1,60	6,40	10,9
Ultra carbón Merok	1,80	7,20	12,3
Sudamcarbón M 000	2,65	10,60	18,1
Medicinal Rodelma	2,70	10,80	18,4

Surgen las siguientes conclusiones al considerar los valores obtenidos:

1° En la activación de carbones por el método físico, se obtuvo el mejor resultado con el álamo, cuando el pasaje de la corriente de vapor fué de 20 minutos, lo mismo sucedió con el ceibo, mientras que con el sauce la adsorción de ácido sulfhídrico fué exactamente la misma en los dos ensayos.

Sólo con el álamo, se superó el mínimo exigido por la Farmacopea.

2° En la activación química de carbones primarios, los resultados fueron parejos con los tres tipos de carbones, pero en ningún caso se cumplió el mínimo exigido.

3° A partir del aserrín los valores también fueron similares, pero aquí en un ensayo con ceibo y en otro con álamo se llegó a cumplir la exigencia establecida.

4° El carbón primario de álamo se mostró más activo frente al sulfhídrico que el ceibo y éste que el sauce, pero tal como ocurrió con el azul de metileno y el sulfato de estriquina, estos carbones presentan una adsorción débil.

En cuanto a los carbones comerciales ensayados, los cuatro últimos poseen un poder adsorbente aceptable para el ácido sulfhídrico en el siguiente orden: carbón medicinal Rodelma, Sudamcarbón M 000, Ultra carbón Merck y carbón activado Merck.

Los tres tipos de Nuchar, por el contrario, se mostraron poco activos frente al ácido sulfhídrico.

ACTIVIDAD COMPARADA ENTRE LOS CARBONES OBTENIDOS Y LAS EXIGENCIAS DE LA F.A.

RENDIMIENTOS

CUADRO XIII

Carbones obtenidos a partir de los primarios por el método físico

C A R B O N E S	Pasaje corriente vapor de agua; en minutos	Azul de metileno		Sulfato de estriquina		Acido sulfúrico		Rendimiento del carbón a partir de la madera %
		mg. adsorbidos por 1 gramo de carbón	Actividad comparada	mg. adsorbidos por 1 gramo de carbón	Actividad comparada	mg. adsorbidos por 1 gramo de carbón	Actividad comparada	
álamo	20	63,9	-	113,4	+	19,0	+	16,3
"	10	26,6	-	160,6	+	11,2	-	19,7
sauce	20	32,0	-	169,0	+	6,5	-	16,2
"	10	16,0	-	174,3	+	6,5	-	19,8
ceibo	20	10,6	-	184,2	+	11,6	-	16,3
"	10	13,8	-	181,5	+	9,5	-	20,7

CUADRO XIV

Carbones obtenidos a partir de los primarios por el método químico

C A R B O N E S	Pasaje corriente CO ₂ ; en minut.	Azul de metileno		Sulfato de estriconina		Acido sulfhídrico		Rendimiento del carbón a partir de la madera %
		mg. adsorbidos por 1 gramo de carbón	Actividad comparada	mg. adsorbidos por 1 gramo de carbón	Actividad comparada	mg. adsorbidos por 1 gramo de carbón	Actividad comparada	
álamo	30	5,3	-	15,9	-	10,2	-	19,1
"	15	35,2	-	26,2	-	15,0	-	18,9
sauce	30	5,3	-	29,7	-	10,6	-	17,2
"	15	21,3	-	15,9	-	10,6	-	19,0
ceibo	30	0,0	-	6,0	-	13,6	-	24,2
"	15	10,6	-	21,4	-	14,0	-	24,3

CUADRO XV

Carbones obtenidos a partir del aserrín de las maderas por el método químico

C A R B O N E S	Pasaje corriente CO ₂ ; en min.	Azul de metileno		Sulfato de estrionina		Acido sulfhídrico		Rendimiento del carbón a partir de la madera %
		mg. adsorbidos por 1 gramo de carbón	Actividad comparada	mg. adsorbidos por 1 gramo de carbón	Actividad comparada	mg. adsorbidos por 1 gramo de carbón	Actividad comparada	
álamo	30	112,9	+	97,6	-	14,7	-	14,9
"	15	128,9	+	61,4	-	17,0	+	14,3
sauce	30	123,6	+	40,6	-	15,0	-	18,5
"	15	116,1	+	50,1	-	12,3	-	18,6
ceibo	30	83,1	+	31,6	-	18,4	+	18,0
"	15	158,8	+	129,6	+	15,7	-	14,0

