

OBTENCIÓN DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE UN CARBONIZADO DE CASCARÓN COCO.

O.M. Chumpitaz R¹, R.L.Soto M.²

RESUMEN:

En el laboratorio de adsorción y sólidos porosos del Centro Nacional de Investigaciones Científicas (CNIC)³ se han obtenido carbones activados a partir de diferentes materias primas nacionales para su utilización en la protección del medio ambiente, sobre todo en la adsorción de gases contaminantes de la atmósfera. En el presente trabajo se exponen resultados preliminares sobre la obtención de carbones activados a partir de carbonizados de cascarón de coco en un horno tubular horizontal con nitrógeno como gas inerte, tanto seco como mezclado con vapor de agua y temperaturas de activación de 773, 873, 973, 1073 K. Para la evaluación de las características adsorbentes se aplicó la Teoría del Llenado Volumétrico de Microporos de Dubinin a la adsorción de diferentes vapores como el NH₃ y el CO₂. Se determinan los volúmenes de microporos y las energías características de la adsorción y se comparan los productos para determinar las mejores condiciones de obtención de estos carbones activados.

Palabras claves: carbón activado, cascarón de coco, gasificación con nitrógeno.

ABSTRACT:

In adsorption and porous solids laboratory of the National Center of Scientific Research Centre (CNIC) have been obtained activated carbon from different national raw materials for their use in the protection of the environment, mainly in the adsorption of polluting gases of the atmosphere. In the present work preliminary results on the obtaining of coal activated starting from charred of coconut shell in a horizontal tubular oven with dry nitrogen as well as mixed with vapour of water as inert gas and activation temperatures of 773, 873, 973, 1073 K, are exposed. For the evaluation of the adsorbing features the Dubinin Theory of the micropore volume was applied to the adsorption of different vapors like the NH₃ and the CO₂. The micropores volumes and the characteristic energy of the adsorption are determined and the products are compared to determine the best conditions in obtaining the activated carbons.

Keywords: Activated carbon, coconut shell, nitrogen activation.

1 Departamento de Química Orgánica. FQIQI. UNMSM, olgamelita50@yahoo.com

2 Departamento Académico de Física Nuclear, Atómica y Molecular. DAFNAM.UNMSM, lsoto1953@yahoo.com

3 Centro Nacional de Investigaciones Científicas, CNIC, Ciudad de la Habana, Cuba.

I. INTRODUCCION

Los carbones activados pueden ser obtenidos con diversas propiedades físicas que determinan su importancia y aplicación tanto en el uso industrial como de laboratorio, entre ellas, su extensa área superficial activa, gran capacidad de adsorción y alto grado de porosidad, por lo que son numerosos los estudios de este material y dichas propiedades, como se reporta en la literatura ^[1-3-12].

Es de destacar que debido a las múltiples aplicaciones que poseen los carbones activados, entre ellas:

- La contribución al mejoramiento en la obtención de aguas cloradas para el consumo humano mediante la eliminación de los sub-productos del cloro presentes en las mismas, se infiere la importancia que de estos trabajos se derivan, no sólo en el orden puramente químico sino en investigaciones dirigidas a favorecer la calidad del medio ambiente.

Entre otros ejemplos se tiene:

- Estudio de la adsorción del Bromuro de Metilo en Fresno-California, mediante la utilización de cascarón de coco como adsorbente de este compuesto químico que escapa al aire producto de la fumigación de los campos agrícolas y otros lugares. Téngase en cuenta que el Bromuro de Metilo afecta la capa de ozono que protege la tierra ^[4].
- Estudio realizado en el análisis de muestras de agua de pozo cloradas de áreas urbano-marginales de Iquitos, zona amazónica del Perú, que utiliza el carbón activado preparado a partir de cascarón de coco ^[5].

La creciente preocupación por la conservación del medio ambiente, sobre todo en lo que respecta a la purificación del agua y del aire que nos rodea, ha convertido a la industria del carbón activado en un negocio en ascenso. Por ello, algunos mercados tradicionales del negocio del carbón activado como el de la industria farmacéutica, el de la industria química (decoloración) y otros, han sido relativamente relegados, no siendo así en lo concerniente al tratamiento del agua, del aire y el de la purificación de gases;

esta es la razón por la que el consumo de carbón activado a escala mundial ha tenido un considerable aumento con una tasa de crecimiento anual promedio de un 5 % mayor en los EE.UU. y en más baja proporción en Europa Occidental y Japón.

