

CARACTERIZACION TEXTURAL DE CARBONES ACTIVADOS DESARROLLADOS A PARTIR DE UNA MADERA TROPICAL : INFLUENCIA DE LAS CONDICIONES DE ACTIVACION

B.F. Medina Alvarez*, P. R. Bonelli

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.
Ciudad Universitaria, 1428, Buenos Aires, Argentina.

Teléfono: (+54-1) 4576 3383 - Fax: (+54-1) 4576 3366 - e-mail: pablo@di.fcen.uba.ar

*Centro de Tecnologías Ambientales (CETA), Facultad de Ingeniería Mecánica Universidad Central de las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba. Teléfono: (+53) 42 281194 - Fax (+53) 42281608 - email: bfmedina@fim.uclv.edu.cu

RESUMEN

Se estudia la influencia de la temperatura (600-800°C) y del tiempo de activación (60-120min) sobre las características texturales de los carbones activados resultantes de la activación con vapor de agua de muestras de aserrín de Aroma, previamente carbonizadas en condiciones preestablecidas. La caracterización textural de los carbones activados se lleva a cabo a partir de la determinación de las isotermas de adsorción de N₂ a (-196°C). La temperatura de activación tiene una incidencia preponderante sobre el desarrollo de la porosidad evidenciada en incrementos significativos del área superficial específica y del volumen total de poros. Los carbones activados obtenidos a 800°C, y tiempos de activación de 90-120min presentan valores máximos de área, comprendidos entre 700 y 800m²/g y de volumen total de poros (0.5cm³/g) con rendimientos del 40-48%. Todos los carbones son predominantemente microporosos, aunque las temperaturas superiores y los tiempos de activación más prolongados favorecen el desarrollo de poros de mayor tamaño.

Palabras clave: carbón activado, activación física, madera, microporos, área específica.

INTRODUCCION

Los carbones activados son adsorbentes muy utilizados para la remoción de contaminantes presentes en efluentes líquidos y gaseosos. Las redes de poros altamente desarrolladas que conforman los carbones activados les confieren a estos materiales una elevada capacidad adsorptiva. El desarrollo de las mismas es complejo, pues depende del tipo de precursor utilizado, del proceso de activación y de las condiciones de operación (Kyotani, 2000). El incremento en el consumo de carbones activados, asociado a los crecientes problemas de contaminación del medio ambiente ha conducido a la búsqueda de materias primas alternativas, de disponibilidad segura y bajo costo, para asegurar su producción. En particular algunas especies de maderas de rápido crecimiento han demostrado constituir precursores adecuados con este fin (Tancredi y col., 1996; Bahrton y col. 1998).

El Aroma *Acacia farnesiana* es un arbusto espinoso, de rápido crecimiento y fácil propagación. Su tronco alcanza diámetros superiores a los 10 cm y su madera es semi-dura. En Cuba existen importantes extensiones de tierras agrícolas y de ganadería invadidas por este arbusto que constituye una plaga. Su eliminación se realiza mediante corte mecánico del arbusto y la quema intensiva de los desechos impacta negativamente sobre el medio ambiente. Resulta en consecuencia de interés examinar la factibilidad de transformar la madera de esta especie en productos de utilidad.

En el presente trabajo se obtienen y se determinan las características texturales de carbones activados a partir de madera de Aroma como precursor, mediante el proceso de activación térmica o física de dos etapas utilizando vapor de agua como agente activante y distintas condiciones de operación. Se analizan la influencia de la temperatura y del tiempo de activación sobre el desarrollo de la matrices porosas, de los carbones activados resultantes, cuyas características determinan su capacidad de adsorción y potencialidad de aplicación.

PARTE EXPERIMENTAL

Los carbones activados se prepararon empleando, como precursor, aserrín de Aroma previamente carbonizado en atmósfera de nitrógeno. La descripción detallada de esta etapa se ha informado en trabajos previos.(Medina Alvarez, 2002). La activación de las muestras carbonizadas se realizó en un reactor de lecho fijo de 30 cm de longitud y 3 cm de diámetro, calefaccionado por un horno eléctrico y provisto con un sistema de programación y control de temperatura. Se

utilizó vapor de agua, generado *in situ*, como agente activante. Las experiencias se llevaron a cabo a distintas temperaturas, 600, 700 y 800 °C empleando una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Una vez alcanzada la temperatura deseada, esta se mantenía constante durante 60, 90 y 120 min. Con el fin asegurar que la resistencia en película externa sea despreciable se empleó un alto caudal de vapor de agua (3 l/min).

