

PREPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE FUENTES RENOVABLES

P. J. Villegas Aguilar, B. F. Medina Alvarez, C. E. de las Posas del Río*, B. Bucki Wasserman**
CETA, Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba. Teléfono: (+53) 42 281194 – Fax: (+53) 42 281608 - Email: pjiva@fim.uclv.edu.cu;

*GEPROP, CITMA, Calle 20 No. 4103 e/ 18A y 47, Alturas de Miramar, Playa CP. 11300, Ciudad Habana, Cuba. Teléfono: (+537) 230245 - Fax: (+537) 229372 - Email: geprop@ceniai.inf.cu

**GESE, Unidad Académica Confluencia, Universidad Tecnológica Nacional, Plaza Huincul, 8318, Neuquén, Argentina. Teléfono: (+54) 299 4963292 – Fax: (+54) 299 4960510 - Email: buck@arnet.com.ar

RESUMEN

Los carbones activados tienen un amplio uso en variadas aplicaciones industriales, por su elevada capacidad de adsorción, la cual los hace apropiados para separar diversos contaminantes. La extensa aplicación de estos materiales carbonosos ha motivado la realización de investigaciones acerca de su obtención a partir de fuentes renovables. En este trabajo, se estudia la preparación de carbones activados empleando como precursor cáscaras de los frutos de la caoba africana, se empleó además como materia prima semillas de guayaba con fines comparativos. La preparación se llevó a cabo mediante procesos “físicos” con vapor de agua y “químicos” con ácido fosfórico (30 - 50% p/p), a diferentes temperaturas (300 – 800°C) y tiempos de activación (hasta 120 min.). Los adsorbentes preparados bajo las distintas condiciones de operación se caracterizan mediante la evaluación de su capacidad de adsorción. Para ello, se determinaron los índices de yodo correspondientes y se representó la velocidad de adsorción del azul de metileno a 25°C. Se determinó que tanto los residuos como los agentes activantes utilizados resultaron adecuados para preparar carbones activados, cuyas propiedades adsorbentes son similares a las de productos comerciales. Las condiciones de preparación afectan la calidad del producto obtenido.

Palabras claves: preparación de carbones activados, pirólisis, activación, adsorción.

I. INTRODUCCION

La producción de carbones activados y su empleo en problemas vinculados con la protección y el saneamiento ambiental se han visto notablemente incrementados en las últimas décadas. Los carbones activados presentan una considerable capacidad de adsorción de diversos compuestos, tanto en fase gaseosa como líquida, principalmente gracias a su estructura porosa altamente desarrollada que les confiere una gran superficie específica.^(2, 16, 17, 18) Estos adsorbentes han demostrado resultar de utilidad en el tratamiento de efluentes en procesos industriales.^(2, 9)

Los carbones activados pueden obtenerse a partir de diversos precursores carbonosos, aunque usualmente se utilizan maderas, carbón mineral o cáscaras de coco.^(2, 7, 14) La creciente demanda de estos adsorbentes ha suscitado la búsqueda de nuevas fuentes de materias primas, de disponibilidad segura y bajo costo, centrándose la atención especialmente en los materiales biomásicos (lignocelulósicos) por su carácter renovable. En este sentido, varios residuos agroindustriales, tales como cáscaras de nueces, carozos de frutas, bagazo de caña de azúcar, aserrín y cortezas de algunas especies de crecimiento rápido, han sido recientemente investigados como posibles precursores mediante diferentes métodos de activación.^(4, 8, 10, 15)

En este contexto, el presente trabajo, que se inserta dentro del Proyecto CYTED “Tecnología limpia para el aprovechamiento de olefinas ligeras”, explora la factibilidad de producir carbones activados a partir de cáscaras del fruto de la caoba africana, por activación “física”, utilizando nitrógeno saturado con vapor de agua a la temperatura ambiente como activante. Se analiza fundamentalmente la influencia la temperatura y el tiempo de activación sobre las características de los productos obtenidos. Al mismo tiempo, se realizó un estudio similar, mediante activación “química” con ácido fosfórico, analizando el efecto que sobre el proceso de activación ejercían la concentración de ácido empleada, la temperatura y el tiempo.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Activación “física”

Se pirolizan muestras de cáscaras del fruto de la caoba africana, previamente secadas. Esta primera etapa se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo de 30 cm de largo y 3 cm de diámetro, inertizado con circulación de N₂ y calefaccionado eléctricamente, durante 60 min., a 600°C. El producto sólido de la pirólisis obtenido se muele y tamiza a fin de trabajar con una fracción de diámetro de partícula uniforme en los ensayos de activación.

