

INCREMENTO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS A PARTIR DE FUENTES RENOVABLES MEDIANTE LAVADO CON SOLUCIONES DE NaOH

P. J. Villegas Aguilar, B. F. Medina Alvarez, 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: pjva@fim.uclv.edu.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 generalmente se obtienen al calentar o quemar, bajo condiciones controladas, materiales carbonosos tales como el carbón mineral, las cáscaras de coco, la madera, la turba, el lignito y el petróleo. El material carbónico es generalmente sólido y de origen natural. Los carbones porosos se obtienen como un subproducto después de extraer los componentes volátiles de los materiales carbónicos mediante un proceso de conversión térmica en ausencia de aire comúnmente llamado pirólisis. La capacidad de adsorción se determina en gran parte por el grado de desarrollo de la estructura porosa interna, así como por la naturaleza de la superficie química del carbón (ácido o alcalino). En este trabajo se investiga la posibilidad de incrementar la capacidad de adsorción de los carbones activados preparados por activación “química” de diferentes precursores renovables, mediante un exhaustivo lavado con una solución de hidróxido de sodio al 50% (p/p). Se determinó que el reactivo empleado era adecuado para lograr el objetivo propuesto, lo cual se corroboró con incrementos en los índices de yodo correspondientes, acompañada de una sensible disminución en el contenido de cenizas, sin que se produjeran notables pérdidas de rendimiento y variaciones significativas en las propiedades químicas de los productos tratados, excepto los valores de pH que al cambiar a básicos, permiten ampliar las posibilidades de aplicación de dichos productos.

Palabras claves: carbones activados, adsorción, fuentes renovables, índice de yodo.

I. INTRODUCCIÓN

Los carbones activados son formas no-grafíticas del carbón con un área superficial interna elevada, debido a la porosidad intrínseca del precursor y/o al desarrollo de ésta durante el proceso de activación. Su red porosa está constituida principalmente por microporos con tamaños de poro por debajo de los 2 nm, por mesoporos con tamaños comprendidos entre 2 y 50 nm y por macroporos con dimensiones superiores a los 50nm. Dependiendo del precursor y el método de preparación, tanto las superficies específicas aparentes como la distribución de tamaños de poros pueden ser muy diferentes, influyendo, en la accesibilidad de las especies en solución a los sitios de adsorción. Por otra parte también es variable la naturaleza y cantidad de grupos químicos funcionales existentes en la superficie de los carbones, responsables de la mayor o menor afinidad entre el adsorbente y especie metálica a adsorber. Si bien por su carácter hidrófobo los carbones activados adsorben preferentemente compuestos no polares, la presencia de inorgánicos y heteroátomos que forman grupos funcionales superficiales influyen las propiedades de adsorción de especies polares. Entre estos grupos funcionales oxigenados están los grupos: carboxílicos, fenólicos, carbonílicos, quinónicos, lactónicos. Ellos pueden actuar como ácidos débiles y ser centros de retención de los contaminantes metálicos. La adsorción de metales pesados presentes en aguas depende de varios factores que se relacionan: la constitución química del agua, las formas en que se encuentran las especies de metales pesados, la textura y los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón activado. Variables como origen, tipo y tamaño de partícula del carbón activado, pH de la solución, temperatura del agua, tiempo de contacto e interacciones competitivas con otros componentes del agua influyen la retención de metales en el carbón activado. ⁽²⁾

La activación por vía “química”, aunque brinda rendimientos más altos que la realizada por vía “física”, tiene la desventaja de que los carbones activados preparados de esta forma presentan pH muy bajos, lo que limita el empleo de estos productos, ^(3, 4) sobre todo en la purificación de aguas, por lo que el lavado de estos productos con hidróxidos, posibilita, además de un notable incremento en su capacidad de adsorción, ampliar las posibilidades de aplicación de los mismos, sobre todo en la eliminación de metales pesados, proceso que se ve favorecido fundamentalmente en medio básico. Sin embargo, no los trabajos reportados en la literatura se refieren fundamentalmente al lavado con ácidos, lo cual generalmente conduce a una notable disminución del área superficial de los carbones. ^(1, 2) En el marco de estos antecedentes, el presente trabajo se plantea como objetivo estudiar la posibilidad de incrementar la capacidad de adsorción de los carbones activados preparados por activación “química” de algunas fuentes renovables tropicales, mediante el lavado con una solución de hidróxido de sodio al 50% (p/p).

