

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



ESTUDIO SOBRE MEDICION DE SUPERFICIES
EN CARBON ACTIVADO



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

TESIS MANCOMUNADA
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
PRESENTAN
LILIA FERNANDEZ SANCHEZ
RICARDO ARTURO SOTO ENRIQUEZ
MEXICO, D. F. 1982



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE DEL TEMA

0. INTRODUCCION.
 0. I. Objetivos de la investigación.
 0. II. Estructura y usos del carbón activado. Métodos de Activación.
 0. III. Bibliografía.

1. ISOTERMA DE LANGMUIR.
 1. I. Teoría.
 1. II. Práctica y resultados.
 1. III. Cálculos.
 1. IV. Conclusiones.
 1. V. Bibliografía.

2. DETERMINACION DE SUPERFICIES EN CARBONES ACTIVADOS MEDIANTE LA ADSORCION DE AZUL DE METILENO. METODO FOTOMETRICO.
 2. I. Introducción.
 2. II. Técnica experimental y registro de datos.
 2. III. Bibliografía.

3. DETERMINACION DE SUPERFICIES POR NUMERO DE YODO.
 3. I. Técnica.
 3. II. Denominación de las variables.
 3. III. Obtención del número de yodo (NI).
 3. IV. Determinación de superficies de yodo.
 3. V. Bibliografía.

4. DETERMINACION DE LA CINETICA DE ADSORCION DEL ACIDO BUTIRICO ACUOSO SOBRE DIFERENTES MARCAS COMERCIALES DE CARBON ACTIVADO.
 4. I. Introducción.
 4. II. Teoría y desarrollo de las ecuaciones.
 4. III. Técnica experimental y registro de datos.
 4. IV. Conclusiones.
 4. V. Bibliografía.

5. DETERMINACION DE SUPERFICIES EN CARBONES ACTIVADOS MEDIANTE LA ECUACION DE BET.
 5. I. Teoría.
 5. II. Registro de datos.
 5. III. Bibliografía.

6. CONCLUSIONES GENERALES DE LA INVESTIGACION.

0. INTRODUCCION

- 0. I. Objetivos de la investigación.
- 0. II. Estructura y usos del carbón activado.
Métodos de activación.
- 0. III. Bibliografía.

0. INTRODUCCION

=====

0. I. Objetivo de la investigación:

=====

Siendo la superficie del carbón activo un parámetro tan importante que nos determinará la aplicación y utilidad del carbón, se ha pensado diseñar un método empírico que utilice poco tiempo para calcularla, si la investigación tiene éxito el método será muy útil para emplearse en la industria por el ahorro de tiempo y el empleo de equipo sencillo. Este método que se pretende se reseñará en el capítulo 4 del presente informe de investigación. El trabajo experimental consta de cuatro etapas que se resumirán en cuatro capítulos (1-4) respectivamente, en cada uno de ellos se emplearán diferentes técnicas para calcular centros activos o directamente superficie específica. Como capítulo adicional y último se calculará la superficie BET con la adsorción de nitrógeno sobre carbón activado.

CAPITULO 1. Superficie Langmuir: Para poder tener datos de su superficie comparativos con el método que se trata de diseñar, se harán cálculos teóricos preliminares, utilizando para tal efecto la ecuación de Langmuir, método largo y con gran cantidad de cálculos numéricos.

Los datos experimentales de adsorción de ácido butírico en carbón activado se obtuvieron en el laboratorio de investigación de la -- Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco; se usaron carbones comerciales de varios tipos con el fin de obtener superficies específicas (en términos de centros activos) de diversas marcas nacionales y extranjeras. Los datos precitados se procesaron en un programa de cómputo para obtener los parámetros de la isoterma de Langmuir a 0 °C, que son el número de centros activos (CEAC) y el parámetro de equilibrio (PAEQ) así como el coeficiente de correlación lineal (R). Para el trazo de una isoterma se utilizaron cinco datos experimentales promedios de cuatro corridas para cada carbón, ajustados a una recta con mínimos cuadrados.

CAPITULO 2. Adsorción de azul de metileno sobre carbón activado: Usando el espectrofotómetro Cari 14 se obtuvieron lecturas de absorbancia de una solución de azul de metileno, previamente adsorbida en carbón activado. Esta absorbancia se relacionará con la -- concentración final de la solución siguiendo la ley de Lambert y Beer; la concentración a su vez, se correlacionará con la superficie específica mediante una relación lineal obtenida de un reporte de investigación.