La activación de los productos sólidos de la pirólisis se realiza en un reactor diferencial escala laboratorio, empleando la fracción de diámetro de partícula (dp) comprendidos entre 0.8 – 2 mm y vapor de agua a temperatura ambiente como agente activante. Las experiencias se llevaron a cabo mediante un diseño experimental 3² a las temperaturas comprendidas entre 600 y 800°C, tiempos

de activación de 60 y 120 min., masas de muestra de 10 g y un adecuado caudal de gas reactivo para asegurar que la resistencia a la transferencia de masa en película externa sea despreciable.

En la activación, el reactor calefaccionado a la temperatura de trabajo se alimenta con el producto sólido de la pirólisis; se introduce un caudal de agente vapor de agua prefijado, el cual se produce al burbujear nitrógeno a 80 ml/min. sobre un depósito con agua a temperatura ambiente. Una vez transcurrido el tiempo de activación, se detiene la reacción, se descarga el lecho y se pesa el sólido a fin de evaluar el rendimiento alcanzado.

II.2. Activación “química”

Las muestras originales previamente secadas, se molieron y tamizaron hasta obtener una granulometría adecuada. Se tomó una masa conocida del precursor y se impregnó con las soluciones de diferentes concentraciones de H_3PO_4 (30 y 50 % (p/p)) durante 24 horas. La carbonización del precursor impregnado se llevó a cabo mediante un diseño experimental 2³ a una velocidad de calentamiento de 3°C/min en un reactor de acero inoxidable herméticamente cerrado, calefaccionado eléctricamente a diferentes temperaturas (300 y 500°C). Una vez alcanzada la temperatura deseada, se continuó el tratamiento térmico durante un tiempo de carbonización determinado (60 y 120 min.). Se enfrió la muestra en el reactor y se lavó con agua a 95°C hasta obtener un pH entre 6.5 y 7; finalmente, el producto se secó a 120°C.

II.3. Caracterización química y químico – física

La caracterización química de las muestras, los productos sólidos de la pirólisis y carbones activados preparados a partir de ellas, se realiza mediante análisis inmediato y elemental según normas ASTM. Asimismo, se determinó la densidad aparente de cada uno de los productos preparados mediante técnicas tradicionales.

La caracterización químico –física de los carbones activados se realizó a partir de la valoración de su capacidad de adsorción; para ello, se determinaron los índices de yodo con solución standard 0.10 mol/l de cada uno de los carbones preparados y se evaluó la cinética de la adsorción de una solución standard de azul de metileno ($7.5 \times 10^{-4}\%$) a 25°C utilizando un Espectrofotómetro SPEKOL 11, a una longitud de onda $\lambda = 660$ nm. Asimismo, se realizan determinaciones de la eficiencia de la adsorción en solución de los carbones activados preparados, ésta característica que se usa solo con fines comparativos, se define como la máxima cantidad expresada en ml que puede decolorar completamente 0.1g de adsorbente de una solución de azul de metileno al 0.15% a temperatura ambiente, durante 10 horas sin agitar. ⁽¹³⁾

Cuando se desea comparar la eficiencia de la adsorción de carbones activados obtenidos bajo diferentes condiciones, es muy útil la comparación de las constantes de velocidad del proceso de adsorción. ^(1, 6, 12) En este sentido, la velocidad de decoloración de una solución standard de azul de metileno es un indicador muy representativo, la misma puede expresarse según:

$$\frac{dx}{dt} = - k'_{ads} * \alpha \quad (1)$$

donde:

$\frac{dx}{dt}$: es la velocidad del proceso de adsorción;
 k'_{ads} : es la constante cinética aparente del proceso de adsorción;
 α : es la concentración residual del adsorbato.