Los principales proveedores de carbón activado en el mundo son: La industria NORIT NV de los países bajos, (mayor proveedor a escala mundial), CALGON S.A., (mayor proveedor de los EE.UU.), NORIT; CECA; CHEMVIRON, los proveedores más grandes de Europa y las industrias TAKEDA, KURAKAY y Cía, las mayores de Japón.

Los requisitos cada vez más severos para la conservación del medio ambiente y la necesidad de incorporar estos carbones activados en los tratamientos de purificación del agua y en los sistemas de purificación del aire, hacen que las perspectivas de desarrollo de la industria del carbón activado sigan en aumento creciente.

El tratamiento de las aguas residuales mediante procedimientos de descontaminación que emplean carbones activados presenta tanto beneficios como limitaciones. Sin embargo sigue constituyendo una de las mejores vías para lograr este fin. Entre los principales beneficios del uso de estos procedimientos se reportan:

TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES.

- Muy efectivo para eliminar compuestos no polares del agua.
- Eliminación de pesticidas.
- El sistema puede ser diseñado de tal manera que puede convertirse en portátil.

TRATAMIENTO DE LÍQUIDOS.

- Decoloración de aguas industriales.
- Tratamiento de las aguas potables, eliminación de cuerpos extraños, olores, cloro, sustancias orgánicas.
- Purificación de plantas embotelladoras de agua.

- Separación de aceites y grasas.
- Eliminación de mercurio de los efluentes de las industrias de álcalis.
- Recuperación de oro.
- Refinamiento de petróleo.

TRATAMIENTO DE FLUJOS DE GASEOSOS.

- Eliminación de olor.
- Eliminación de dioxinas.
- Eliminación de sustancias carcinógenas.
- Eliminación de compuestos orgánicos, por ejemplo, en la aplicación del relleno en forma de capa delgada de las máscaras de seguridad anti-gas que contienen carbones activados.
- Eliminación de mercurio a bajas concentraciones.
- Tratamiento de los vapores de la incineración.

APLICACIONES EN LA INDUSTRIA.

- Industria del alimento. Refinamiento del azúcar.
- Industria de licores. Elimina alcoholes pesados, aldehídos y mejora el gusto de bebidas tales como el ron.
- Industria química. Uso de los tamices moleculares, (carbón activado), en los procesos químicos industriales.
- Industria farmacéutica.
- Industria textil. etc.

La efectividad del carbón como adsorbente, en procesos tales como purificación, filtración, desodorización, decoloración y separación, etc., está relacionada con el alto grado de porosidad, una extensa área superficial, un alto grado de superficie activa y un tamaño de poro favorable que se logra alcanzar con el tratamiento de activación ya sea químico a físico.

El carbono activado no sólo se usa como adsorbente sino también como catalizador

y como portador de catalizadores para muchos procesos tanto en estado líquido como gaseoso, debido a su extensa área de superficie activa con varios grupos funcionales que actúan como sitios catalizadores para una amplia variedad de reacciones.

Más de 150 tipos diferentes de carbones activados están disponibles actualmente en el mercado, los cuales se utilizan para diferentes aplicaciones, con la condición de que el carbón activado que se emplee sea realmente el óptimo a los efectos de la eficiencia para un proceso determinado, adsorción, catálisis, etc. [6]

II. SECCIÓN EXPERIMENTAL

Los carbones estudiados se obtienen a partir de un carbonizado por pirólisis de cascarón de coco mediante un horno tipo brasileño^{11,12}, convencional, que se emplea en la fabricación de este material, ubicada en la ciudad de Baracoa, región oriental de Cuba.

Del material de partida, convenientemente molido se selecciona la fracción 0,8-1,2 mm para realizar los experimentos. Las activaciones se llevan a cabo colocando 10 g de carbonizado en el porta muestras ubicado en la región isotérmica de un horno tubular horizontal, cuya velocidad de calentamiento es de no menos de 10 K/min hasta llegar a la temperatura final de activación (Tabla No1) donde permanece durante una hora. Después de ese tiempo se deja enfriar el horno hasta temperatura ambiente. A lo largo de todo el tiempo de activación se mantiene un flujo de nitrógeno seco a no menos de 30l/min. Una vez enfriadas las muestras se pesan y guardan en frascos cerrados las cuales se rotulan como CCNS seguido por la temperatura de carbonización expresada en kelvin (773, 873, 973 y 1173 K). El cálculo del rendimiento se realiza según la expresión:

$$\% R = \left[\frac{m_i - m_f}{m_i} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

donde: m_i es la masa inicial de la muestra carbonizada, m_f su masa final después del proceso de activación y R el rendimiento, expresado en porcentos.