CAPITULO 3. Adsorción de yodo sobre carbón activado (superficie índice de yodo): Consiste en medir la superficie específica de los carbones calculando la cantidad adsorbida de yodo de una solución en condiciones específicas sobre un gramo de carbón. La concentración final e inicial de la solución de yodo en la adsorción se obtiene por titulación volumétrica.

CAPITULO 4. Cinética de adsorción de ácido butírico sobre carbón activado: Método teórico-experimental en el que la adsorción de ácido butírico acuoso sobre carbón activado se sigue por variación del pH de la solución con el tiempo. Con los valores así obtenidos se calcula la constante de velocidad unitaria de adsorción, -- misma que se tratará de correlacionar con cualquiera de las superficies calculadas por los métodos descritos en los capítulos anteriores.

CAPITULO 5. Superficie BET: Como un trabajo adicional al proyecto de investigación se reportará la superficie BET obtenida de la adsorción de nitrógeno sobre carbón utilizando el adsortómetro micromeritics.

0. II. Estructura y usos del carbón activado. Método de activación.
=====

El carbón activado es un material carbonaceo muy poroso⁽¹⁾, preparado por carbonización y activación de sustancias orgánicas de origen biológico principalmente. Su más importante propiedad es su gran poder de adsorción, el cual se debe fundamentalmente a su estructura porosa altamente desarrollada.

Las clases usuales de carbón activado contienen, como una regla, - poros de diferentes tamaños, microporos, poros transicionales y macroporos, y la accesibilidad a los poros es para moléculas de diferentes tamaños. La adsorción en estos poros es debido principalmente al efecto de la componente de dispersión de las fuerzas de van der Waals.

MANUFACTURA DEL CARBON ACTIVADO: El carbón activado se fabrica por la carbonización y activación de material carbonaceo casi exclusivamente de origen vegetal, como por ejemplo madera, carbón de piedra, semillas y cáscaras de frutas. El producto de la carbonización simple, que es la pirólisis de los materiales procesados con la exclusión de aire y sin la adición de agentes químicos, es prácticamente un material inactivo con una superficie de unos cuantos metros cuadrados. Un sorbente con una porosidad altamente desarrollada y una correspondiente gran superficie es obtenido únicamente por la activación del material carbonizado, por ejemplo, con vapor o dióxido de carbono a temperatura de 700 a 1 100°C

TEORIA DE LA FORMACION DE LA ESTRUCTURA POROSA DEL CARBON ACTIVADO EN LA CARBONIZACION Y ACTIVACION: Durante la carbonización la mayoría de los elementos diferentes al carbono, hidrógeno y oxígeno son primeramente removidos en forma gaseosa por la descomposición pirolítica de los materiales procesados y los átomos de carbono --

elemental se agrupan en formaciones cristalográficas organizadas - conocidas como cristales grafiticos elementales. El arreglo de - los cristales es irregular, con espacios libres entre ellos; éstos se encuentran llenos o por lo menos obstruidos por acumulación y - descomposición de material alquitranado que produce carbón amorfo, por lo que resulta un producto carbonizado de muy baja capacidad - de adsorción. Tales materiales carbonizados pueden ser parcial-- mente activados por la remoción de los productos obstruyentes, ya sea calentándolos en una corriente de gas inerte o por su extrac-- ción con un disolvente adecuado, o por una reacción química como - por ejemplo, calentándolo en una atmósfera de vapores de azufre a temperaturas menores que aquella a la cual la reacción con carbón tiene lugar.

Sin embargo, un carbón con una gran capacidad de adsorción, puede ser obtenido por la activación de material carbonizado en condicio-- nes tales que el agente activante (vapor, dióxido de carbono, etc) reaccione con él.

El carbón activado puede ser preparado también por otro procedi-- miento en el cual el material carbonaceo es carbonizado después de la adición de sustancias las cuales restringen la formación de al-- quitrán (por ejemplo cloruro de zinc). En esta forma un producto carbonizado con las propiedades de un carbón activado muy bueno -- puede ser obtenido en una sola operación.

Así, el carbón activado puede ser preparado en dos formas:

1. La carbonización de materiales de origen vegetal con la adi-- ción de agentes activantes los cuales influyen en el curso de la pirólisis. El método es generalmente conocido como "acti-- vación química".
2. La otra es conocida como "activación física" en la cual el -- producto inactivo carbonizado se hace reaccionar con sustan-- cias gaseosas. El término "activación química" y "física" -

son inadecuados y no expresan la naturaleza del proceso respectivo.