III. RESULTADOS Y DISCUSION

III.1. Caracterización química

En la Tabla 1, se detalla la composición química, los rendimientos y las densidades aparentes (d_{ap}) de los carbones preparados por ambos métodos. En la Tabla puede observarse, que en la activación “física”, con el incremento de la temperatura y del tiempo de activación se produce un incremento en los contenidos de carbono fijo y cenizas de los productos preparados, a expensas de la disminución del contenido de material volátil; asimismo, se aprecia que la densidad aparente también aumenta. En el caso de la activación “química”, esta tendencia se mantiene solo para el caso del carbono fijo y los volátiles, en cambio el contenido de cenizas disminuye, esta puede ser la causa del decrecimiento de la densidad aparente al incrementar la temperatura y el tiempo de carbonización. También puede observarse que los rendimientos disminuyen con el incremento de la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico, lo cual es más notable en la activación “física” que en la “química”, partiendo de que en el primer paso (pirólisis) se alcanza un rendimiento del 27%, y luego como consecuencia de la activación se produce una pérdida de masa que aunque menos considerable que la anterior, incide notablemente sobre los rendimientos del proceso global, siendo estos por debajo del 20% en su gran mayoría.

Muestra	T _{act.} (°C)	t _{act.} (min.)	C(H ₃ PO ₄) (% p/p)	%Vv (lh)	%Cf (lh)	%A (lh)	%C (lhc)	%H (lhc)	%O* (lhc)	%N (lhc)	R (%)	d _{ap} (g/ml)
carbones activados obtenidos mediante activación "física"												
Experimento 1	600	60	-	15.6	77.1	7.3	86.9	1.9	11.0	0.2	89.6	0.202
Experimento 2	700	60	-	13.6	77.5	8.9	88.1	1.8	9.9	0.2	84.9	0.205
Experimento 3	800	60	-	12.2	78.2	9.6	89.0	1.7	9.1	0.2	60.4	0.232
Experimento 4	600	90	-	14.9	77.6	7.5	87.4	1.9	10.5	0.2	80.8	0.215
Experimento 5	700	90	-	12.8	78.0	9.2	88.6	1.8	9.4	0.2	69.7	0.219
Experimento 6	800	90	-	11.4	77.7	10.0	89.4	1.7	8.7	0.2	49.0	0.240
Experimento 7	600	120	-	11.6	77.9	10.5	89.3	1.7	8.8	0.2	70.8	0.239
Experimento 8	700	120	-	9.1	79.3	11.6	90.8	1.6	7.5	0.1	63.4	0.245
Experimento 9	800	120	-	7.7	79.9	12.4	91.7	1.5	6.7	0.1	45.9	0.265
carbones activados obtenidos mediante activación "química"												
Experimento 1	300	60	30	32.5	63.2	4.3	76.9	2.9	19.7	0.5	43.5	0.283
Experimento 2	300	120	30	31.6	65.8	2.6	77.4	2.9	19.2	0.4	42.1	0.260
Experimento 3	500	60	30	21.6	73.7	4.7	83.4	2.3	14.0	0.3	36.3	0.234
Experimento 4	500	120	30	19.1	77.3	3.6	84.9	2.1	12.7	0.3	32.8	0.209
Experimento 5	300	60	50	28.2	65.5	4.3	79.5	2.7	17.4	0.4	39.7	0.266
Experimento 6	300	120	50	26.8	67.0	6.2	80.3	2.6	16.7	0.4	35.9	0.259
Experimento 7	500	60	50	22.1	72.7	5.2	85.3	2.1	12.3	0.3	27.1	0.196
Experimento 8	500	120	50	16.4	76.5	7.1	91.7	1.5	6.7	0.1	24.2	0.193

Tabla 1. Análisis próximo y elemental de las muestras y densidades aparentes (Vv: volátiles; Cf: Carbono fijo; A: Cenizas; R: Rendimiento; lh: libre de humedad; lhc: libre de humedad y cenizas; * Determinado por diferencia).

III.2. Caracterización químico - física

En las Figura 1 se ejemplifican las curvas cinéticas de la adsorción del azul de metileno de los carbones activados, preparados mediante activación "física" del producto sólido de la pirólisis del material original con vapor de agua a diferentes temperaturas, según se detalla en la tabla 1. En la Figura se muestra también el comportamiento del residuo pirolizado sin activar con fines comparativos, así como también, la correspondiente a un carbón activado preparado mediante activación física de semillas de guayaba a 800°C.

