

EMPLEO DE TELAS DE CARBÓN ACTIVADO PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES GASEOSOS

María E. Ramos¹, Pablo R. Bonelli¹, Ana L. Cukierman^{1,2}

1 Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía-PINMATE, Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Intendente Güiraldes 2620, Ciudad Universitaria, (C1428BGA) Buenos Aires, Argentina.

2 Cátedra de Farmacotecnia II-Tecnología Especial, Departamento de Tecnología Farmacéutica, Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires, Junín 956, (C1113AAD) Buenos Aires, Argentina.

Tel: 54-11-45763383. E-mail: analea@di.fcen.uba.ar

RESUMEN: Se utilizaron telas de carbón activado (TCAs) obtenidas por activación química con ácido fosfórico empleando un precursor de celulosa regenerada y dos temperaturas finales de tratamiento térmico, a fin de evaluar su potencial empleo para la remoción de especies contaminantes del aire. Las características texturales de estas TCAs se determinaron a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno (77 K). Para examinar su efectividad en la adsorción de compuestos orgánicos volátiles, se estudió la remoción de vapores de n-hexano, como compuesto modelo, a 298 K en condiciones de equilibrio. Las TCAs desarrolladas resultaron esencialmente microporosas y mostraron área superficial específica de 1229 y 1705 m²/g y volumen total de poros de 0.48 y 0.64 cm³/g. Las TCAs sintetizadas a mayor temperatura de tratamiento térmico, con mejores características texturales, presentaron mayor capacidad para la adsorción de n-hexano. El modelo de Freundlich permitió representar en forma exitosa las isothermas de adsorción de este compuesto, determinadas experimentalmente, para las dos TCAs investigadas.

Palabras clave: telas de carbón activado, contaminantes gaseosos, remoción de COVs.

INTRODUCCION

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs), empleados en numerosas aplicaciones industriales, se liberan a la atmósfera en grandes cantidades, constituyendo más del 60% de los contaminantes del aire. El estudio de la exposición a solventes orgánicos resulta de interés debido a los grandes volúmenes de producción. Asimismo, muchos de los COVs representan un elevado riesgo para la salud humana. El n-hexano es ampliamente empleado como solvente en pegamentos, barnices y tintas (Singh et al., 2002). Los solventes orgánicos son reconocidos depresores del sistema nervioso central y la exposición a estos compuestos puede generar efectos adversos como dolor de cabeza, náuseas, confusión, coma y hasta la muerte, dependiendo del nivel de exposición. Además, la exposición crónica a bajas dosis de estos contaminantes puede afectar el sistema inmune e involucrar otros efectos tóxicos (McDermott et al., 2007). En particular, humanos y animales presentaron un proceso degenerativo de las neuronas al estar expuestos por tiempo prolongado a n-hexano (Spencer et al., 2002).

La adsorción de COVs con carbón activado constituye una alternativa reconocida para el tratamiento de efluentes gaseosos contaminados. Este método ha sido investigado para la separación purificación y recuperación de dichos compuestos, resultando práctico y efectivo. En los últimos años, se han estudiado nuevos materiales para la remoción de COVs. Entre éstos, las telas de carbón activado (TCAs) han demostrado una elevada velocidad y capacidad de adsorción con este fin. Además, estos adsorbentes, una vez saturados, pueden ser regenerados y reutilizados (Singh et al., 2002).