Para evaluar las características adsorbentes se obtienen las isotermas de adsorción de NH3 y CO2 a 273 K en sistemas de adsorción volumétricos de vidrio pyrex contruirdos al efecto, para lo cual se utiliza 2 g de muestra. (Fig. 1).

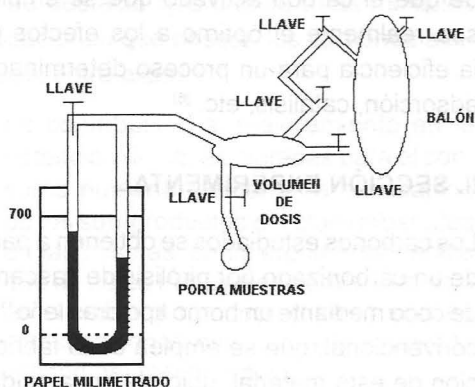


Fig. 1 Sistema volumétrico de adsorción de gases.

A las isotermas experimentales se les aplica la teoría del llenado volumétrico de microporos (t II v m) o modelo de Dubinin que tiene carácter termodinámico y cuya ecuación fundamental es:

$$V = V_0 e^{(-k \varphi_0)^2} \quad (2)$$

donde: V_0 es el volumen total de los microporos, φ_0 es el potencial de adsorción y K es una constante que caracteriza la distribución gaussiana de tamaños de poro.

Luego de algunas deducciones y sustituciones Dubinin y col. llegan a una ecuación que se expresa de forma práctica para las mediciones experimentales de la manera siguiente:

$$n = N_m e^{-\left(\frac{A}{\beta E_0}\right)^2} \quad (3)$$

donde: $A = RT \ln\left(\frac{P_v}{P_e}\right)$,

representa la variación de la Energía Libre de Gibbs, tomada con signo menos, (estado

de referencia del líquido que se encuentra a la temperatura T en equilibrio con su vapor saturado); n , es el número de moles adsorbidos, N_m , es el número máximo de moles adsorbidos, β , el coeficiente de afinidad y E_0 , es la energía característica de adsorción del vapor o gas utilizado.

Aplicando logaritmos en (3), se obtiene:

$$\ln n = \ln N_m - \left(\frac{RT}{\beta E_0}\right)^2 \left(\ln\left(\frac{P_v}{P_e}\right)\right)^2 \quad (4)$$

De esta forma, una representación gráfica de será una línea recta, cuya intersección con el eje de ordenadas dará el valor de la adsorción máxima (N_m) y a partir de la pendiente de la recta se puede calcular la energía característica (E_0).

Clasificación de las muestras

La Tabla No. 1 recoge la clasificación de las muestras analizadas a temperaturas de 773, 873, 973 y 1173 K, sometidas a flujo constante de N_2 seco de no más de 10 ml/6s que se emplea como gas inerte, así como su porciento de rendimiento.

Tabla No. 1. Clasificación de las muestras analizadas.

MUESTRAS	CCNS 773 K	CCNS 873 K	CCNS 973 K	CCNS 1173 K
Masa inicial (g)	10,280	10,001	10,355	10,558
Masa final (g)	8,915	8,617	8,463	8,373
% Rendimiento	86,73	86,20	81,73	79,30

CCNS: Cascarán de Coco activado con flujo de Nitrógeno Seco.

III. RESULTADOS.

Como puede verse de la Tabla No 1, el porciento de rendimiento decrece monótonamente con el incremento de la temperatura y lo hace más notoriamente para valores de esta magnitud por encima de los 913 K (640 °C) [7].

Este comportamiento se explica por el hecho de que el flujo continuo de N_2 bajo el cual se realiza el proceso de activación, además de propender la limpieza de las muestras, facilita la oxidación de los grupos carbonáceos superficiales presentes en las mismas.