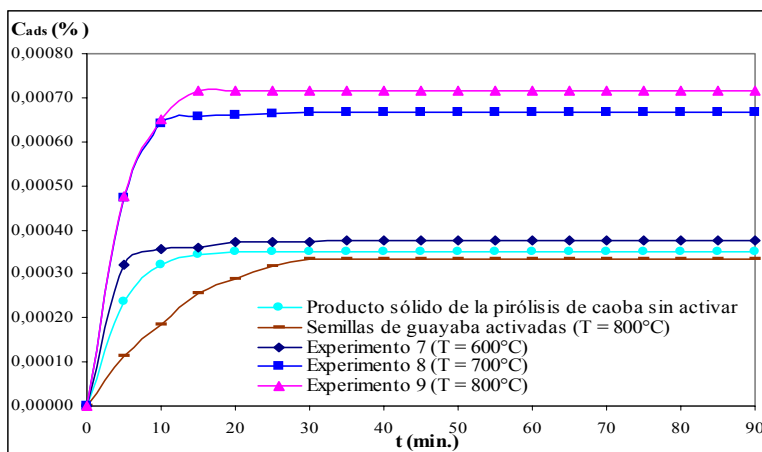


Figura 1. Curvas cinéticas de adsorción de azul de metileno a 25°C sobre los carbones activados preparados mediante activación física de la cáscara del fruto de la caoba africana durante 120 min. y diferentes temperaturas de activación ($0.8 < dp < 2.0$ mm).

En esta Figura puede observarse que la velocidad de adsorción del azul de metileno aumenta considerablemente como consecuencia de la activación y es mayor al incrementar la temperatura de activación, siendo dichas cantidades mucho mayores para los carbones activados que los correspondientes al producto sólido de la pirólisis sin activar. Si se comparan los productos

obtenidos mediante activación de las cáscaras de las semillas de la caoba africana con el correspondiente a las semillas de guayaba, puede apreciarse que este último presenta un poder decolorante muy bajo.

En las Figura 2 se presentan las curvas cinéticas de la adsorción del azul de metileno correspondientes a los carbones activados preparados mediante activación con vapor de agua de a diferentes tiempos de activación detallados en la tabla 1. Del mismo modo, se incluye el comportamiento del producto sólido de la pirólisis sin activar con fines comparativos y el carbón activado preparado a partir de las semillas de guayaba a 800°C. En ella puede apreciarse, que tanto las velocidades de adsorción del azul de metileno como la máxima cantidad adsorbida, difieren muy poco, observándose que dicha cantidad es relativamente mayor para los carbones activados durante 90 min. La tendencia al producto sólido de pirólisis sin activar y del producto preparado a partir de las semillas de guayaba se mantiene.

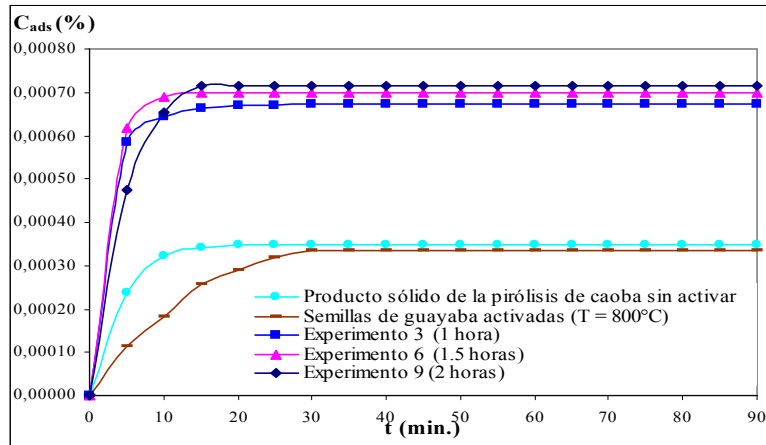


Figura 2. Curvas cinéticas de adsorción de azul de metileno a 25°C sobre los carbones activados mediante activación física de la cáscara del fruto de la caoba africana a 800°C y diferentes tiempos de activación ($0.8 < dp < 2.0$ mm).

En la Figura 3 se analiza el efecto del tiempo de activación a través de las curvas cinéticas durante la adsorción de una solución standard de azul de metileno de los carbones activados preparados a partir del material analizado, mediante activación “química” con ácido fosfórico, según se detalla en la tabla 1, en la que puede observarse que la cantidad de azul de metileno adsorbida (C_{ads}) aumenta considerablemente como consecuencia de la activación y es mayor al incrementar el tiempo de carbonización.