II. PARTE EXPERIMENTAL

Se emplearon muestras de los mejores carbones activados obtenidos por activación “química” de diferentes fuentes renovables tropicales previamente secadas, a estas muestras no se les realizó ningún proceso de lavado previo, por lo que las mismas estaban extremadamente ácidas. Se tomó una masa conocida de cada producto y se impregnó con una solución de

hidróxido de sodio de concentración 50 % (p/p) durante 72 horas a temperatura ambiente. Luego de transcurrido el tiempo, se lavó con agua suficiente (alrededor de 50ml por cada gramo de carbón de partida en un papel de filtro cualitativo sin agitación y por gravedad) a 95°C y finalmente, el producto se secó a 120°C. Para determinar el momento de detener el lavado se medía frecuentemente el pH de la solución con papel indicador hasta lograr un valor constante del mismo, el cual luego se determinó con exactitud con el auxilio de un pHmetro siguiendo los procedimientos tradicionales.

Los carbones activados empleados provenían de los precursores siguientes:

- Cáscaras del fruto de la caoba hondureña;
- Cáscaras del fruto de la caoba africana;
- Semillas de mamey;
- Semillas de guayaba;
- Cáscaras de coco.

Para evaluar los cambios producidos en los productos tratados, se realizó una caracterización química en términos de los análisis elemental e inmediato, realizados según técnicas standard, así como una caracterización químico – física para evaluar la capacidad de adsorción de los carbones, mediante la determinación de los índices de yodo con solución standard 0.10 mol/l de cada uno de los carbones antes y después del tratamiento. ⁽⁴⁾

Por último, se analizan comparativamente las curvas de adsorción del azul de metileno de uno de los productos mejorados con el de partida, para ello, se preparó una disolución de azul de metileno al 0,10% (p/p), se le midió la absorbancia a esta disolución antes (A_0) y después de contactarlo con masas variables de carbón activado (A_f), siendo posible determinar la masa requerida y el comportamiento cuantitativo de los carbones en lo referido a su poder decolorante. De ahí se define $\frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100$ como poder decolorante o porcentaje de decoloración que toma valores entre 0 y 100%, representando ésta la

ordenada frente a las abscisas que serían las masas variables de carbón.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se presenta la caracterización química y densidades aparentes de las diferentes materias primas así como los mejores adsorbentes producidos mediante activación “química” de las mismas con ácido fosfórico. Asimismo se reportan los rendimientos de la activación de los recursos vírgenes e índices de yodo y pH de cada uno de los carbones activados.

Muestra	%Vv (lh)	%Cf (lh)	%A (lh)	%C (lhc)	%H (lhc)	%O* (lhc)	%N (lhc)	Dap (g/cm ³)	R (%)	Iy (mg/g)	pH
Cáscaras del fruto de la caoba africana (CFCA)	72.1	25.3	2.6	53,9	5,2	40,0	1,0	0.310	-	-	-
Carbón activado de CFCA	16.5	82.1	1.4	86,4	2,0	11,4	0,2	0.257	38.6	832	4.75
Cáscaras del fruto de la caoba hondureña (CFCH)	71,5	24,8	3,7	54,2	5,1	39,7	1,0	0.370	-	-	-
Carbón activado de CFCH	19,9	78,2	1,9	84,4	2,2	13,1	0,3	0.292	37.1	720	4.00
Semillas de mamey	78.7	18.1	3.2	50,1	5,5	43,3	1,1	0.547	-	-	-
Carbón activado de semillas de mamey	18.5	79.4	2.1	85,2	2,1	12,4	0,3	0.364	38.5	707	3.99
Semillas de guayaba	33.2	42.0	24.8	76,5	3.0	20,1	0,4	0.401	-	-	-
Carbón activado de semillas de guayaba	12.7	65.2	22.1	88,7	1,8	9,3	0,2	0.329	39.1	429	4.02
Cáscaras de coco	72.7	25.9	1.4	53,5	5,2	40,3	1,0	0.683	-	-	-
Carbón activado de cáscaras de coco	9.5	89.3	1.2	93,4	1,3	5,2	0,1	0.572	39.8	900	4.06