Activación con NH_3 a 273 K, desgasificada a 298 K

La activación de las muestras de cascarón de coco se realizó en un equipo volumétrico de adsorción física de gases (Fig. 1). Este proceso supone una desgasificación previa de las muestras la cual se verifica a temperatura ambiente y en condiciones de vacío (10^{-2} torr) durante 12 horas.

Se realiza el procedimiento convencional para la obtención de las isothermas experimentales, (Fig. 2) y se efectúa la reducción de los datos mediante el modelo de DUBININ-RADUSCHKEVICH, (ecs. 3 y 4), Fig. 4, obteniéndose los resultados que aparecen en la Tabla No. 2.

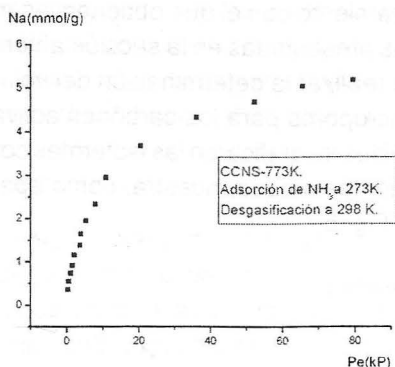


Fig. 2 Isotherma de adsorción de NH_3 a 273 K desgasificada a 298 K en la muestra CCNS-773 K.

De la Fig. 2 se observa una tendencia a la concavidad hacia el eje de las presiones, de lo que puede inferirse una isoterma Tipo I, característica de los carbones activados microporosos [8-9].

Al realizar este estudio para las cuatro muestras obtenidas a diferentes temperaturas de activación, como se muestra en la Fig. 3, se observa que la adsorción máxima disminuye para temperaturas por encima de los 973 K.

El comportamiento anterior sugiere que a temperaturas entre 873 y 937 K se favorece el llenado de los microporos formados.

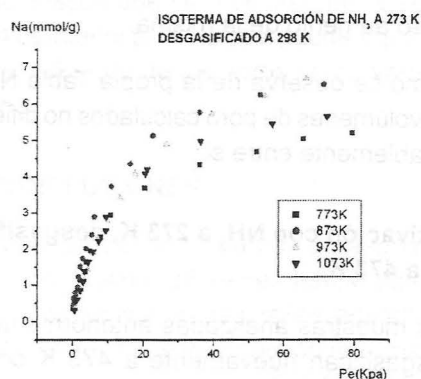


Fig. 3 Isotherma de adsorción de NH_3 a 273 K desgasificada a 298 K en las cuatro muestras obtenidas.

Tabla No. 2 Adsorciones máximas A_{max} (mmol/g), volúmenes de microporos V_p (cm^3/g) y energías características E_c (J/mol) obtenidas a partir de la adsorción de NH_3 desgasificadas a T ambiente y activadas 273 K.

$CA\Phi N_2$	E_a (kJ/mol)	A_{max} (mmol/g)	V_p (cm^3/g)
SECO			
773 K	9832,9	5,78	0,16
873 K	9697,3	7,57	0,20
973 K	7982,0	8,88	0,24
1073 K	8474	7,43	0,20

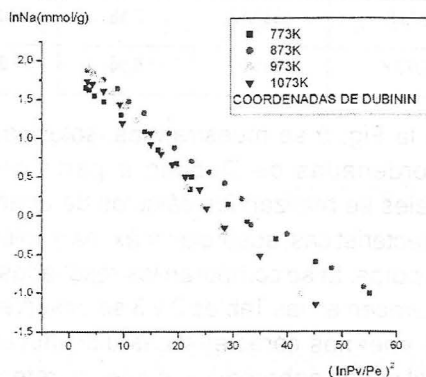


Fig. 4 Isotherma de adsorción de NH_3 a 273 K desgasificada a 298 K en coordenadas de Dubinin.

A partir de la pendiente y el intercepto de las curvas que aparecen en la Fig. 4 se obtienen los valores correspondientes a la energía característica y la adsorción máxima. La disminución de la primera de estas magnitudes a

medida que aumenta la temperatura evidencia que la interacción adsorbato-adsorbente es un proceso favorecido, no siendo así a la temperatura de 1073 K donde se observa un ligero aumento de la misma.

Como se observa de la propia Tabla No. 2 los volúmenes de poro calculados no difieren notablemente entre sí.