Las TCAs poseen ventajas tecnológicas en comparación con las formas tradicionales de este material, debido al pequeño diámetro de sus fibras y sus poros distribuidos en forma homogénea, en contacto directo con la atmósfera circundante. Esta disposición particular de poros provee mayores velocidades de adsorción, en comparación con los carbones activados convencionales, ya que se minimizan los efectos difusivos y aumenta la velocidad de la adsorción en varios órdenes de magnitud (Rodríguez-Reinoso, 2002). Además, las TCAs se caracterizan por ser materiales esencialmente microporosos, favoreciendo la adsorción de COVs presentes en bajas concentraciones, por el solapamiento de fuerzas atractivas de las paredes opuestas de los poros (Fuertes et al., 2003). Debido a que estos materiales se adaptan a distintas configuraciones y a que las velocidades de transferencia de masa resultan más rápidas, el empleo de TCAs permite el diseño de unidades de adsorción más pequeñas y de formas variadas (Rodríguez-Reinoso, 2002; Carrott et al., 2001). Por otro lado, para los carbones activados convencionales (CAs), la desorción de COVs se realiza comúnmente empleando un flujo de gas caliente, aunque esta técnica puede conducir a la destrucción de las moléculas orgánicas. En cambio, las TCAs poseen la ventaja de ser eléctricamente conductoras, permitiendo su regeneración *in situ* mediante el efecto Joule (Wang y Hu, 2005; Subrenat et al., 2003; Yu et al., 2002).

En este contexto, en el presente trabajo se estudia la factibilidad de emplear TCAs sintetizadas por activación química con ácido fosfórico a partir de una tela de celulosa regenerada, para la adsorción de n-hexano, empleado como modelo de COVs. Las TCAs se obtuvieron utilizando dos temperaturas finales de tratamiento térmico. La capacidad de adsorción de las TCAs

se determinó a partir de las isothermas de adsorción de n-hexano a 298 K, empleando ambos adsorbentes y se aplicaron los modelos de Freundlich y Langmuir a fin de representar los resultados experimentales.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparación de las telas de carbón activado

Se impregnaron retazos de tela de celulosa regenerada (dimensiones 100 x 70 mm), previamente pesados, con una solución de ácido fosfórico de concentración inicial 10 %p/p. La impregnación se realizó en un horno a 60 °C durante toda una noche. Luego, las telas impregnadas se secaron en horno a 100 °C hasta peso constante.

Las muestras impregnadas se trataron térmicamente en un reactor tubular de acero inoxidable de configuración horizontal e inertizado mediante circulación de nitrógeno, empleando un caudal de 100 mL/min. El reactor se calentó externamente empleando un horno eléctrico equipado con un controlador programable de temperatura. Las muestras se colocaron en el centro de la zona de temperatura constante del reactor y se calentaron a 5 °C/min hasta temperaturas finales de 864 °C y 963 °C, y luego se mantuvieron a dicha temperatura final durante 1 h. Para mejorar la resistencia de las TCAs, se incluyó un paso isotérmico en el programa de calentamiento (Pastor et al., 1999). El flujo de nitrógeno se mantuvo durante todo el programa de calentamiento y posterior enfriamiento hasta temperatura ambiente. Las TCAs resultantes se lavaron con agua destilada a 60 °C hasta obtener pH neutro en las aguas de lavado con el fin de remover el agente químico excedente. El producto lavado se secó a 100 °C hasta peso constante. El rendimiento del proceso se calculó como la relación entre la masa del producto final y la masa de precursor seco.

Caracterización textural de las TCAs

La caracterización textural de las TCAs se realizó mediante la determinación de isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K empleando un CE Instruments Sorptomatic 1990. Previamente a la determinación de las isothermas, las muestras se desgasaron en vacío a 150 °C durante 5 horas. Se aplicó el modelo de BET para el cálculo del área superficial específica (S_{BET}) siguiendo el procedimiento convencional. El volumen total de poros (v_t) se estimó a partir del volumen de nitrógeno adsorbido a la máxima presión relativa, cercana a la unidad. Para el cálculo del volumen de microporos (v_0), la energía característica (E_0) y el diámetro medio de poros (L_0), se empleó la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR).