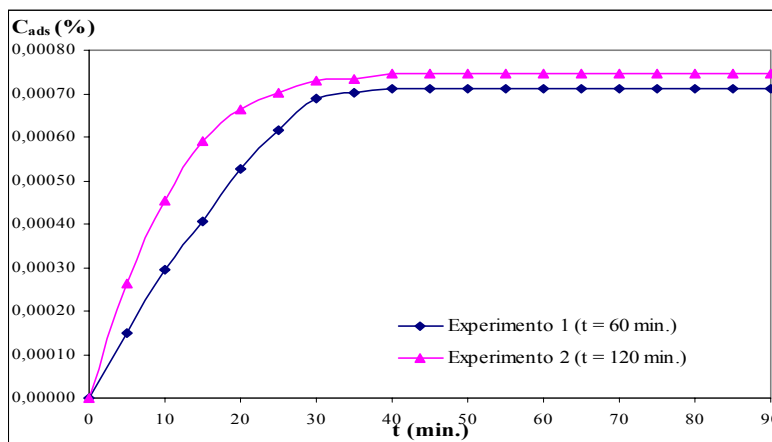


Figura 3. Curvas cinéticas de la adsorción con azul de metileno a 25°C sobre los carbones activados con H_3PO_4 al 30%, 300°C de temperatura y diferentes tiempos de activación ($0.8 < dp < 2.0$ mm).

En la Figura 4 se evalúa el efecto de la concentración del agente activante a través de las curvas cinéticas de la adsorción de azul de metileno de los carbones activados obtenidos mediante activación “química” con ácido fosfórico, bajo las condiciones que se indican en la tabla 1, en ella puede observarse que la cantidad de azul de metileno adsorbida (C_{ads}) es mayor al incrementar la concentración de agente activante.

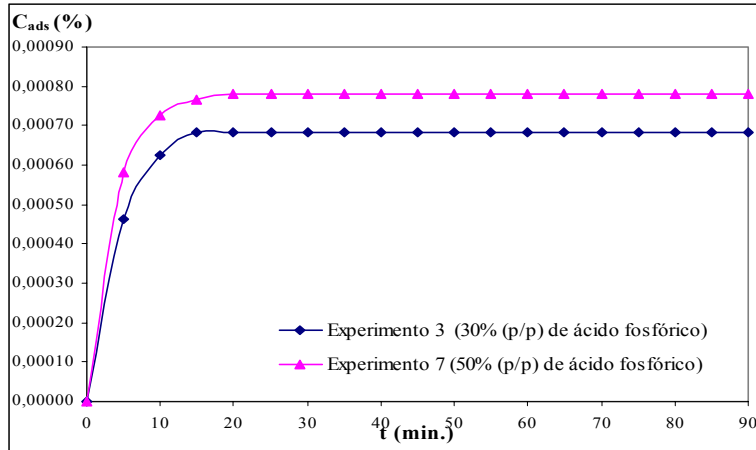


Figura 4. Curvas cinéticas de la adsorción con azul de metileno a 25°C sobre los carbonos activados con diferentes concentraciones de H₃PO₄, 500°C y una hora de activación (0.8 < dp < 2.0 mm).

En la Figura 5 se valora el efecto de la temperatura de activación a través de las curvas cinéticas de la adsorción con azul de metileno de los carbonos activados obtenidos por activación química con H₃PO₄, bajo las condiciones que aparecen en la tabla 1.

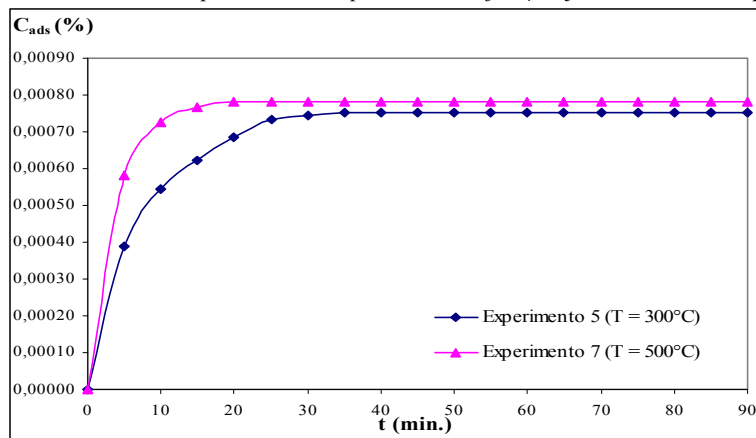


Figura 5 Curvas cinéticas de la adsorción con azul de metileno a 25°C sobre los carbonos activados con H₃PO₄ al 50 %, dos horas de activación y T = 300 - 500°C (0.8 < dp < 2.0 mm).

