

## **PREPARACION DE CARBON ACTIVADO A PARTIR DE RESIDUOS AGRICOLAS DE LA CAÑA DE AZUCAR Y DISTINTOS AGENTES ACTIVANTES**

P. J. Villegas Aguilar\*, P. R. Bonelli, M. C. Casanello, A. L. Cukierman

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

\*Centro de Estudio de Termoenergética Azucarera, Facultad de Ingeniería Mecánica, Universidad Central de Las Villas, Santa Clara, 54830, Cuba. Teléf.: (+53) 422 81194 - Fax: (+53) 422 81608 - e-mail: raulo@uclv.etcvsa.cu

### **RESUMEN**

Los carbones activados son cada día más utilizados para el mejoramiento del medio ambiente por su elevada capacidad de adsorción, la cual los hace apropiados para eliminar diversos contaminantes de efluentes líquidos y/o gaseosos. En este trabajo, se estudia la preparación de carbones activados a partir de residuos agrícolas de la caña de azúcar (RAC) mediante pirólisis y posterior gasificación parcial empleando comparativamente bajas concentraciones de  $O_2$  o  $CO_2$  a diferentes temperaturas y tiempos de activación. Se analizan las características de los adsorbentes preparados en las distintas condiciones de operación a partir de la evaluación de su capacidad de adsorción. Con este propósito, se determinan las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K y se calculan las áreas específicas aplicando el procedimiento de BET. Se encuentra que la activación de estos residuos con  $O_2$  o  $CO_2$  resulta adecuada para obtener carbones activados de áreas específicas moderadas. Los carbones activados obtenidos utilizando  $CO_2$  presentan una mayor capacidad de adsorción, pero su preparación con este agente activante involucra temperaturas considerablemente superiores.

### **INTRODUCCION**

Los carbones activados son materiales de alta capacidad de adsorción, muy utilizados para el tratamiento de efluentes tanto líquidos como gaseosos. En la industria azucarera, se emplea este adsorbente para eliminar impurezas coloreadas, pigmentos y cenizas de las soluciones azucaradas durante el refinado. En este sentido, la obtención de carbón activado a partir de los abundantes residuos generados en el procesamiento de la caña de azúcar, es de gran interés dado que permite disponer de los mismos y simultáneamente obtener un producto con valor agregado y necesario en la refinería (Villegas, 1999). Sin embargo, la preparación de carbones activados a partir de estos residuos ha sido poco investigada y, además, sólo se ha considerado el empleo de bagazo de caña como precursor (Ruiz y Rolz, 1971; Gírgis y col, 1994; Jiaan y col, 1998). Resulta, en consecuencia, importante examinar la factibilidad de preparar estos adsorbentes a partir de los despuntes y hojas de caña de azúcar, denominados genéricamente residuos agrícolas cañeros (RAC), considerando que en algunos países como Cuba éstos se cosechan con la caña y se separan, en centros especializados de limpieza, generando alrededor de 40 toneladas diarias.

El método más difundido de preparación de carbones activados suele denominarse "activación física". Este consta de dos etapas, la pirólisis o devolatilización del residuo para obtener un producto sólido con alto contenido de carbono fijo (char) y la posterior activación del mismo utilizando un agente oxidante débil, principalmente vapor de agua o  $CO_2$  (Bansal y col, 1988; Gergova y col, 1994; Heschel y col, 1995; Tancredi y col, 1996). Una alternativa interesante a fin de disminuir los costos de proceso consiste en utilizar aire empobrecido en  $O_2$  (Villegas y col, 1998). En este trabajo se examina la factibilidad de obtener carbones activados a partir de RAC por activación física, utilizando comparativamente bajas concentraciones de  $O_2$  o  $CO_2$  como activantes. Se analiza fundamentalmente la influencia del agente activante, la temperatura y el tiempo de activación sobre las características de los productos obtenidos.