Determinación de las isothermas de adsorción de n-hexano

Se determinaron las isothermas de adsorción de n-hexano a 298 K para ambas TCAs. Los ensayos se realizaron en una microbalanza de vacío CI Electronics con una unidad de control DISBAL, provista de un dispositivo de alimentación de n-hexano en fase vapor. Previamente, el n-hexano empleado en las experiencias fue desgasado por medio de ciclos repetidos de congelamiento-descongelamiento. Las mediciones de las presiones de equilibrio se realizaron con manómetros de capacitancia Edwards Barocel 600. La temperatura de los ensayos se controló entre +/- 0.1 K mediante la circulación de una mezcla de agua-anticongelante. La mezcla se llevó a la temperatura deseada con un termostato LTD Grant y se bombeó a un recipiente que contenía el portamuestras mediante una bomba peristáltica. Las TCAs se desgasaron a 200 °C durante 5 horas previamente a la determinación de las isothermas. La sensibilidad de las mediciones del peso fue de 0.01 mg. El equilibrio de adsorción se alcanzó en 10 minutos. El volumen total de poros se calculó como la cantidad de compuesto orgánico adsorbido a la mayor presión relativa, empleando una densidad calculada mediante ecuaciones recomendadas en la literatura (Reid, 1986). Las propiedades físicas del n-hexano a la temperatura de trabajo se presentan en la Tabla 1.

PM (gmol^{-1})	Densidad (gcm^{-3})	Presión de vapor (bar)
86.18	0.6563	0.201

Tabla 1. Propiedades físicas del n-hexano (298 K).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno (77 K) para las TCAs obtenidas a las dos temperaturas se presentan en la Figura 1. Se representa la cantidad milimolar de N_2 adsorbido en condiciones estándar de presión y temperatura por unidad de masa de muestra (n_{ads}) en función de la presión relativa (p/p_0), donde p es la presión de equilibrio y p_0 , la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de trabajo.

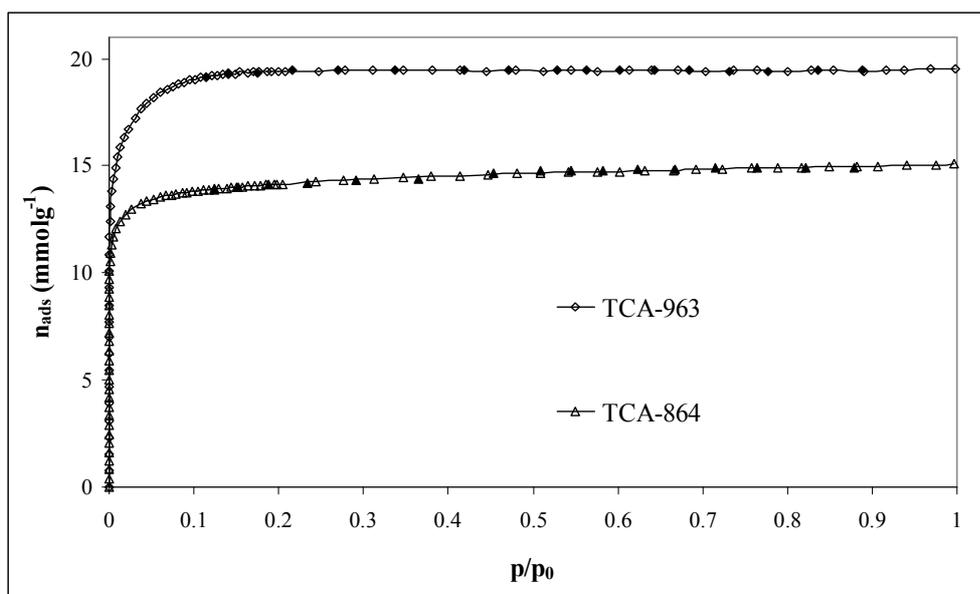


Figura 1: Isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno (77 K) para las TCAs obtenidas empleando una solución de ácido fosfórico 10 %p/p y temperatura final de 963 °C y 864 °C (TCA-963 y TCA-864, respectivamente). La isoterma de adsorción se representa con símbolos blancos y la de desorción con símbolos negros.