Activación con NH₃ a 273 K, desgasificada a 473 K

Las muestras analizadas anteriormente se desgasifican nuevamente a 473 K con el propósito de liberar los poros de cualquier molécula de NH₃ remanente y analizar la capacidad de re-adsorción de los carbones activados obtenidos. Los resultados se muestran en la Tabla No. 3.

Tabla No. 3 Adsorciones máximas Amax (mmol/g), volúmenes de microporos Vp (cm³/g) y energías características Ec (J/mol) obtenidas a partir de la adsorción de NH₃ desgasificadas a 473 K y activadas 273 K.

CAΦN ₂ SECO	E _a (kJ/mol)	Amax (mmol/g)	Vp (cm ³ /g)
773 K	8907,21	6,35	0,17
873 K	9041,31	7,39	0,196
973 K	8639,12	7,48	0,20
1073 K	7698,90	6,06	0,16

En la Fig. 5 se muestran las isothermas en coordenadas de Dubinin a partir de las cuales se realizan los cálculos de energías características, adsorción máxima y volumen de poros. Si se comparan los resultados que aparecen en las Tablas 2 y 3 se observa que las energías características disminuyen, lo cual puede deberse a que quedan retenidas las moléculas de NH₃ en los sitios ácidos aun después de la desgasificación a 473 K. Esto no se constata para la muestra CCNS-973K para la cual la energía característica aumenta, lo cual podría estar relacionado con que en esta muestra se haya producido menor retención del gas.

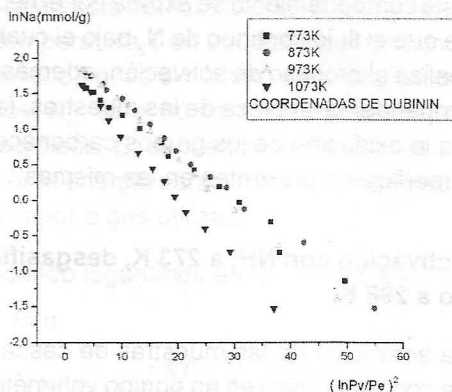


Fig. 5 Isotherma de adsorción de NH₃ a 273 K desgasificada a 473 K en las cuatro muestras obtenidas en coordenadas de Dubinin.

De la propia comparación de las Tablas 2 y 3 se aprecia que los volúmenes de poro calculados no difieren notablemente entre sí.

Activación con CO₂ a 273 K, desgasificada a 473 K

El estudio de la adsorción de CO₂ a 273 K por el método de Dubinin-Radushkevich se realiza con el mismo procedimiento y equipamiento con el que obtienen las mediciones presentadas en la sección anterior. A fin de realizar la determinación del volumen de microporos para los carbones activados obtenidos se graficaron las isothermas correspondientes a cada muestra, como aparece en la Fig. 6

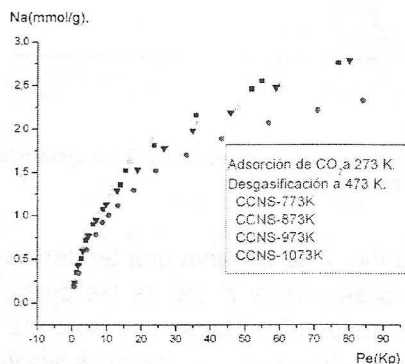


Fig. 6 Isotherma de adsorción de CO₂ a 273 K desgasificada a 473 K en las cuatro muestras obtenidas.

Mediante el procedimiento también descrito en la sección anterior y utilizando las ecs. 3 y 4, previa realización de los ajustes lineales

pertinentes se obtienen para cada isoterma, en el rango de linealidad ($10^{-3} - 10^{-2}$) de la variable P_v/P_e , el comportamiento gráfico mostrado en la Fig. 7. La Tabla No. 4 muestra los resultados para la adsorción de CO_2 a 273 K desgasificadas a 473 K.

Tabla No. 4 Adsorciones máximas, volúmenes de microporos y energías características E_c obtenidas a partir de la adsorción de CO_2 desgasificadas a 473 K y activadas 273 K.

$CA\Phi N_2$	E_a	Amax	Vp
SECO			
773 K	10893,53	4,38	0,29
873 K	10931,40	5,12	0,34
973 K	10961,00	5,24	0,35
1073 K	11046,00	5,05	0,33
Carbón primario (Sin flujo de N_2)	13087,00	0,76	0,036

En la Tabla antes mencionada se observa que la adsorción máxima aumenta con la temperatura, pero a 1073 K se produce una ligera disminución de esta magnitud. Lo anterior puede estar determinado por la pérdida de micro porosidad durante la activación a altas temperaturas.