Tabla 1. Caracterización química de diferentes precursores renovables y los carbones activados obtenidos mediante activación “química” de los mismos (Vv: volátiles; Cf: carbono fijo; A: cenizas; lh: libre de humedad; lhc: libre de humedad y cenizas; *: determinado por diferencia; Dap: densidad aparente; R: rendimiento; Iy: índice de yodo)

En la Tabla anterior puede observarse que la composición química tanto de los precursores como los carbones activados obtenidos a partir de ellos es muy similar. Nótese que en todos los casos se observa un comportamiento análogo, es decir, los contenidos de sustancias volátiles decrecen considerablemente como consecuencia de la activación, favoreciendo un notable incremento en los contenidos de carbono fijo y una sensible disminución en los contenidos de cenizas. Los resultados del análisis elemental, densidades aparentes, rendimientos, índices de yodo y pH concuerdan con los reportados por otros autores para este tipo de residuos y los adsorbentes obtenidos a partir de ellos. ⁽⁵⁾

En la Tabla 2 se reportan las principales propiedades de los carbones activados tratados con solución de hidróxido de sodio al 50%, índices de yodo (Iy), contenido de cenizas (A), densidades aparentes (Dap), pH y rendimientos del proceso de lavado (R), el cual se obtiene al determinar la proporción entre la masa del producto seco final y la del carbón activado de partida obtenido por activación “química”.

Carbón activado de:	Iy (mg/g)	A (%) (lh)	Dap (g/ml)	pH	R (%)
Cáscaras del fruto de la caoba africana	970	0.52	0.205	8.8	70.4
Cáscaras del fruto de la caoba hondureña	752	0.41	0.217	9.7	75.5
Semillas de mamey	934	1.40	0.277	8	67.6
Semillas de guayaba	547	12.9	0.296	7.9	58.3
Cáscaras de coco	990	0.14	0.487	7.4	71.7

Tabla 2. Principales propiedades de los carbones activados mejorados.

Como puede apreciarse en la tabla anterior, de forma general, el tratamiento realizado provocó un incremento marcado de los índices de yodo. Asimismo, debe observarse que los contenidos de cenizas y las densidades aparentes experimentaron una sensible disminución, contrario a los valores de pH que se incrementaron notablemente, esto tiene una gran trascendencia ya que dichos resultados permiten ampliar el campo de aplicaciones de estos productos. La disminución de las cenizas se podría atribuir a que en medio francamente básico se solubilizan algunos óxidos y sales metálicas muy reactivos con el consiguiente aumento del contenido de carbono fijo, pero para afirmar este criterio con certeza debe hacerse una caracterización química más profunda que evidencie los cambios en la composición inorgánica de estos materiales, mediante difracción de rayos X u otra técnica apropiada. Los valores relativamente altos de los rendimientos de los tratamientos realizados permiten afirmar que el mismo es económicamente factible, estos valores son inferiores al 100%, ya que como se explicó anteriormente se solubiliza parte de los compuestos inorgánicos que conforman la estructura carbonosa.

En la Figura 1 se presenta la dependencia entre los contenidos de cenizas y los índices de yodo de los carbones activados antes y después del tratamiento, la cual permite estimar la capacidad de adsorción de otros productos similares que se desees tratar según la expresión (1) con un coeficiente de correlación $R^2 = 0,7393$.

$$Iy = 874,68 - 21,915 \cdot A \quad (1)$$

Donde:

Iy: es el índice de yodo;

A: es el contenido de cenizas del carbón activado a tratar.