Las isotermas presentadas en la Figura 1 muestran un plateau en casi todo el rango de presiones relativas y resultaron reversibles. Son isotermas de Tipo-I según la clasificación IUPAC, características de materiales microporosos. Las TCAs sintetizadas a la temperatura más alta (963 °C) presentan una capacidad de adsorción de nitrógeno superior y una concavidad más pronunciada, indicando un aumento del diámetro medio de microporos. Esta tendencia se debería a que las temperaturas más altas de activación acelerarían las reacciones de deshidratación y depolimerización, y la incorporación del ácido en la estructura del precursor, favoreciendo la creación de nuevos poros y aumentando las dimensiones de los poros pre-existentes (Ramos et al., 2008; 2007; Rodríguez-Reinoso, 2002). Por consiguiente y debido a estas reacciones, el incremento de la temperatura promueve un desarrollo más pronunciado de la estructura porosa, conduciendo a aumentar el volumen de nitrógeno adsorbido por las TCAs a presiones relativas similares. El rendimiento y los parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno, aplicando los modelos de BET, DR y α_s , se presentan en la Tabla 2.

Muestra	R (%)	v_T (cm ³ /g)	S_{BET} (m ² /g)	v_0 (cm ³ /g)	E_0 (kJ/mol)	L_0 (nm)
TCA-963	19.8	0.67	1705	0.64	21.3	1.09
TCA-864	26.9	0.52	1229	0.48	24.2	0.84

Tabla 2: Rendimiento y parámetros texturales obtenidos mediante la aplicación de los modelos de DR y BET a las isotermas de adsorción de N₂ (77K).

Los parámetros informados en la Tabla 2 confirman que las TCAs obtenidas en ambas condiciones experimentales poseen una elevada contribución de microporos al volumen total de poros. El incremento de la temperatura resulta en un aumento en el volumen total de poros (v_T) y en el área superficial específica (S_{BET}) a expensas de la disminución del rendimiento. Asimismo, el valor de radio medio de poros (L_0) también aumenta al incrementar la temperatura final de tratamiento, en concordancia con las observaciones que resultan de la forma de las isotermas de adsorción de nitrógeno.

Las isotermas de adsorción de n-hexano a 298 K para ambas muestras se presentan en la Figura 2. Estas permiten, además de examinar la potencialidad de las TCAs obtenidas para la remoción de COVs, aportar información sobre sus estructuras porosas. En este sentido, como puede apreciarse en la Figura 2, todas las isotermas presentan el plateau característico de muestras microporosas, en concordancia con los datos obtenidos mediante la adsorción de nitrógeno (Figura 1). Además, para las TCAs obtenidas a la temperatura final de tratamiento más alta (TCA-963), en la zona de bajas presiones relativas, la concavidad es más pronunciada, indicando la presencia de poros más anchos, debido al mayor grado de activación. Por otro lado, las isotermas resultaron reversibles, indicando la factibilidad de regenerar los adsorbentes mediante la aplicación de vacío. Asimismo, los resultados de la Figura 2 indican que las TCAs obtenidas a la mayor temperatura son más efectivas en la remoción de n-hexano.