CUADRO XVI

Actividad de los carbones primarios y de carbones comerciales

C A R B O N E S	Azul de metileno		Sulfato de estricnina		Acido sulfhídrico	
	mg. adsorbidos por 1 gramo de carbón	actividad comparada	mg. adsorbidos por 1 gramo de carbón	actividad comparada	mg. adsorbidos por 1 gramo de carbón	actividad comparada
álamo (primario)	13,8	-	9,7	-	8,5	-
sauce (primario)	10,7	-	19,4	-	1,7	-
ceibo (primario)	5,3	-	22,3	-	4,8	-
Nuchar XXX	188,6	+	99,1	-	7,1	-
Nuchar GFO	167,3	+	176,6	+	6,1	-
Nuchar C 190	208,9	+	254,7	+	7,8	-
Activado Merck	78,3	+	112,3	+	10,9	-
U. carbón Merck	611,4	+	789,9	+	12,3	-
Sudamo. M 000	282,4	+	413,3	+	18,1	+
Medic. Rodelma	279,7	+	404,5	+	18,4	+

Los datos correspondientes a la adsorción de azul de metileno y sulfato de estricnina para el carbón activado Merck, Ultra carbón Merck, Sudamcarbón M 000 y carbón medicinal Rodelma, fueron tomados de los trabajos de Lockhart (27) y (29) citados anteriormente.

ENSAYOS DE IDENTIFICACION Y DE PUREZA

Según la F.A. el carbón activado es un polvo finísimo, negro, inodoro e insípido que expuesto en el aire fija la humedad, así como muchos gases. Insoluble en los disolventes ordinarios.

La conservación del mismo debe realizarse en recipientes de cierre perfecto, pues fija los olores.

Además de los ensayos de adsorción ya tratados en el capítulo anterior, se han efectuado los siguientes:

- 1) Cenizas: por incineración no debe dejar más de 4 % de residuo (F.A.)
- 2) Humedad: por desecación a 120°C. , hasta peso constante, no deberá perder más de 15 % de su peso (agua y otras sustancias volátiles)
(F.A.)
- 3) Carbonización: hiérvanse durante $\frac{1}{2}$ minuto, 0,25 g. de carbón activado con 10 cm³ de solución de NaOH y fíltrese: el filtrado deberá ser incoloro (F.A.)

- 4) Reacción: hiérvanse 2 g. de carbón activado con 50 cm³ de agua destilada durante 5 minutos; fíltrese, el filtrado deberá ser incoloro y neutro al tornasol (F.A.)
- 5) Sulfuros: hiérvase 1 g. de carbón activado con 20 cm³ de agua destilada y 5 cm³ de HCl, durante 5 minutos, colocando en la boca del recipiente un papel de acetato de plomo; este último no deberá oscurecerse (F.A.)
- 6) Metales pesados: hiérvase durante 5 minutos, 1 g. de carbón activado con 20 cm³ de HCl diluído y 5 cm³ de agua de bromo; fíltrese; lávese el carbón y el filtro con 50 cm³ de agua destilada caliente; evapórense los filtrados reunidos hasta sequedad; trátese el residuo con una mezcla de 1 cm³ de HCl n. , 20 cm³ de agua destilada y 5 cm³ de solución de ácido sulfuroso, hirviendo hasta que se haya eliminado totalmente el SO₂ y complétese luego el volumen de 50 cm³ con agua destilada. Añádanse a 10 cm³ de esta solución, 5 cm³ de solución de H₂S ; no deberá producirse cambio de coloración dentro del término de 10 segundos. A otra porción de 10 cm³, añádanse V gotas de HNO₃ ; caliéntese a ebullición; añádase un exceso de NH₃ diluído; vuélvase a hervir y fíltrese; el filtrado añadido de 5 cm³ de solución de H₂S, a lo sumo producirá una débil coloración, pero no enturbiamiento dentro del término de 2 minutos (F.A.)
- 7) Compuestos de cianógeno: en un aparato de destilación ordinaria, con juntas perfectas para evitar pérdidas, colóquense 5 g. de carbón activado, 2 g. de ácido tartárico y 50 cm³ de agua destilada y destíllense unos 25 cm³ de líquido, haciéndolo llegar, por medio de la porción terminal del refrigerante, debajo de una solución hecha con 10 cm³ de agua destilada y 2 cm³ de solución de NaOH , contenida en un frasco rodeado de hielo. Di-