La caracterización textural de los carbones activados obtenidos en las distintas condiciones se realizó a partir de la determinación de isothermas de adsorción de N₂ a 77K en un sortómetro Micromeritics Gemini 2360, utilizando las muestras previamente desgasadas. El área superficial específica (S) de los carbones activados se determinó aplicando el procedimiento convencional de Brunauer Emmet y Teller (BET). El volumen total de poros (V_{tp}) se calculó a partir del volumen adsorbido a la máxima presión relativa alcanzada por la isoterma de adsorción (P/P₀ = 0.99). La determinación del volumen de microporos se realizó aplicando la ecuación de Dubinin - Radushkevich (Gregg y Sing, 1982):

$$\log V = \log V_{mic} - D * [\log (P/P_0)]^2$$

donde D, es un parámetro relacionado con la distribución de microporos, V_{mic}, el volumen de microporos, P/P₀ la presión relativa.

RESULTADOS Y DISCUSION

En las Figuras 1 a 3 se presentan las isothermas de adsorción de N₂ determinadas para los carbones activados obtenidos, en las distintas condiciones de activación. En las mismas, se representa el volumen de N₂ adsorbido (V_{dads}), en condiciones normales de temperatura y presión, por unidad de masa de sólido.

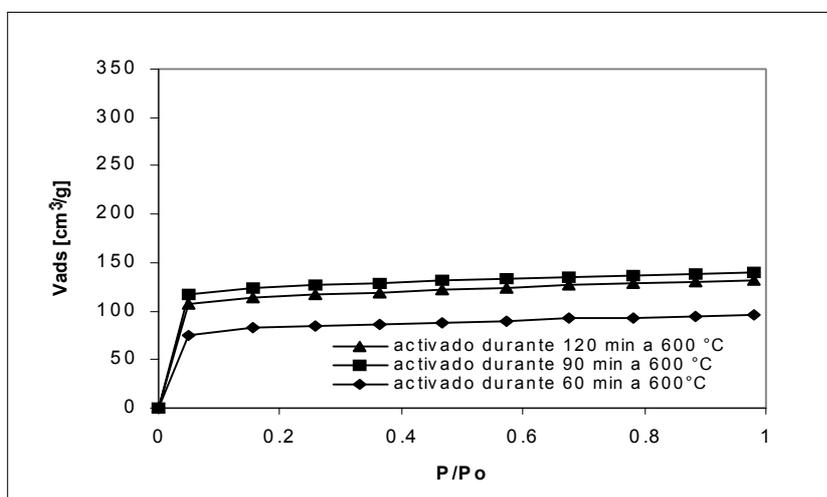


Figura 1. Isothermas de adsorción de N₂ a (-196°C) de los carbones activados preparados a partir de madera de Aroma a 600°C y distintos tiempos de activación.

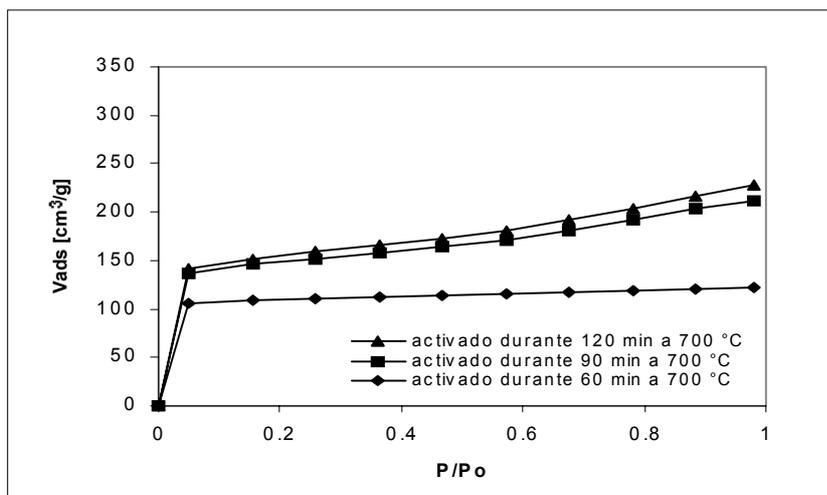


Figura 2. Isothermas de adsorción de N₂ a (-196°C) de los carbones activados preparados a partir de madera de Aroma a 700°C y distintos tiempos de activación.