PRODUCCION DE CARBON ACTIVADO POR CARBONIZACION CON LA ADICION DE AGENTES ACTIVANTES ("ACTIVACION QUIMICA"): La activación química es usada casi exclusivamente para carbones producidos por materiales de origen reciente, usualmente deshechos de madera (aserrín). El agente activante influye en el proceso pirolítico, así que la formación del alquitrán se restringe a un mínimo y la cantidad de fase acuosa en el destilado (ácido acético, metanol y otros) es también menor que en la carbonización normal. El rendimiento del carbón en el producto carbonizado aumenta, además, la temperatura para la pirólisis es menor. La carbonización bajo estas condiciones produce (después de la remoción de agente activante) un buen carbón activado. Los agentes activantes más usados son el cloruro de zinc, sulfato de potasio, ácido sulfúrico y fosfórico, algunos hidróxidos de los metales alcalinos, cloruro de magnesio y calcio, entre otros.

La materia prima se trata a una elevada temperatura con el agente activante para formar una solución concentrada, la celulosa y otros componentes son degradados formándose una masa plástica la cual se calienta en un horno rotatorio para su descomposición pirolítica. El producto calcinado se enfría y el agente activante se extrae de él.

La activación química se lleva a cabo a temperaturas de 400 a 1 000°C. Estas temperaturas son menores que las que se necesitan para la activación con agentes gaseosos (activación física), esto promueve el desarrollo de una estructura porosa, bajo estas condiciones se forman cristales elementales de pequeñas dimensiones.

Un factor importante en la activación química es el grado (coeficiente) de impregnación; éste es la relación en peso de la sal activante anhidra a la materia prima seca. El efecto del grado de impregnación sobre la porosidad del producto resultante se manifiesta

en el hecho de que el volumen de la sal en el material carbonizado es igual al volumen de los poros los cuales son liberados en su extracción. El grado de impregnación es en principio, una medida - similar del grado de activación química, como lo es la magnitud -- del quemado en la activación física.

PRODUCCION DE CARBON ACTIVO POR ACTIVACION DEL PRODUCTO INTERMEDIO CARBONIZADO CON UN AGENTE GASEOSO ("ACTIVACION FISICA"): El método por el cual el producto es carbonizado (carbonización) tiene un efecto muy marcado sobre la activación y la calidad del producto - final. El material a carbonizar puede ser madera, hulla natural y otros materiales carbonaceos.

En la fase inicial de la carbonización, por ejemplo de la madera, a una temperatura de 170°C o un poco más, el material es secado, - arriba de esta temperatura la madera empieza a ser parcialmente -- degradada, con el desprendimiento de monóxido de carbono, dióxido de carbono y ácido acético. En la región de aproximadamente 270-280°C se establece la descomposición exotérmica, durante la cual - una considerable cantidad de alquitrán, metanol y otras sustancias se forman. La carbonización se completa por calentamiento a una temperatura de 400-600°C, durante esta fase del proceso el contenido de carbón en el producto alcanza el valor usual de aproximadamente 80%, después de esto se activa el producto con el agente gaseoso que puede ser vapor, dióxido de carbono y oxígeno (aire) entre los más usados, los menos usados para la activación son el cloro, vapores de azufre, dióxido de azufre, amoníaco entre otros. - La remoción de carbón desorganizado y el quemado no uniforme de -- los cristales elementales, conduce en la primera fase de activación a la formación de nuevos poros (al desarrollo de la estructura microporosa). En la fase siguiente se intensifica el ensanchamiento de los poros ya existentes, o la formación de poros de mayor tamaño por el completo quemado de las paredes entre microporos adyacentes. Esto conduce a un aumento en el volumen de los poros transicionales y macroporos, en tanto que el volumen de los microporos disminuye.

Se usa el término denominado quemado (burn-off) como una medida del grado de activación, el cual es el porcentaje de disminución en peso del material durante la activación, referido al peso original -- del producto carbonizado. De acuerdo a Dubinin, cuando el quemado (burn-off) es menor de 50 por ciento se obtiene un carbón activado microporoso, y cuando el quemado es entre 50 y 75 por ciento, el -- producto es de estructura mezclada y contiene microporos y macroporos. El producto intermedio carbonizado contiene esquinas y lados que tienen valencias incompletas y son llamados centros activos los cuales se aumentan en la activación. En la reacción del carbón -- con un agente activante gaseoso, se forman temporalmente compuestos sobre los sitios activos, su descomposición provoca que el carbón oxidado sea removido de la superficie como óxido gaseoso (dióxido y monóxido de carbono), como resultado de eso, átomos de carbono no saturados se forman sobre la superficie del cristal y los sitios ac-- tivos son así otra vez preparados para reaccionar con más moléculas de agente activante.