En la figura 5 puede observarse que la cantidad de azul de metileno adsorbida (C_{ads}) es mayor al aumentar la temperatura de activación.

En la tabla 2 se reportan a modo de ejemplo, las constantes cinéticas aparentes del proceso de adsorción (k'_{ads}) obtenidas según la expresión (1) de los carbonos activados preparados mediante activación química, así como los valores de pH e índices de yodo (I_n), nótese que existe una dependencia directa entre las constantes cinética y los índices de yodo correspondientes, lo que indica que en la medida que estos aumentan, lo hace también la superficie específica.

Muestra	T _{act.} (°C)	t _{act.} (min.)	C(H ₃ PO ₄) (% p/p)	pH	I _n	k' _{ads} (s ⁻¹)	R ²
Experimento 1	300	60	30	4.16	-	0.0502	0.976
Experimento 2	300	120	30	3.91	-	0.0929	0.994
Experimento 3	500	60	30	4.28	474	0.1221	0.870
Experimento 4	500	120	30	3.76	475	0.1356	0.975
Experimento 5	300	60	50	3.35	-	0.1062	0.987
Experimento 6	300	120	50	3.92	494	0.1423	0.993
Experimento 7	500	60	50	4.00	832	0.2619	0.999
Experimento 8	500	120	50	3.49	500	0.1356	0.912

Tabla 2. Constantes cinéticas aparentes del proceso de adsorción, coeficientes de correlación al determinarlos según la expresión (1), valores de pH e índices de yodo correspondientes a los carbonos activados preparados según activación química.

En los ensayos de eficiencia de la adsorción se observó que el producto preparado según el experimento 7 es capaz de decolorar completamente 16 ml de solución de azul de metileno al 0.15%, en cambio el obtenido a partir de las semillas de guayaba logra decolorar solo 8 ml, lo cual se corresponde con los resultados reportados por otros autores. ⁽⁹⁾ Un estudio comparativo con un carbón comercial producido en la planta industrial del Centro de Investigaciones de la Industria Minero – Metalúrgica (CIPIMM) arrojó que este decoloraba 20ml. Esta diferencia se debe a que este producto se obtuvo a partir de cáscaras de coco, el mejor precursor de origen lignocelulósico reportado hasta el momento en la literatura. También puede apreciarse que los valores de pH entre 3 y 4 concuerdan con los reportados para este tipo de productos. ⁽⁵⁾ Los carbones activados preparados a 500°C brindaron los mayores índices de yodo, lo que indica que a esta temperatura se produce un mayor desarrollo superficial, si se compara el valor obtenido para el producto preparado según el experimento 7, se observa que este es muy similar al reportado para carbones activados comerciales. ^(5, 11) La determinación de las constantes cinéticas corrobora estos resultados ya que el producto de mayor índice de yodo coincide con el de mayor velocidad de adsorción. Asimismo, se aprecia que como tendencia general, estas constantes incrementan con la concentración del agente activante, la temperatura y el tiempo de activación, excepto para las condiciones más extremas ($c(\text{H}_3\text{PO}_4) = 50\%$ (p/p), $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ y $t = 120\text{ min.}$) infiriéndose que a esta temperatura no es conveniente someter la muestra a calentamiento prolongado.