### **PARTE EXPERIMENTAL**

Se pirolizan muestras de RAC del Central Azucarero "Luis Arcos Bergnes" del Municipio Camajuaní de la Provincia de Villa Clara, Cuba, previamente secadas. Esta primera etapa se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo inertizado con circulación de  $N_2$  y calefaccionado eléctricamente. Para los ensayos de activación con oxígeno, la preparación del char se lleva a cabo a 823 K durante 90 min mientras que para la activación empleando  $CO_2$  ésta se realiza a 1073 K. Las muestras de char obtenidas se muelen y tamizan a fin de trabajar con una fracción de diámetro de partícula uniforme en los ensayos de activación. La caracterización química de los RAC y los chars producidos a partir de éstos se realiza mediante análisis próximo y elemental según técnicas standard. La activación de los chars se realiza en un reactor diferencial de lecho fijo escala laboratorio, empleando muestras de diámetros de partícula comprendidos entre  $0.5 - 1 \times 10^{-3}$  m,  $CO_2$  (99, 9% v/v) y  $O_2$  (2% v/v) como agentes activantes. Las experiencias se llevan a cabo a temperaturas comprendidas entre 623 y 713 K cuando se emplea oxígeno y entre 873 y 1073 K con  $CO_2$ , tiempos de activación entre 5 y 240 min, masas de muestra de  $5 \times 10^{-4}$  a  $1 \times 10^{-3}$  kg y un alto caudal de gas reactivo para asegurar que la resistencia a la transferencia de materia en película externa sea despreciable.

Para los ensayos de activación empleando oxígeno, se calienta el reactor hasta la temperatura de trabajo bajo una corriente de nitrógeno para inertizar el sistema; se alimenta luego el caudal de aire preajustado de manera de lograr la concentración de oxígeno deseada. Para la activación del char con CO<sub>2</sub>, se suministra éste desde el inicio de cada experiencia. Una vez transcurrido el tiempo de activación, se detiene la reacción y se descarga el lecho con una corriente de nitrógeno a alta presión para arrastrar el carbón activado hasta un dispositivo tomamuestras. Se pesa el sólido a fin de evaluar el nivel de conversión alcanzado y se analizan sus propiedades.

La capacidad de adsorción de los carbones activados obtenidos se caracteriza evaluando el área específica a partir de la determinación de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, utilizando un sortómetro Micromeritics Gemini 2360, y el procedimiento convencional de BET (Gregg y Sing, 1982).

## RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 1, se detallan las características químicas del residuo virgen y pirolizado a las dos temperaturas de devolatilización (T = 823 y 1073 K), así como las áreas específicas (S<sub>N<sub>2</sub></sub>). Estos resultados indican que la pirólisis provoca el desarrollo de poros, como consecuencia de la liberación de volátiles; éste es marcadamente mayor al incrementar la temperatura.

Tabla 1 Análisis próximo y elemental de las muestras y áreas específicas de N<sub>2</sub> a 77 K según el método de BET (S<sub>N<sub>2</sub></sub>).

Muestra	%Volátiles (lh)	%Carbono fijo (lh)	%Cenizas (lh)	%C (lhc)	%H (lhc)	%N (lhc)	%S (lhc)	%O* (lhc)	S <sub>N<sub>2</sub></sub> (m <sup>2</sup> /kg) x10 <sup>-3</sup>
RAC	79.2	15.0	5.8	44.5	5.3	1.2	0.0	49.0	0.73
Char de RAC (T = 823 K)	18.9	60.0	21.1	76.6	2.1	0.3	0.0	21.0	20.8
Char de RAC (T = 1073 K)	4.9	73.7	21.4	83.3	1.1	0.0	0.0	15.6	135.2

lh: libre de humedad.

lhc: libre de humedad y cenizas.

\* Determinado por diferencia

En las Figura 1a, se ejemplifican las isothermas de adsorción de los carbones activados obtenidos, empleando oxígeno (2% v/v) a 648 K y tiempos de activación de 5 a 60 min; además, en la misma, se incluye la isoterma de adsorción que caracteriza al char de RAC obtenido a 823 K. Asimismo, en la Figura 1b, se presentan las isothermas de adsorción de los carbones activados preparados con CO<sub>2</sub> a 873 K y distintos tiempos de activación, hasta 240 min, como así también la determinada para este residuo pirolizado a 1073 K.