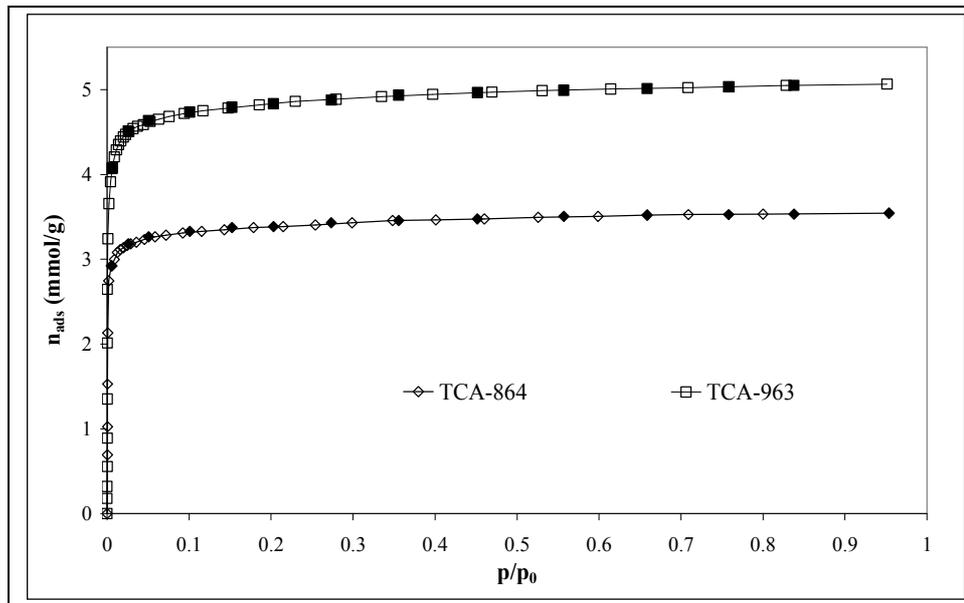


Figura 2: Isothermas de adsorción/desorción de *n*-hexano obtenidas a 298 K para ambas muestras. Los símbolos vacíos se emplean para la adsorción y los símbolos llenos para la desorción.

A fin de describir las isothermas de adsorción de *n*-hexano obtenidas experimentalmente, se aplicaron los modelos de Langmuir y de Freundlich. El modelo de Langmuir que considera adsorción en monocapa en materiales homogéneos, despreciando las interacciones entre moléculas adsorbidas, está representado por la siguiente expresión (Yu et al., 2002):

$$q = X_{ml} \frac{K_L p}{1 + K_L p} \quad (1)$$

donde q es la cantidad de compuesto adsorbida (mmol/g), p , la presión de equilibrio (mbar), X_{ml} , la capacidad de adsorción de la monocapa (mmol/g) y K_L , una constante relacionada con la energía de adsorción. La ecuación del modelo de Freundlich, que considera la adsorción de gases sobre superficies heterogéneas, está dada por (Yu et al., 2002):

$$q = K_F p^n \quad (2)$$

donde K_F es una constante empírica que indica la capacidad relativa de adsorción (mmol/g) y n , un parámetro característico, relacionado con la intensidad de la adsorción (Singh et al., 2002). En las Figuras 3 y 4 se muestran los ajustes de las isothermas de adsorción de *n*-hexano empleando los modelos de Langmuir y Freundlich. Los parámetros característicos de estos modelos, estimados mediante análisis de regresión no lineal, se presentan en la Tabla 3.

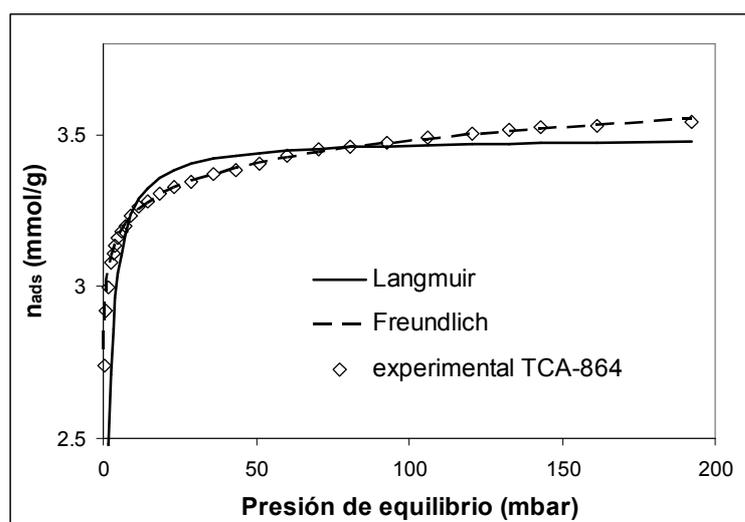


Figura 3: Comparación de las isothermas de adsorción de *n*-hexano (298 K) obtenidas experimentalmente y las predicciones de los modelos de Langmuir y Freundlich, para TCA-864.