Los valores correspondientes a los volúmenes de poro con respecto a los resultados obtenidos para la adsorción de NH_3 son sensiblemente mayores debido a la mayor facilidad del CO_2 para llenar los volúmenes del microporo.

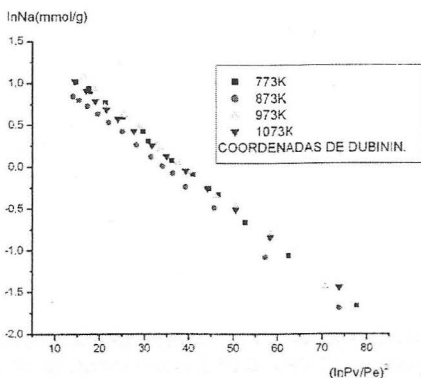


Fig. 7 Isooterma de adsorción de CO_2 a 273 K desgasificada a 473 K en coordenadas de Dubinin.

La variabilidad de los valores de la energía característica que se muestran en la Tabla No. 4 es inferior al 1% lo cual puede significar que el diámetro de los poros no ha variado mucho.

IV. CONCLUSIONES

Se obtienen masas de carbón activado con flujo de N_2 seco a diferentes temperaturas. Se comparan sus capacidades adsorptivas concluyéndose que la adsorción máxima se consigue con la activación a 973 K utilizando NH_3 como adsorbato a 273 K. Las isotermas correspondientes a todas las muestras son de tipo I, típicas de sólidos microporosos. Los volúmenes de poro que se obtienen en presencia de CO_2 como adsorbato a 273 K son mayores que los obtenidos en iguales condiciones pero utilizando NH_3 . En todos los casos se utilizó el modelo de Dubinin-Radushkevich para la reducción de los datos experimentales.

V. RECONOCIMIENTOS

Se agradece al Instituto de Materiales y Reactivos de la Universidad de la Habana, Cuba por las facilidades para la realización de la parte experimental.

VI. REFERENCIAS

[1] Hu Z., Vansan. E. F. Microporos Matter.3 (1995) 303.
 [2] Hu, Z., Vansan, E. F. Carbon 33 (1995) 561.
 [3] Rouquerol, G. Microcalorimetría para polvos y materiales porosos. Conferencia No. 4 ISIDCA. Ciudad de La Habana. 1999.
 [4] Desinfection By Products. Drinking Water Help Homepage
 (Index and FAQ). Bill Ottoway 75352.1760@compuserve.com Disclaimer References Drinking Water Links.

- [5] Sánchez Gómez, Ulises, Iquitos, sn.(1989) 62.
- [6] Boppart S. y otros, Chemical processing, September 1996 Atlanta, U.S.A.NORIT Ameritas Inc. Atlanta, GA.CIRCLE 403.
- [7] Cad, N., Darmstadt, H., Soutrick, F., Yang, F., Roy, C. Steam activation of barkstock charcoal obtained by vacuum pyrolysis. A TG studied. 1996. croy@gch.ulaval.ca.
- [8] Martin Martinez, J. M. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Universidad de Alicante. España. 1986.
- [9] Gregg, S. and Sing, K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press. New York. (1982). estudio por lote
- [10] Grey C. Castellar Ortega, Antonio García G. Prospectiva ISSN- 2216-1368, Vol. 9, Nº. 1, 2011, págs. 59-58
- [11] FAO Forestry Paper ISSN-1014-2886. X5328. 1983. Versión 41. 1983
- [12] Morales Contreras. Manual de Construcción y Manejo de hornos de ladrillo. CONAFOR. Centro de Formación Forestal, Jalisco. 2011
- [12]Marlon Bastidas, Lina M.Buelvas. Producción de carbón activado a partir de precursores carbonosos Cesar.Colombia. Inf Tecnol. V.21 n.3 La Serena 2010.

Carbón primario	Carbón secundario	Carbón terciario	Carbón cuaternario
0.04	0.12	0.24	0.48
0.08	0.24	0.48	0.96
0.16	0.48	0.96	1.92
0.32	0.96	1.92	3.84