

DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA  
UNIVERSIDAD DE GRANADA

PREPARACION DE CARBON ACTIVO A PARTIR DE MADERA DE OLIVO

Navarrete, A., García Rodríguez, A., Reinoso, D. y Cózar, A.

RESUMEN

Los carbones activos se han preparado a partir de la madera de olivo calentando ésta en un flujo de aire a la temperatura de 300°C durante un tiempo de dos horas. Posteriormente se pasó CO<sub>2</sub> y se elevó la temperatura hasta 800°C a la que se mantuvo durante una y ocho horas.

Los carbones así obtenidos han sido caracterizados mediante las técnicas habituales: adsorción de gases, porosimetría de mercurio, etc.

Se ha encontrado una relación entre las propiedades de los carbones, los tiempos de activación y el tamaño de partícula.

SUMMARY

Active carbons were prepared from olive tree wood, heated previously in air flux at 300°C, with carbon dioxide at 800°C and activating times of 1 and 8 hours.

The carbons thus obtained were characterized by means of the usual techniques, absorption of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, p-nitrophenol and mercury porosimetry.

A relationship was found between the properties of the carbons, the activating times and the particle size.

INTRODUCCION

Los carbones activos son materiales carbonáceos preparados, generalmente, por pirólisis de carbones minerales y más frecuentemente de origen vegetal (1-3). Estos carbones son muy utilizados como adsorbentes y como soporte de catalizadores (4,5).

La preparación suele hacerse en dos etapas, una primera de carbonización en atmósfera inerte y una segunda de activación con un agente adecuado generalmente CO<sub>2</sub> (1). También pueden prepararse en una sola etapa, es decir, pirólisis y activación simultánea por contacto directo de la madera con el agente activante (6).

## MATERIALES Y METODOS

La madera de olivo es un material abundante en Andalucía y de poca utilidad por lo que puede ser una buena sustancia de partida para obtener carbones activos (7).

La madera de olivo cortada, lavada y secada (8) fue introducida en un horno cilíndrico por el que se pasó un flujo de aire de 110 cm<sup>3</sup>/minuto a la temperatura de 300°C durante un tiempo de 2 horas. Transcurrido éste, se substituyó el flujo de aire por el de CO<sub>2</sub>, que será el agente activante; se elevó la temperatura hasta 800°C y se mantuvieron las muestras durante una u ocho horas.

Posteriormente, los carbones se morturaron y tamizaron, obteniéndose para cada tiempo de activación dos muestras de diferente tamaño de partículas y que hemos denominado:

	Tiempo de activación	Tamaño de partícucl
G-1	1 hora	0,5-8 mm
G-8	8 horas	0,5-8 mm
P-1	1 hora	<0,5 mm
P-8	8 horas	<0,5 mm

Los carbones así obtenidos se han caracterizado mediante la adsorción de gases N<sub>2</sub> a 77°K y CO<sub>2</sub> a 273 y 298°K (9) y adsorción de p-nitrofenol en disolución acuosa a la temperatura de 293°K (9).

Se realizó el análisis elemental en el Instituto de Química Bio-orgánica del CSIC de Barcelona.

La textura porosa se ha estudiado mediante la porosimetría de mercurio (10) y densidad con helio (11,12)

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla 1 se han recogido los rendimientos y los resultados del análisis elemental de los carbones obtenidos.

- Tabla 1 -

Cabón activo	Rendimiento %	C %	H %	N %	S %	Contenido en cenizas %
G-1	32±1	89,61	0,47	0,36	0,29	5.46
G-8	22±1	87,98	0,28	0,48	0,22	5.95

Como era de esperar, el rendimiento del proceso disminuye al aumentar el tiempo de activación.

Siendo estos rendimientos y los contenidos en C, H, N, S y cenizas, del mismo orden que los encontrados por otros autores al obtener carbones activos utilizando otros procedimientos (7).

La aplicación de los modelos teóricos (13) (14) a los resultados experimentales obtenidos en la adsorción de N<sub>2</sub> a 77°K y CO<sub>2</sub> a 273 y 298°K nos ha permitido obtener las correspondientes isothermas de adsorción representadas, a título de ejemplo, en las figuras 1 y 2.