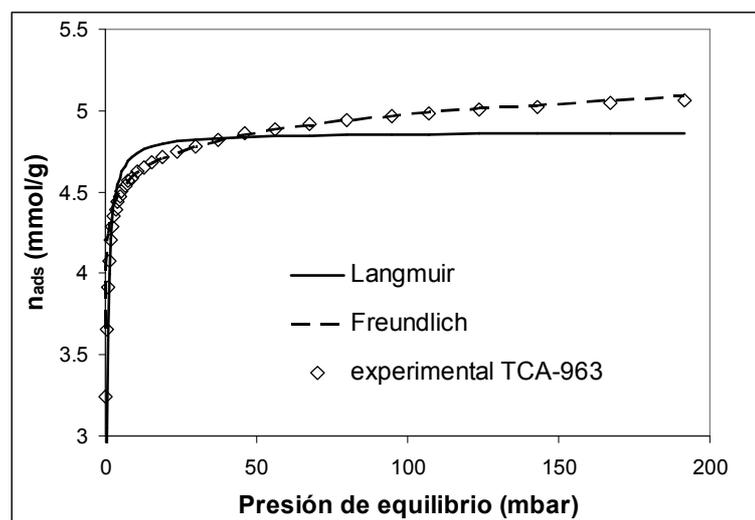


Figura 4: Comparación de las isotermas de adsorción de *n*-hexano (298 K) obtenidas experimentalmente y las predicciones de los modelos de Langmuir y Freundlich, para TCA-963.

Muestra	Langmuir	Freundlich
TCA-864	X_{mL} (mmo/g)	K_F (mmo/g)
	K_L	n
	R^2	R^2
TCA-963	X_{mL} (mmo/g)	K_F (mmo/g)
	K_L	n
	R^2	R^2

Tabla 3: Parámetros característicos de los modelos de Langmuir y Freundlich estimados para las isotermas de adsorción de *n*-hexano empleando las TCAs desarrolladas.

Como puede apreciarse en la Figuras 3 y 4, el modelo de Freundlich permite describir satisfactoriamente la adsorción de *n*-hexano para las dos TCAs empleadas en todo el rango de presiones de equilibrio. En cambio, el modelo de Langmuir sólo representa adecuadamente la relación entre la cantidad de *n*-hexano adsorbida y la presión de equilibrio para la parte inicial de la isoterma, debido a que a bajas presiones de equilibrio el cubrimiento superficial es bajo y la interacción entre moléculas adsorbidas resulta despreciable (Yu et al., 2002). Estas observaciones también se ven reflejadas en los valores de R^2 (Tabla 3) correspondientes a los dos modelos, resultando superior para el modelo de Freundlich. No obstante, los parámetros relacionados con la capacidad de adsorción para ambos modelos, informados en la Tabla 3 (X_{mL} y K_F), son más altos en el caso de la TCA-963, indicando que este material poroso es más eficiente en la remoción de *n*-hexano en fase vapor.

CONCLUSIONES

Las TCAs sintetizadas en el presente trabajo por activación química con ácido fosfórico a partir de tela de celulosa regenerada, resultaron efectivas para la remoción de *n*-hexano en fase vapor, como compuesto modelo de COVs. Ambos adsorbentes presentaron una estructura porosa muy desarrollada, con valores elevados de área superficial específica y volumen total de poros, calculados a partir de las respectivas isotermas de adsorción de nitrógeno. Asimismo, ambas TCAs se caracterizaron por ser esencialmente microporosas. Las TCAs desarrolladas a la mayor temperatura final de tratamiento térmico resultaron más efectivas para la adsorción de *n*-hexano. El modelo de Freundlich permitió representar satisfactoriamente las isotermas de adsorción de este compuesto, determinadas a 298 K, para las TCAs desarrolladas.