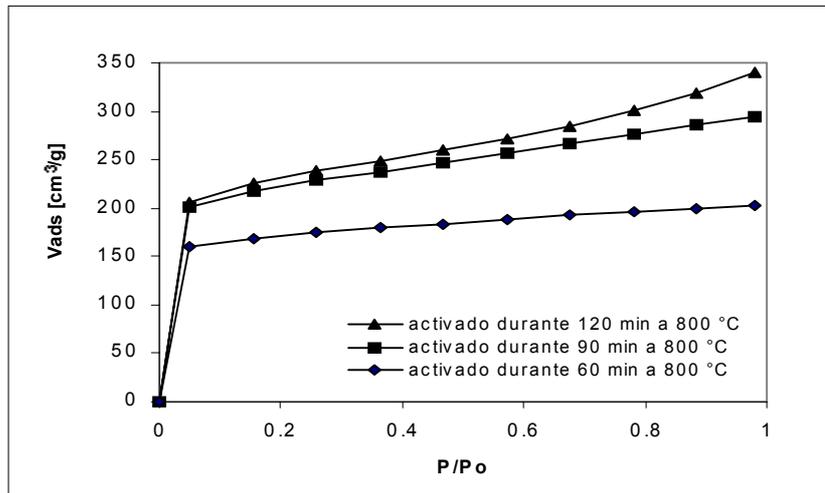


Figura 3. Isotermas de adsorción de N₂ a (-196°C) de los carbones activados preparados a partir de madera de Aroma a 800°C y distintos tiempos de activación.

Como puede apreciarse a partir de las figuras, los volúmenes de N₂ adsorbidos aumentan al incrementar el tiempo de activación, aunque las diferencias entre los volúmenes determinados para los carbones activados obtenidos a 90 min y 120 min son pequeñas para todas las temperaturas empleadas.

Los resultados indican una influencia de la temperatura sobre la capacidad de adsorción de los carbones obtenidos. Los carbones activados adsorben volúmenes de N₂ progresivamente más altos al incrementar la temperatura de activación. Este comportamiento puede atribuirse a que el incremento de la temperatura favorece la reacción de gasificación entre el carbono del precursor pirolizado con el vapor de agua generando un mayor desarrollo de poros. Las isotermas de adsorción determinadas para los carbones activados obtenidos a 600°C y los distintos tiempos de activación presentan un plateau bien definido y extendido en un amplio rango de presiones relativas, este es característico de las isotermas de adsorción “tipo I” según la clasificación IUPAC, y de los sólidos microporosos. Las isotermas correspondientes a las muestras preparadas a 700°C y 800°C y el menor tiempo de activación (60 min) aún conservan la forma tipo I. Para estas temperaturas y tiempos de activación más prolongados, las isotermas presentan una forma intermedia entre las de tipo I y II indicando la presencia de microporos y de poros de mayor tamaño (mesoporos). Asimismo puede apreciarse que el volumen adsorbido se desplaza hacia valores más altos de presión relativa al emplear condiciones más severas de activación.

En la Figura 4 se presenta el área superficial específica (S), determinada a partir de las isotermas de adsorción, en función de la temperatura de activación. Como puede apreciarse, el área superficial de los carbones activados aumenta al

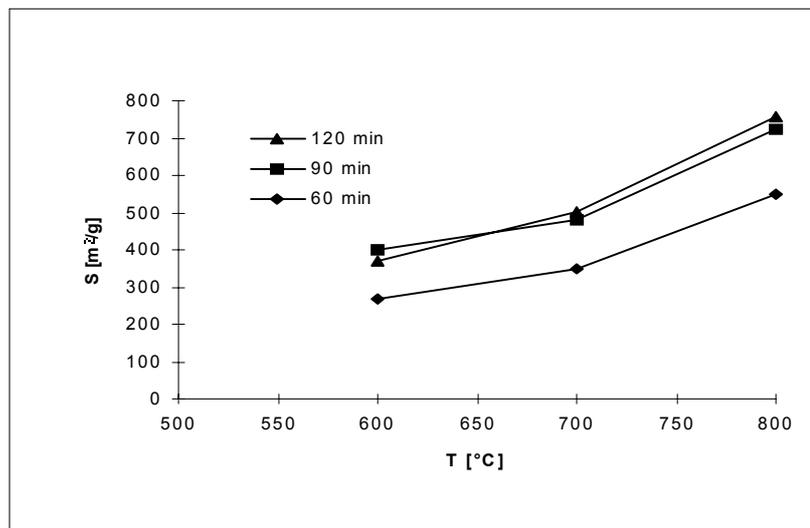


Figura 4 Influencia de la temperatura de activación sobre el área específica de los carbones activados preparados a partir de madera de Aroma a distintos tiempos de activación.