Aplicando los modelos de B.E.T. (13), Langmuir (13) y Dubinin Raduskevich (14), se han calculado las superficies específicas accesibles a cada adsorbato a la temperatura de trabajo. Los resultados se encuentran recogidos en la tabla 2.

- Tabla 2: Valores de las superficies -

Muestra	N <sub>2</sub> A 77°K			CO <sub>2</sub> a 273	CO <sub>2</sub> a 298	p-nitrofenol
	Langmuir	B.E.T.	D.R.	D.R.	D.R.	Langmuir
G-1	538	451	538	542	630	205
G-8	694	565	662	658	857	504
P-1	624	538	609	558	805	251
P-8	727	614	704	750	898	539

De la comparación de los datos anteriormente citados, se observa que, independientemente del método seguido en la determinación de las superficies accesibles a N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, éstas aumentan al hacerlo el tiempo de activación, lo que indica un desarrollo de la microporosidad al progresar la activación.

A igual tiempo de activación, las superficies de las muestras con menor tamaño de partícula son superiores a las que presentan mayor tamaño de partícula, lo que puede ser debido a que la fracción más fina de carbón debe corresponder a la parte más blanda del producto obtenido, debido, probablemente, a un mayor ataque químico de la madera por el agente activante, lo que daría lugar a un desarrollo superior de la porosidad y, por lo tanto, de la superficie.

Las superficies calculadas usando p-nitrofenol como adsorbato, Tabla 2, siguen la misma frecuencia que las obtenidas con otros adsorbatos, por lo que su justificación serán lógicamente las mismas razones allí indicadas.

No obstante, si comparamos los valores de las superficies determinadas con p-nitrofenol, con las de B.E.T. se observan dos situaciones distintas: mientras que las muestras que han sido activadas durante una hora su relación es, aproximadamente, del 50 %, en las muestras con 8 horas de activación, esta relación es del 85 % aproximadamente, lo que puede ser debido, por un lado, al mayor tamaño de la molécula de p-nitrofenol y, por otro, al mayor desarrollo de la porosidad en las muestras de 8 horas con respecto a las de una hora.

La distribución de poros se ha calculado aplicando el método de Cranston e Inley (15) a las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> y mediante la porosimetría de mercurio (10).

En la figura 3 -las demás son semejantes- se observa un máximo de volumen de poros con radio inferior a 10 Å, disminuyendo ese volumen al aumentar el radio.

En cuanto a la porosimetría de mercurio se refiere, figura 4, se observa un buen desarrollo de la meso y macroporosidad para todas las muestras aunque las que poseen menor tamaño de partícula tiene mayor macroporosidad.

El volumen total de poros de los carbones activos se ha calculado a partir de las densidades de los mismo determinadas frente a helio y a mercurio (12) según la expresión:

$$V = \frac{1}{\rho_{\text{Hg}}} - \frac{1}{\rho_{\text{He}}}$$

en la que son las densidades respectivas del carbón frente a mercurio y helio. Los resultados están recogidos en la Tabla 3.

- Tabla 3 -

Muestra	G-1	G-8	P-1	P-8
V(cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	0.65	1.01	1.04	1.76

Estos resultados coinciden con los encontrados para las superficies y justifican las citadas superficies.