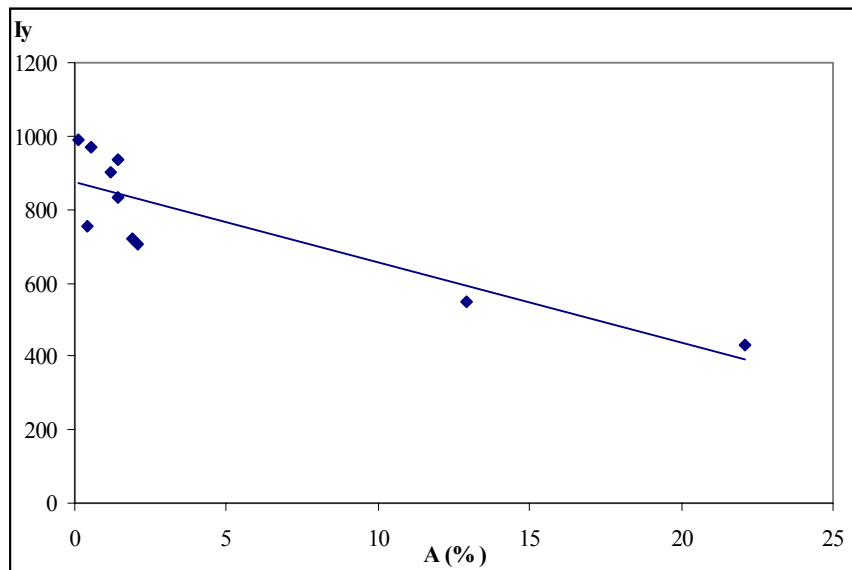


Figura 1. Dependencia entre los índices de yodo y los contenidos de cenizas durante el tratamiento con solución de NOH al 50% (p/p) de carbones activados obtenidos mediante activación “química” de algunos recursos renovables con H_3PO_4 .

Cómo se observa en la Figura 1, en la medida en que disminuyen los contenidos de cenizas de los carbones, se favorece el incremento en la capacidad de adsorción de los mismos. Esto podría estar causado en que cómo se ha explicado con anterioridad, este tratamiento solubiliza algunos componentes inorgánicos que inevitablemente forman la matriz porosa, y con ello el incremento de la porosidad interna, lo que inevitablemente provocaría que se incrementara el contenido carbónico del material.

En la Figura 2 se ejemplifican las curvas de adsorción del azul de metileno para uno de los carbones antes y después del tratamiento. Cómo era de esperar de los resultados de los índices de yodo reportados en las Tablas 1 y 2, en la Figura 2 se aprecia que el carbón activado químicamente mejora su capacidad de adsorción apreciablemente al tratarlo con la solución de hidróxido de sodio al 50% (p/p).