incrementar la temperatura de activación, indicando un mayor desarrollo de las redes porosas, para los distintos tiempos de activación y alcanzando valores máximos, algo menores que 800 m²/g, a 800 °C y los tiempos de activación más prolongados. La prolongación del tiempo de activación de 60 a 90 min también favorece el desarrollo de porosidad para todas la temperaturas empleadas. En cambio los resultados señalan que la incidencia del tiempo de activación es

prácticamente despreciable cuando este supera los 90 min. Los valores de área específica obtenidos son similares a los inoformados en la literatura para carbones activados preparados a partir de otras especies de madera aplicando el mismo proceso y condiciones operativas comparables (Simón y col., 2000).

La Figura 5 muestra el volumen total de poros (Vtp) determinado para carbones activados obtenidos en las distintas condiciones experimentales.

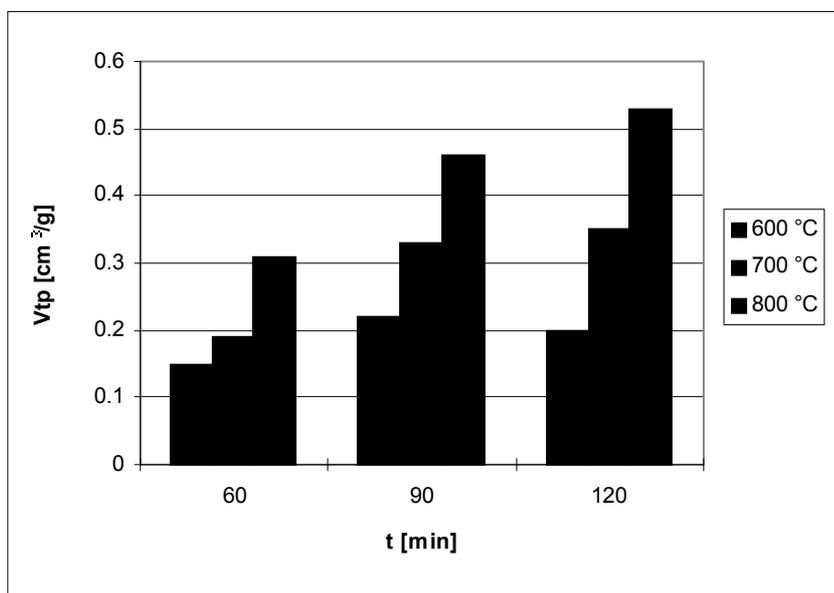


Figura 5 Influencia de la temperatura y del tiempo de activación sobre el desarrollo total de poros en los carbones activados preparados a partir de madera de Aroma.

A partir de la Figura 5 puede observarse que el desarrollo de la porosidad se ve progresivamente favorecido al incrementar la temperatura de activación. El tiempo de activación influye considerablemente sobre el volumen total de poros para las muestras obtenidas a la temperatura de activación más alta (800 °C). Para las restantes temperaturas y tiempos de activación de 90 y 120 min las diferencias en el volumen total de poros son poco significativas.

En la Tabla 1 se detallan las características texturales y los rendimientos de los carbones activados preparados en las distintas condiciones de activación.

Tabla 1 Influencia de las condiciones de activación sobre las características texturales y el rendimiento de los carbones activados

Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (min)	S (m²/g)	Vtp (cm³/g)	microporos %	Rmp** (nm)	Rendimiento* %
600	60	268	0.15	87	1.1	85
	90	400	0.22	91	1.1	80
	120	368	0.20	95	1.1	79
700	60	350	0.19	89	1.1	78
	90	481	0.33	73	1.4	64
	120	503	0.35	71	1.4	58
800	60	550	0.31	87	1.1	63
	90	724	0.46	78	1.3	48
	120	757	0.53	72	1.4	39

* Rendimiento calculado en base a la masa del precursor carbonizado.