Podemos concluir que los carbones activos obtenidos por nosotros a partir de madera de olivo tienen unas características semejantes a los obtenidos por otros autores (7) utilizando otros métodos de activación, con el inconveniente de que el método desarrollado encarece el procedimiento al introducir una nueva operación como es la de un precalentamiento en atmósfera de aire.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Smisek, M. y Cerny, S. - Active Carbon Manufacture, properties and applications. - Elsevier, New York (1970)
- (2) López-González, J. de D. y Rodríguez Reinoso, F. - An.Quim., 68, 977 (1972)
- (3) López-González, J. de D., Berenguer Merelo, C. y Rodríguez Reinoso, F. - Carbón, 76, 63 (1976)
- (4) López-González, J. de D., Martínez Vilchez, F. y Rodríguez Reinoso, F. - Carbón, 18, 413 (1980)
- (5) Janda, I. Chem. Prumysl, 11, 586 (1961)
- (6) Molina Sabio, M. - Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1981)
- (7) López González, J. de D., Valenzuela Calahorro, C., Navarrete Guijosa, A. y Gómez Serrano, V. - Ads. Sci. and Technol., 2, 263 (1985)
- (8) López-González, J. de D.; Valenzuela Calahorro, C.; Navarrete Guijosa, A. y Gómez Serrano, V. - Ads. Sci. and Technol., 41 (1986)
- (9) Gómez Serrano, V. - Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1982)
- (10) Washburn, E.W. - Proc. National Acad. Sci. 7, 115 (1959)
- (11) López Peinado, A.J. - Tesis Doctoral, Universidad de Granada (1984)
- (12) Walkey, P.L.Jr. y Mahajan, O.P. - Analytical Methods for Coals and Coal Products. Ed.C.Karr,Jr. - Academic Press, Londres 1, 125 (1978)
- (13) Gregg, S.J. and Sing, K.S.W. - Adsorption Surface Area and Porosity, 41, Londres (1982)
- (14) Dubinin, M.K. - Chem. and Phys. of Carbon. Vol.2. - Eduard Arnold, Londres (1966)
- (15) Cranston, R.W.; Inkley, F.A.; Advances in Catalisis, 9, 143 (1957)

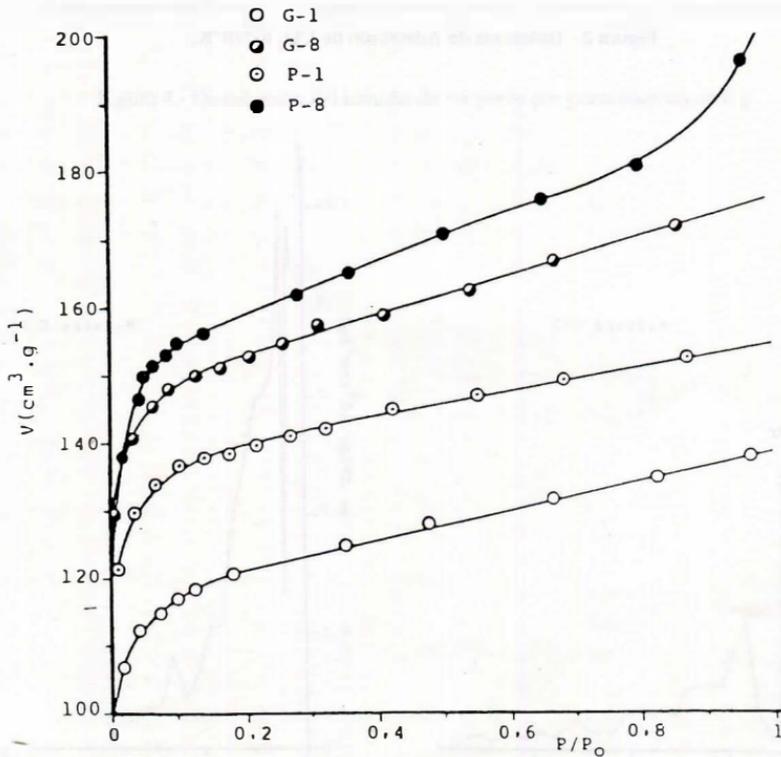


Figura 1.- Isotherma de adsorción de N<sub>2</sub> a 77°D.