REFERENCIAS

- Carrott P.J.M., Nabais J.M.V., Ribeiro Carrott M.M.L., Pajares. J.A. (2001). Preparation of activated carbon fibres from acrylic textile fibres. *Carbon* 39, 1543-1555.
- Fuertes A.B., Marbán G., Nevskaja D.M. (2003). Adsorption of volatile organic compounds by means of activated carbon fibre-based monoliths. *Carbon*, 41, 87-96.
- McDermott C., Allshire A., van Pelt F.N.A.M., Heffron J.J.A. (2007). Sub-chronic toxicity of low concentrations of industrial volatile organic pollutants in vitro. *Toxicology and Appl Pharm.* 219(1), 85-94.
- Pastor A.C., Rodríguez-Reinoso F., Marsh H., Martínez M.A., (1999). Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part I. Carbonization procedures. *Carbon* 37, 1275-1283.
- Ramos M.E., González J.D., Bonelli P.R., Cukierman A.L. (2007). Effect of process conditions on physicochemical and electrical characteristics of denim-based activated carbon cloths. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 1167-1173.
- Ramos M.E., Bonelli P.R., Cukierman A.L. (2008). Physico-chemical and electrical properties of activated carbon cloths. Effect of inherent nature of the fabric precursor. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 324, 86-92.
- Reid R. C., Prausnitz J. M., Poling, B. E. (1986). *The properties of gases and liquids*, McGraw-Hill, New York.

- Rodríguez-Reinoso F. (2002). Production and applications of activated carbons in: Schüth F., Sing K. S. W., Weitkamp J., (Eds.), Wiley VCH, Weinheim, 1766-1827.
- Singh K.P., Mohan D., Tandon G.S., Gupta G.S.D. (2002). Vapor-phase adsorption of hexane and benzene on activated carbon fabric cloth: equilibria and rate studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 2480-2486.
- Spencer P.S., Kim M.S., Sabri M.I. (2002). Aromatic as well as aliphatic hydrocarbon solvent axonopathy. *Int. J. Hygiene and Environmental Health*, 205(1-2), 131-136.
- Subrenat A., Bellettre J., Le Cloirec, P. (2003). 3-D numerical simulations of flows in a cylindrical pleated filter packed with activated carbon cloth. *Chem. Eng. Science* 58, 4965-4973.
- Wang C., Hu C. (2005). Electrochemical catalytic modification of activated carbon fabrics by ruthenium chloride for supercapacitors. *Carbon* 43(9), 1926.
- Yu F.D., Luo L.A., Grevillot G. (2002). Adsorption isotherms of VOCs onto an activated carbon monolith: experimental measurement and correlation with different models. *J. Chem. Eng. Data*, 47, 467-473.

ABSTRACT: Activated carbon cloths (ACCs) obtained by phosphoric acid activation from a regenerated cellulose precursor at two different final treatment temperatures were employed in order to evaluate their potentiality in air pollutants removal. The textural characteristics of these ACCs were determined from nitrogen adsorption data (77K). To examine their effectiveness for the adsorption of volatile organic compounds, the removal of n-hexane vapor, as a model compound, was explored at 298 K and equilibrium conditions. The developed ACCs were essentially microporous and showed surface area values of 1229 and 1705 m²/g and total pore volume of 0.48 and 0.64 cm³/g. The ACCs synthesized at the higher final treatment temperature, possessing better textural properties, presented a higher capacity for the adsorption of n-hexane. The Freundlich model enabled a successful description of the adsorption isotherms of this compound, experimentally determined for both ACCs.

Keywords: activated carbon cloths, gaseous pollutants, VOCs removal.