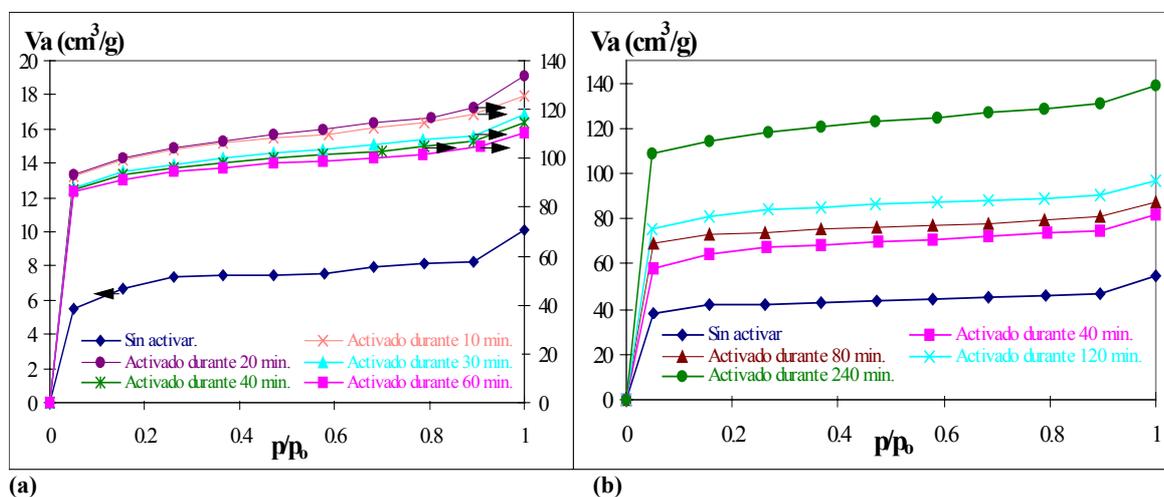
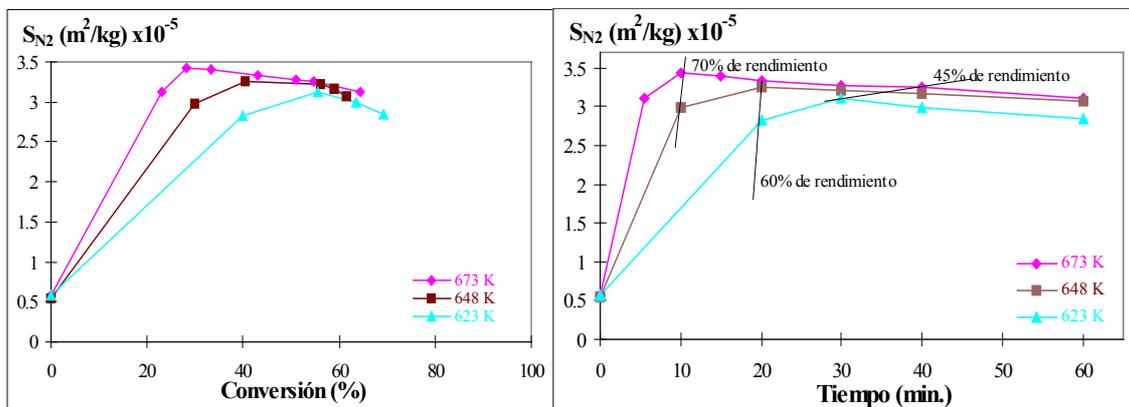


Figura 1 Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K sobre los carbones activados preparados a distintos tiempos de activación:

(a) con O<sub>2</sub> (2% v/v) a T = 648 K; (b) con CO<sub>2</sub> a T = 873 K.

Las isothermas de adsorción determinadas para los carbones activados preparados con oxígeno y distintos tiempos de activación (Figura 1a) se diferencian claramente de la correspondiente al char. Como puede observarse, las isothermas de los carbones activados están muy próximas, los volúmenes adsorbidos son mucho mayores y no aumentan en forma progresivamente creciente al incrementar el tiempo de activación. Al emplear CO<sub>2</sub> como agente activante (Figura 1b), el volumen de nitrógeno adsorbido por unidad de masa de muestra es mayor para los carbones activados que para el char en todo el rango de presiones relativas, aumentando gradualmente al prolongar el tiempo de activación.