IV. CONCLUSIONES

El estudio sobre la factibilidad de preparar carbones activados señala que las cáscaras del fruto de la caoba africana pueden ser utilizadas, aplicando el método de activación “física” con vapor de agua, o “química” con H_3PO_4 , con este propósito. Las condiciones de operación empleadas en la activación ejercen una marcada influencia sobre su capacidad de adsorción. Los resultados obtenidos en la activación “física” señalan que resulta conveniente emplear temperaturas de activación próximas a 800°C a fin de obtener un producto de calidad adecuada. Los carbones activados preparados mediante activación “química” brindaron los mejores resultados a 500°C, 60 min. de carbonización y 50% de agente activante, con buenos rendimientos. La densidad aparente de los carbones obtenidos por activación es inferior a la de la materia prima utilizada (0.310 g/ml) encontrándose que los valores oscilaban en el intervalo de 0.171 a 0.283, similar a la de otros carbones comerciales.

V. REFERENCIAS

1. Alberty R.; Silbey, R. (1997) “Physical Chemistry”. 2nd Edition.
2. Bahrton, A.; Horowitz, G. I.; Bonelli, P. R.; Cerrella, E. G.; Cassanello, M. C.; Cukierman, A. L. (1998) *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 2, 1, 93-96.
3. Bansal, R. C.; Donnet, J. B.; Stoeckli, F. (1988) *Active Carbon*, Ed. Marcel Decker, New York.
4. Blanco Castro, J.; Bonelli, P. R.; Cerella, E. G.; Cukierman, A. L. (1999) *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 3, 2, 41-44.
5. Clarimex S.A. (2000) “Carbones activados”. *Guía del usuario*, Corporación Clarimex S.A., México.
6. Connors, K. A. (1990) “Chemical Kinetics. The Study of Reaction Rates in Solution”. Ed. VCH New York.
7. Gergova, K.; Petrov, N.; Eser, S. (1994) *Carbon*, 32, 4, 693-702.
8. Girgis, B. S.; Khalil, L. B.; Tawfik, T. A. M. (1994) *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 61, 87-92.
9. Heschel W.; Klose, E. (1995) *Fuel*, 74, 12, 1787-1791.
10. Jiaan, X.; Kiyoshi, N.; Shoji, K. (1998) *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 31, 6, 987-990.
11. Kaghazchi, T.; Heidari, A.; Roghanizad, A. A. (1999) *Proceeding of the Fifth APISCEU*. Edited by Huang Zhao Xiang and Liu Xin, International Academic Publishers, 310-313.
12. Logan, S. R. (2000) “Fundamentos de Cinética Química”. Ed. Iberoamericana Eddison Wesley, Madrid.
13. Milan, S; Slavoj, C. (1967) “Active carbon” Ed. Elsevier Publishing Company, Germany.
14. Padilla, A; Scott, C.; Gamboa, R.; Sánchez, R. (1998) *Proceeding of the Biomass for Energy and Industry, 10th European Conference and Technology Exhibition*, Würzburg, Alemania.
15. Ruiz, M.; Rolz, C. (1971) *Industrial & Engineering Chemistry Production and Research Development*, 10, 4, 429-432.
16. Villegas Aguilar, P. J.; Bonelli, P. R.; Cassanello, M. C.; Cukierman, A. L. (1998) *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 2, 1, 97-100.
17. Villegas Aguilar, P. J.; Bonelli, P. R.; Cassanello, M. C.; Cukierman, A. L. (1999) *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 3, 2, 33-36.
18. Villegas Aguilar, P. J.; Quincoces Suárez, M.; Llópiz Yurell, J. C. (2000) *Revista Centro Azúcar*, 3, 68-73.

ABSTRACT

The activated carbons are widely used in varied industrial applications, for their high adsorption capacity, which makes them appropriate to separate diverse pollutants. The extensive application of these carbonaceous materials has motivated the realization of investigations about its obtaining from renewable sources. In this work, the preparation of activated carbon using as precursory shells of the African mahogany fruits is studied, it was also used as raw material guava seeds with comparative ends. The preparation was carried out by “physical” activation with steam and “chemical” activation with phosphoric acid (from 30 to 50% w/w), at different temperatures (from 300 to 800 °C), and activation times (up to 120 minutes). The prepared adsorbents under the different operational conditions were characterized by the evaluation of their adsorption capacity. For it, the corresponding iodine indexes are determined and the adsorption speed of methylene blue at 25°C, were represented. It was determined that the residues as well as the activating agents used were appropriate to prepare activated carbons whose adsorbents properties are similar to those of commercial products. The preparation conditions affect the quality of the obtained product.

Keywords: preparation of activated carbon, pyrolysis, activation, adsorption.