lúyase el destilado hasta 50 cm³ con agua destilada y mézclase bien; añádanse a 25 cm³ de la solución, unos 0,05 g. de FeSO₄ disueltos en 1 cm³ de agua destilada; caliéntese hasta casi ebullición; enfríese y añádase 1 cm³ de HCl: no deberá producirse coloración azul (F.A.)

Resultados obtenidos

Los cuadros que se incluyen a continuación, consignan los resultados obtenidos:

CUADRO I

Carbones obtenidos a partir de los primarios por el método físico

C A R B O N E S	Pasaje corriente vapor de agua; en minutos	Ensayos realizados						
		Cenizas %	Humedad %	Carbonización	Reacción	sulfuros	Metales pesados	Compuestos de cianógeno
álamo	20	8,92	2,40	compl.	alcalina	negat.	negat.	negativa
"	10	4,06	3,30	"	"	"	"	"
sauce	20	6,46	1,75	"	"	"	"	"
"	10	6,16	1,93	"	"	"	"	"
ceibo	20	12,76	3,00	"	"	"	"	"
"	10	10,16	2,47	"	"	"	"	"

CUADRO II

Carbones obtenidos a partir de los primarios por el método químico

CARBONES	Paseje corriente CO ₂ en minutos	Ensayos realizados						
		Cenizas %	Humedad %	Carbonización	Reacción	Sulfuros	Metalos pesados	Compuestos de cianógeno
álamo	30	2,63	1,48	compl.	neutra	negat.	negat.	negativa
"	15	2,02	2,69	"	"	"	"	"
sauce	30	1,95	1,62	"	"	"	"	"
"	15	2,39	1,63	"	"	"	"	"
ceibo	30	3,78	2,56	"	"	"	"	"
"	15	4,21	2,53	"	"	"	"	"

CUADRO III

Carbones obtenidos a partir del aserrín de las maderas

CARBONES	Paseje corriente CO ₂ ; en minutos	Ensayos realizados						
		Cenizas %	Humedad %	Carbonización	Reacción	Sulfuros	Metalos pesados	Compuestos de cianógeno
álamo	30	5,84	3,18	compl.	neutra	negat.	negat.	negativa
"	15	1,28	4,83	"	"	"	"	"
sauce	30	3,83	5,15	"	"	"	"	"
"	15	0,77	3,56	"	"	"	"	"
ceibo	30	9,20	4,25	"	"	"	"	"
"	15	1,15	5,23	"	"	"	"	"

CUADRO IV

Carbones primarios y comerciales

C A R B O N E S	Ensayos realizados						
	Cenizas %	Humedad %	Carbonización	Reacción	Sulfuros	Metalos pesados	Compuestos de cianógeno
álamo (primario)	4,95	3,15	incompl.	alcalina	negat.	negat.	negativa
sauce (primario)	4,52	2,49	"	"	"	"	"
ceibo (primario)	7,20	3,62	"	"	"	"	"
Nuchar XXX	4,00	19,13	compl.	neutra	"	"	"
Nuchar GFO	14,80	21,28	"	ácida	"	"	"
Nuchar C 190	3,60	20,97	"	neutra	"	"	"
Activado Merck	2,51	5,46	"	"	"	"	"
U. carbón Merck	2,00	4,56	"	"	"	"	"
Sudamc. M 000	3,34	5,18	"	"	"	"	"
Medic. Rodelma	3,02	34,97	"	"	"	"	"

Analizando los datos consignados en los cuadros anteriores, se deduce lo siguiente:

1° Que el tenor en cenizas de los carbones incluidos en el cuadro I, es superior al exigido por la F.A. y que la reacción que presentan dichos carbones es alcalina. Ambas diferencias con la Farmacopea, se justifican teniendo en cuenta el origen vegetal de estos carbones y además que no fueron sometidos a ningún lavado luego de su activación.