La Figura 2 muestra la variación del área específica con la conversión del sólido para las distintas temperaturas empleadas en la activación con oxígeno. Asimismo, en la Figura 3, se representan los valores de área desarrollada en función del tiempo de activación. En la misma figura, se incluyen líneas de igual rendimiento de producto, calculado en base a la masa de char empleada.

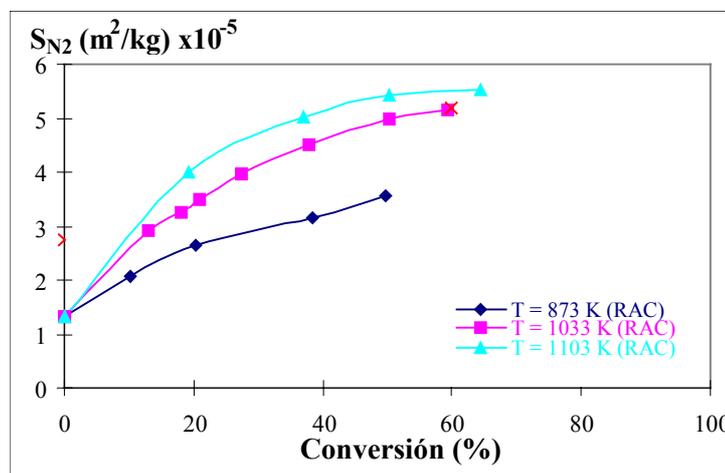


**Figura 2.** Influencia de la conversión del sólido alcanzada a diferentes temperaturas sobre el desarrollo de área específica de los carbones activados obtenidos.

**Figura 3.** Efecto del tiempo de activación sobre el desarrollo de área específica de los carbones activados preparados con O<sub>2</sub> (2% v/v) y distintas temperaturas.

El desarrollo del área de los carbones activados preparados empleando O<sub>2</sub> alcanza un máximo para todas las temperaturas estudiadas. Este máximo se produce a niveles de conversión progresivamente decrecientes al incrementar la temperatura de activación y corresponde a valores de área específica comprendidos entre 3 y 3.5 x 10<sup>5</sup> m<sup>2</sup>/kg para el rango de temperaturas empleadas. Los resultados sugieren que durante la gasificación del char de RAC los efectos difusionales en el interior de las partículas, que favorecen la reacción en la superficie externa de las mismas, son significativos para las tres temperaturas. Asimismo, en la Figura 3 puede observarse que se alcanza la mayor capacidad de adsorción con un rendimiento del 70%, a 673 K y un tiempo de activación de 10 minutos.

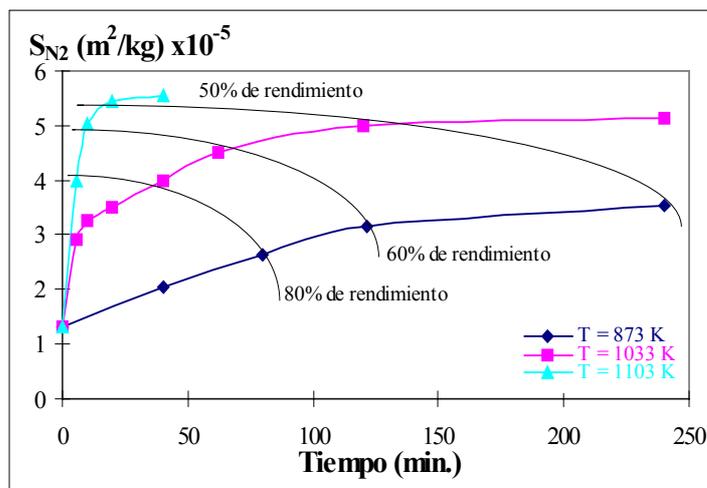
La Figura 4 muestra el desarrollo del área con la conversión del sólido para la activación con CO<sub>2</sub>, a las distintas temperaturas estudiadas.



**Figura 4** Influencia de la conversión del sólido sobre el desarrollo de área específica de los carbones activados preparados con CO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas.