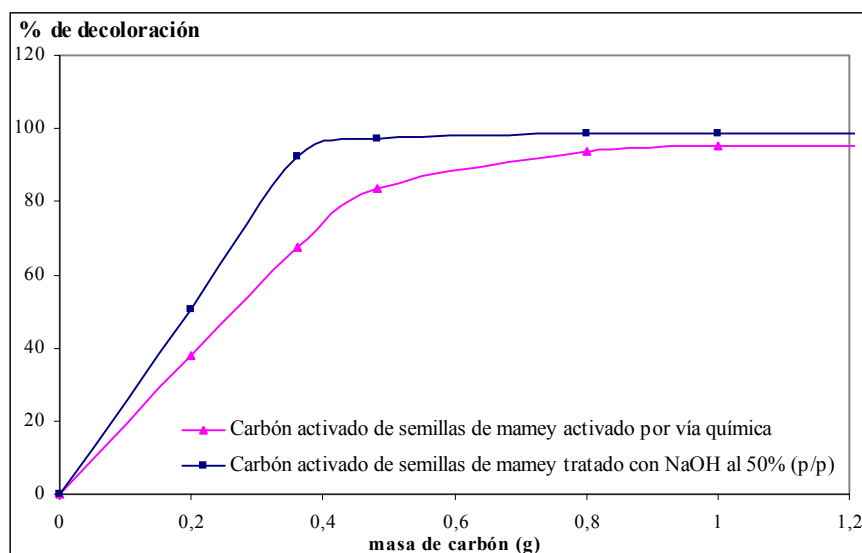


Figura 2. Curvas de adsorción con azul de metileno al 0.10% (p/p) sobre el carbón activado preparado mediante activación “química” de las semillas de mamey con H_3PO_4 y el mismo producto tratado con solución de NaOH al 50% (p/p)

CONCLUSIONES

El estudio sobre la factibilidad de incrementar la capacidad de adsorción de carbones activados obtenidos por vía “química” señala que una solución de hidróxido de sodio al 50% (p/p) puede utilizarse con este propósito. El tratamiento no provoca variaciones significativas en las propiedades de los productos, excepto los valores de pH que al tornarse francamente básicos, permiten ampliar las posibilidades de aplicación de dichos productos.

La composición química de los carbones de partida ejerce una marcada influencia sobre la capacidad de adsorción de los productos finales obtenidos, encontrándose una dependencia entre los contenidos de cenizas e índices de yodo, útil para estimar las posibilidades de tratar productos similares.

REFERENCIAS

- Gómez - Serrano, V.; Acedo - Ramos, M.; López - Peinado, A. J.; Valenzuela-Calahorro, C. “Mass and Surface Changes of Activated Carbon Treated with Nitric Acid. Thermal Behavior of the Samples”. *Thermochimica Acta*, 291, 1, 109-115, **1997**.
- Gómez - Serrano, V.; Acedo - Ramos, M.; López - Peinado, A. J. “Study and Characterization of Activated Carbon Treated with H_2SO_4 Solutions”. *Journal of Technology and Biotechnology*, 199, 68, 82-88, **1997**.
- Marsh, H.; Heintz, E.A.; Rodríguez-Reinoso, F. *Introduction to Carbon Technologies*, Universidad de Alicante, Alicante. **1997**.
- Villegas Aguilar, P. J.; Medina Alvarez, B. F.; de las Posas del Río, C. E.; Bucki Wasserman, B. Producción de carbones activados granulares mediante activación “química” de recursos agrícolas. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 5, 1, pp. 03.19 – 03.24, **2001**.
- Villegas Aguilar, P. J.; Medina Alvarez, B. F.; de las Posas del Río, C. E. Agricultural Resources as Precursors in the Production of Granular Activated Carbon by Carbonization with Inorganic Acids. *Proceeding of the Sixth Asian Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization (APISCEU)*, organized by the Institute of Engineering Thermo-physics, Chinese Academy of Sciences and the Faculty of Mechanical Engineering, Universiti Teknologi Malaysia, Kuala Lumpur, Malaysia, may **2002**.

ABSTRACT

The activated carbons are generally obtained when heating or burn, under controlled conditions, carbonaceous materials as mineral coal, coconut shells, wood, crowd, lignite and petroleum. The carbonic material is generally solid and of natural origin. The porous carbons are obtained as a by-product after extracting the volatile components of the carbonic materials by a thermal conversion process in absence of air commonly called pyrolysis. The adsorption capacity is largely determined by the degree of development of internal porous structure, as well as for the nature of the chemical surface of the carbon (acid or alkaline). In this work the possibility of increasing the adsorption capacity of activated carbons prepared by “chemical” activation of different renewable precursors, is investigated by an exhaustive laundry with a solution of sodium hydroxide at 50% (w/w). Were determine that the reagent used was adequate to achieve the proposed objective, that was corroborated with increments of the corresponding iodine indexes, accompanied by a sensitive decrease in the content of ashes, without remarkable yield losses and significant variations in the chemical properties of the treated products, except the pH values that changed to basic, they allow to enlarge the possibilities of application of this products.

Keywords: activated carbons, adsorption, renewable sources, iodine index.