2° Que los carbones del cuadro II responden en los ensayos realizados a las exigencias de la F.A., salvo en lo que respecta a tenor de cenizas en el último tratamiento del ceibo.

3° Que los carbones obtenidos a partir del aserrín de las maderas, con la

sola excepción de dos datos referentes a cenizas, también cumplen con dichas exigencias.

4° Que los carbones primarios presentan una carbonización incompleta y reacción alcalina.

Finalmente, que los carbones comerciales ensayados, excepto el Nuchar GFO, responden favorablemente a todas las exigencias, pues el alto tenor en humedad de algunos, no constituye un obstáculo serio, ya que pueden secarse convenientemente. Excluimos al Nuchar GFO por su reacción ácida y alto por ciento en cenizas.

C A P Í T U L O V I I

CONCLUSIONES GENERALES

1° Los carbones primarios obtenidos por destilación pirogenada de la madera y sometidos a la activación por el método físico con vapor de agua, mostraron un poder adsorbente acentuado frente al sulfato de estriquina, habiéndose superado el mínimo establecido por la F.A. en un 60-80 % .
La adsorción del azul de metileno por estos carbones, en ningún caso alcanzó a cumplir la exigencia de la F.A. y en cuanto a la adsorción del ácido sulfhídrico, sólo en uno de los seis ensayos realizados, se cumplió lo exigido por nuestra Farmacopea.

El rendimiento de los carbones activos tomando como punto de partida las maderas respectivas, osciló entre 16 y 21 % .

2° Los carbones primarios sometidos al procedimiento de activación con cloruro de cinc y ácido clorhídrico, dieron resultados negativos con las tres sustancias ensayadas, habiéndose producido en algunos de ellos una verdadera inactivación.

3° Los carbones activos obtenidos por el método químico, partir del aserrín de las maderas, proporcionaron resultados muy satisfactorios en su poder decolorante frente al azul de metileno, habiéndose superado aquí el mínimo establecido por la F.A. en un 50-110 % .

Frente al sulfato de estricnina, en un solo ensayo se superó el mínimo establecido por la Farmacopea y frente al ácido sulfhídrico ello se logró en dos de los seis ensayos realizados, obteniéndose resultados aproximados en los restantes.

El rendimiento de los carbones activos obtenidos por este método, tomando como punto de partida el aserrín antes de secarlo, osciló entre 14 y 18,5 %

4° Los carbones primarios de álamo, sauce y ceibo poseen una debil adsorción frente al azul de metileno, sulfato de estricnina y ácido sulfhídrico, mientras que los carbones comerciales ensayados responden en general a las exigencias de la F.A. en los dos primeros casos, no ocurriendo lo mismo con el ácido sulfhídrico, pues sólo el Sudamcarbón M 000 y el carbón medicinal Rodelma, alcanzan a cumplir el mínimo establecido.

5° Los carbones activados obtenidos responden en general satisfactoriamente a los ensayos de pureza realizados, siendo por lo tanto aptos para uso medicinal.

6° Por las razones expuestas concluimos que las maderas de álamo, sauce y ceibo constituyen una excelente materia prima para la preparación de carbones activos y creemos que es posible superar los resultados obtenidos, al determinar las condiciones óptimas de activación en los métodos elegidos, para lo cual es necesario realizar un prolijo estudio de distintas variables como temperatura, índice de impregnación, tiempo total de calentamiento, etc.