La capacidad de adsorción aumenta progresivamente con la conversión para todas las temperaturas empleadas; el desarrollo del área es un poco más abrupto en el rango de bajas conversiones tendiendo, a niveles de conversión mayores al 20%, a una velocidad de desarrollo que sigue una relación con la conversión próxima a la lineal. Estos resultados difieren de los encontrados para la activación con O<sub>2</sub>; los mismos pueden atribuirse a la mayor área del char empleado en la activación y a que la velocidad de gasificación con CO<sub>2</sub> de materiales carbonosos es considerablemente más lenta (Ochoa, 1996; Trancedi y col, 1996).

En la Figura 5 puede apreciarse que las áreas que caracterizan los carbones activados empleando CO<sub>2</sub> superan los 5x10<sup>5</sup> m<sup>2</sup>/kg, obteniéndose los mejores resultados a 1103K con buenos índices de rendimiento. A bajos tiempos de activación, la influencia de la temperatura sobre la velocidad de desarrollo del área es muy pronunciada.



**Figura 5** Efecto del tiempo de activación sobre el desarrollo de área específica de los carbones activados preparados con CO<sub>2</sub> a distintas temperaturas.

## CONCLUSIONES

Los residuos de la caña de azúcar (RAC) resultan adecuados para preparar carbones activados, aplicando el método de activación "física" con O<sub>2</sub> o CO<sub>2</sub> como agentes activantes.

Los carbones activados preparados a partir del char de RAC por gasificación controlada con bajas concentraciones de O<sub>2</sub> alcanzan áreas de 3.5  $\times 10^5 m^2/kg$  para 673 K y un tiempo de activación de 10 minutos con un rendimiento del 70%. Al emplear CO<sub>2</sub> como activante, las áreas que caracterizan a los carbones activados superan los 5  $\times 10^5 m^2/kg$ , obteniéndose los mejores resultados a 1103 K con buenos índices de rendimiento. Estas diferencias en la capacidad de adsorción pueden atribuirse a la mayor área específica del char empleado para la activación con CO<sub>2</sub> y a que la velocidad de gasificación de materiales carbonosos con CO<sub>2</sub> es más lenta. Si bien el empleo de CO<sub>2</sub> permite preparar carbones activados con mayor área específica, a partir de la activación de los RAC con oxígeno se obtiene un producto con capacidad de adsorción similar a la de otros actualmente disponibles en el mercado, con un buen rendimiento. Además, presenta la ventaja de requerir menores temperaturas para su preparación.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico de la Universidad de Buenos Aires, el CONICET y la ANPCYT, que permitió que se llevaran a cabo los trabajos experimentales necesarios. El Lic. Pedro Julio Villegas Aguilar desea agradecer a la CEE por la beca de entrenamiento otorgada (Project No. 5.0075.9) para realizar este trabajo en el PINMATE (Argentina).

## REFERENCIAS

1. Bansal, R. C.; Donnet, J. B.; Stoeckli, F. Active Carbon, Marcel Decker, New York (1988).
2. Gergova, K.; Petrov, N.; Eser, S. Carbon, 32, 4, 693-702 (1994).
3. Girgis, B. S.; Khalil, L. B.; Tawfik, T. A. M. J. Chem. Tech. Biotechnol., 61, 87- 92 (1994).
4. Gregg, S. J.; Sing, K. S. W. Adsorption Surface Area and Porosity, Academic Press Inc., London (1982).
5. Heschel, W.; Klose, E. Fuel 74, 12, 1786-1791 (1995).
6. Jiaan, X.; Kiyoshi, N., y Shoji, K., Production of Activated Carbon from Bagasse ( waste) of Sugarcane Grown in Brazil, Journal of Chemical Engineering of Japan, 31, 6, 987 – 990 (1998).
7. Ruiz, M.; Rolz, C. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop., 10, 4, 429-432 (1971).
8. Ochoa, J. Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Argentina (1996).
9. Trancredi, N.; Cordero, T.; Rodríguez-Mirasol, J.; Rodríguez, J. J. Fuel, 75, 13, 1505-1508 (1996).
10. Villegas, P. J., Bonelli, P. R.; Cassanello, M. C.; Cukierman, A. L. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente, 2, 1, 97-100 (1998).
11. Villegas, P. J., Tesis Doctoral, Universidad Central de Las Villas, Cuba