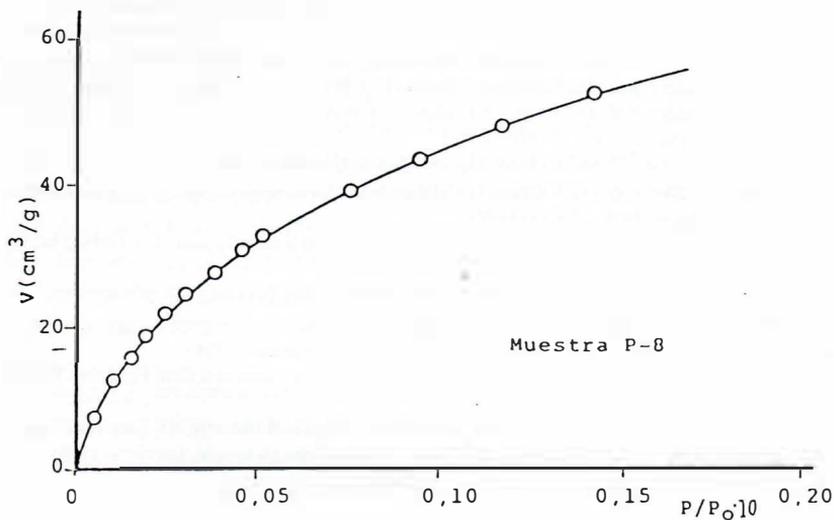


Figura 2.- Isotermas de Adsorción de  $\text{CO}_2$  a  $298^\circ\text{K}$ .

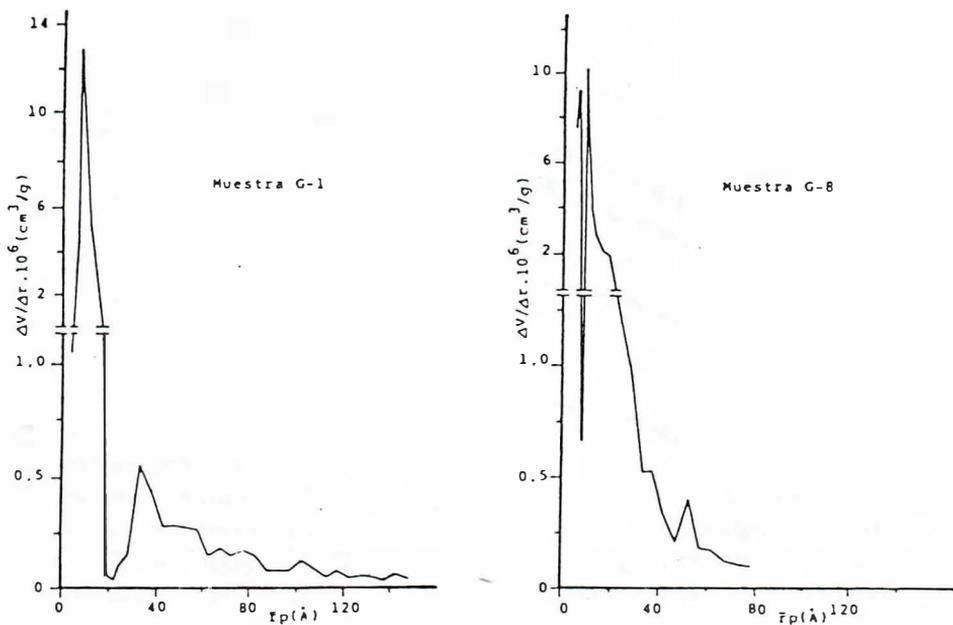


Figura 3.- Distribución del tamaño de los poros (Método de Cranston e Inkley)

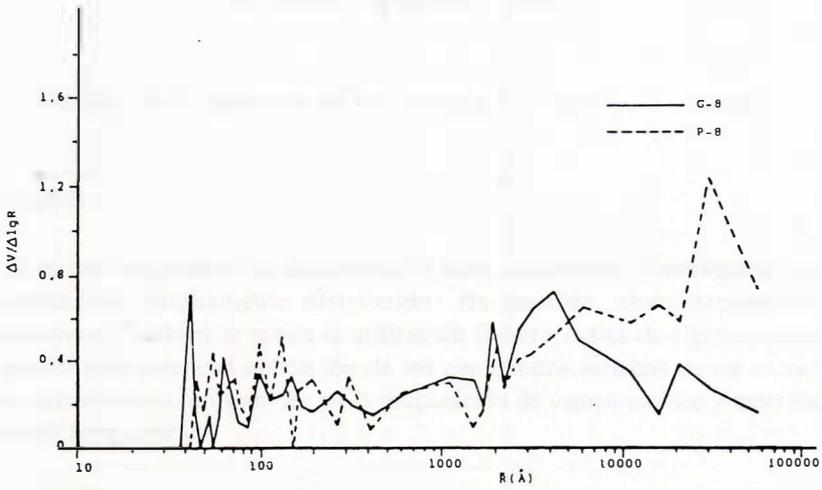


Figura 4.- Distribución del tamaño de los poros por porosimetrías de Hg.