BIBLIOGRAFIA

- (1) Scheele C. W. ; " The Sorption of Gases by Solids " , J. V. McBain; pág. 1 . Ed. 1932, London . " Bibliography of Solid Adsorbents " , Víctor R. Deitz; pág. IX . Ed. 1944, Washington .
- (2) Bussy A. ; Journ. de Pharmacie et des Sciences Accessoires, 8: 257 (1822)
- (3) Payen M. ; Journ. de Pharmacie et des Sciences Accessoires, 8: 278 (1822)
- (4) Ostrejko ; J. Soc. Chem. Ind., 19: 1099 (1900) . " Active Carbon. The Modern Purifier " , John W. Hassler; pág. 2 . Ed. 1941, New York.
- (5) Barker M. E. ; Ind. and Eng. Chem. (Ind. Edit.) , 22: 926 (1930)
- (6) Burrell G. A.; Journ. of Ind. and Eng. Chem., 11: 93 (1919)
- (7) Bermejo L. y Blas L. ; Anales de la Soc. Esp. de Fís. y Quím., 31: 65 (1933)
- (8) Costa I. M. ; Industria y Química, 4: 3 (1942)
- (9) Remezzano A. L. ; Anales Farm. Bioquím. (Bs. As.) , 9:35 (1938)
- (10) Briggs ; Proc. Roy. Soc. (London) , 100 (A): 88 (1921) (loc. cit. 5)
- (11) Netzke ; Report 3 , Problem W-2, M.I.T. Laboratory (loc. cit. 5)
- (12) Knight, Garner y McKie ; J. Phys. Chem. , 31: 641 (1927) (loc. cit. 5)
- (13) Chaney ; Trans. Elec. Chem. Soc., 36: 91 (1919) (loc. cit. 5)
- (14) Erdos J. y Vidor J. ; Ciencia (Méx.) , 4: 77 (1943)
- (15) Langmuir ; Journ. Am. Chem. Soc. , 38: 2221 (1916) y 39: 1848 (1917)

- (16) Godel A. ; *Chimie et Industrie*, 29: 3 (1933)
- (17) Kubelka ; " *Carbones activos* " , Enrique C. Lutteral; *Biblioteca del Oficial*, 265: 62 (1940)
- (18) Korolkov S. I. ; *Naoutchn. Zap. Sakh. Prom. (Ed. Technol.)*, 14: 40 (1937)
Chimie et Industrie, 40: 561 (1938)
- (19) Helbig W. A. ; *Journ. of Chem. Educ.*, 23: 98 (1946)
- (20) Dalesio G. N. ; *Prensa Farmacéutica Argentina*, Año III, N° 5-6-7 (1945)
- (21) Surun M. ; *Compt. rend. de l' Academie de Sciences*, 183: 44 (1926)
- (22) Surun M. ; *Th. Doct. Un. (Phie.) Paris (1926)* . " *Traité de Pharmacie Chimique* " , Lebeau y Courtois, tomo I pág. 331, 10 a. Ed. (1938)
- (23) Helbig W. A. ; *J. Amer. Water Works Assoc.* , 30: 1225 (1938) . *Chimie et Industrie*, 41: 267 (1939)
- (24) Bari S. ; *Pharm. Ztg.*, 78: 284 (1933) . *Chimie et Industrie*, 30: 138 (1933)
- (25) Krenkel T.G.; *Tesis; Univ. Nac. de La Plata, Fac. Quím. y Farm. (1944)*
- (26) Liu-Sheng Ts' ai y Kung-Yao Chuang; *Ind. and Eng. Chem.*, 34: 812 (1942)
- (27) Lockhart C. E.; *Revista de la Fac. de Cienc. Quím. (Quím. y Farm.)*
18: 23 (1945)
- (28) Alonso R. F. ; *Trabajo práctico final, Escuela Industrial La Plata (1944)*
- (29) Lockhart C. E.; *Trabajo de adscripción a Química Inorgánica Farmacéutica,*
Fac. Quím. y Farm. La Plata (1945)
- (30) Denigés G. ; *Bull. Soc. Chim. de France*, 537 (1911) (loc. cit. 29)
- (31) Francois M. A. ; *Bull. de la Soc. de Pharmacie de Bordeaux*, 68: 158
(1930) (loc. cit. 29)