** Rmp Radio medio de poro = 2 Vtp/S

Los carbones activados a 600 °C y los distintos tiempos como así también los obtenidos a 700 °C y 60 min presentan un escaso desarrollo de porosidad, caracterizado por valores de área específica que no superan los 400 m²/g y volumen total de poros inferior a 0.25 cm³/g. En estas condiciones se alcanzan altos rendimientos, de alrededor del 80% y las muestras poseen las más elevadas proporciones de microporos entre 90 y 95 % con radio medio de poros de 1.1nm. A 800 °C y tiempo de activación de 60 min, si bien se obtienen carbones activados con características texturales similares en cuanto a la

proporción de microporos y al radio medio de poros, el área específica y el volumen total de poros se incrementan y el rendimiento disminuye (63%), indicando un desarrollo de porosidad relativamente más pronunciado.

Las temperaturas superiores (700 °C y 800 °C) y los tiempos de activación más prolongados (90 y 120 min) conducen a incrementar el área específica que alcanza valores entre 500 y 760 m²/g, y el volumen total de poros (0.3-0.5 cm³/g) de los carbones activados resultantes con la consiguiente disminución del rendimiento. Asimismo, estas condiciones de activación favorecen el desarrollo de matrices con poros de mayor tamaño, como puede inferirse a partir de la menor proporción de microporos y el mayor radio medio de poros, especialmente para los tiempos de activación más prolongados. Estos resultados señalan que la temperatura incide principalmente sobre el área específica y el volumen total de poros, mientras que el tiempo de activación parece ejercer un rol más marcado sobre el tamaño de los poros.

CONCLUSIONES

La madera de Aroma resulta un precursor adecuado para obtener carbones activados, de calidad similar a otros disponibles actualmente en el mercado, mediante el método de activación física con vapor de agua, seleccionando convenientemente las condiciones de operación.

La temperatura de activación ejerce un efecto preponderante en el desarrollo de la porosidad, obteniéndose carbones activados de área específica entre 700 m²/g y 800 m²/g y volumen total de poros de 0.5 m³/g a 800 °C y tiempos de activación de 90 a 120 min con rendimientos aceptables (40 - 48 %).

Los carbones activados resultan predominantemente microporosos para todas las condiciones de activación exploradas, aunque las mayores temperaturas y los tiempos de activación más prolongados promueven el desarrollo de poros de mayor diámetro sin detrimento de su capacidad de adsorción.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico de la Universidad de Buenos Aires, el CONICET y la ANPCYT, para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

1. Bahrton A., Horowitz G.I., Bonelli P.R., Cerrella E.G., Cassanello M.C., Cukierman A.L. (1998). Residuos forestales como precursores para la preparación de carbones activados. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 2, 1, 02.93-02.96.
2. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. (1982). Adsorption Surface Area and Porosity, Academic Press Inc., London.
3. Kyotani T. (2000). Control of pore structure, *Carbon* 38, 269-286.
4. Medina Alvarez, B.F., Villegas Aguilar, P.J., de las Posas del Río C.E., Bucki Waserman, B. (2002). Algunas consideraciones sobre la factibilidad de preparar carbones activados a partir de fuentes renovables tropicales. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 6, 1, 06.01-06.06.
5. Simón, M., Bonelli, P. R., Casanello, M. C., Cukierman A. L. (2000). Utilización de residuos de carbon de leña para la obtención de carbones activados de alta capacidad adsorptiva empleando distintos agentes activantes. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 4, 2, 09.07-09.12.
6. Tancredi, N., Cordero, T., Rodríguez-Mirasol, J., Rodríguez, J.J. (1996). Activated carbons from uruguayan eucalyptus wood chars, *Fuel*, 75, 15, 1701-1706.

ABSTRACT

Characteristics of activated carbons are investigated. The carbons are obtained by steam activation of sawdust from Aroma wood, previously carbonized under fixed conditions. The textural features of the activated carbons are determined from N₂ (-196°C) adsorption isotherms. The temperature has a dominant incidence on porosity development, as evidenced by enhancements in specific surface area and total pore volume. The activated carbons obtained at 800°C and 90-120min show the highest surface area ranging between 700 and 800m²/g, and total pore volume (0.5cm³/g), with yields of 40-48%. All the carbons are predominantly microporous but the higher temperatures and longer times favor the development of larger pore size.

Keywords: activated carbon, physical activation, wood, micropores, specific surface area.