ESTRUCTURA CRISTALINA ELEMENTAL: El carbón activado y todos los -- demás materiales carbonaceos tienen una estructura y propiedades -- más o menos similares a las del grafito. Según algunos autores, -- el grafito, una de las dos modificaciones cristalinas del carbón, -- está compuesto de capas planas formadas por átomos de carbono ordenada

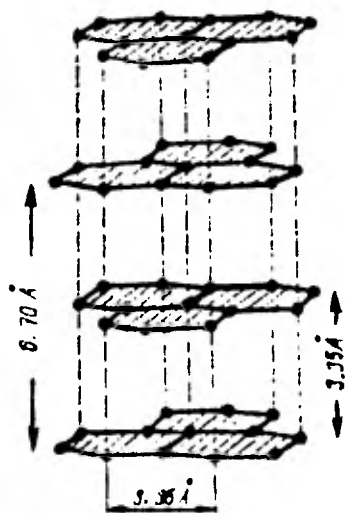


Figura 0-1: Estructura del grafito.

dos en hexágonos regulares, similares a aquellos en los anillos aromáticos de los compuestos orgánicos (fig. 0-1).

Este ordenamiento es típico; en algunos grafitos, sin embargo, una cierta fracción de los planos forman un arreglo rombohedral. La estructura del carbón activado es menos ordenada que la del grafito. Sobre la base del análisis de rayos X, Riley⁽²⁾ propuso dos tipos de estructura para el carbón activo (y otros tipos de carbón). El primer tipo de estructura consiste en cristalitas elementales; éstos están en dos dimensiones análogos al grafito, están compuestos de capas paralelas de átomos de carbono ordenados hexagonalmente. Esta estructura difiere de la del grafito en que los planos paralelos no están perfectamente orientados con respecto a un eje perpendicular común, el ángulo de desplazamiento de una capa con respecto a otra es al azar y las capas se traslapan una a otra irregularmente. Para este arreglo Biscoi y Warren han propuesto el término -- "estructura turboestrática". La orientación mutua de los cristalitas elementales es completamente al azar, sus dimensiones dependen principalmente de la temperatura de carbonización. Las dimensiones de los cristalitas elementales pueden ser considerablemente aumentadas con un tratamiento a alta temperatura.

El segundo tipo de estructura, Riley lo describe como una desordenada red espacial eslabonada transversalmente a los hexágonos de átomos de carbono, los cuales resultan de su deflección a partir de -- los planos de las capas grafiticas. Esta estructura es probablemente estabilizada por hetero-átomos, en primer lugar por oxígeno. De acuerdo a Riley, un gran número de carbones exhiben ambos tipos de estructura.

Sobre la base de numerosas investigaciones con rayos X de diferentes materiales carbonaceos, Franklin⁽³⁾ dividió a todos estos materiales, con la excepción del diamante, en dos clases distintas: grafitizados (suaves) y no grafitizados (duros). (Fig. 0-2).

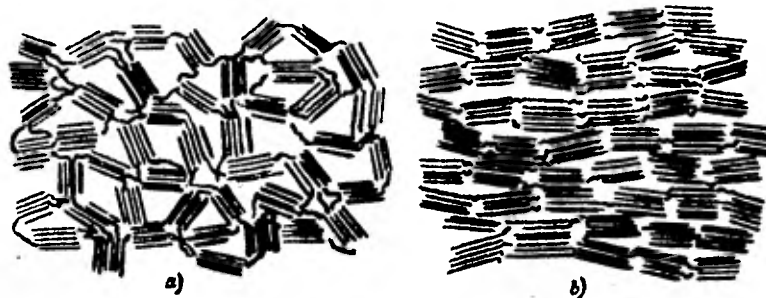


Figura 0-2. Representación esquemática de:
 (a) la estructura no grafitica y
 (b) la estructura grafitica
 del carbón activado

El carbón no grafitizado es duro, exhibe muy desarrollada estructura microporosa. El diámetro de la mayor capa grafitica es de 70 \AA a lo más, y el número de capas paralelas en un cristal elemental es de 12 máximo.

El carbón grafitizado es suave, su estructura porosa es menos desarrollada y el cristalito contiene un gran número de capas paralelas que tienden a ser orientadas paralelamente una de otra. Además de la diferencia en la estructura cristalográfica grafitica y no grafitica, exhiben diferencia en sus densidades, estructura porosa, susceptibilidad magnética, concentración de electrones no apareados y propiedades ópticas.

POROSIDAD: Durante el proceso de activación los espacios entre los cristalitos elementales se despejan de varios compuestos carbonaceos y carbón no organizado, además es también removido parcial-

mente carbono de las capas grafiticas de los cristalitas elementales. Los espacios que resultan son llamados poros. Un proceso de activación adecuado causa la formación de un número enorme de poros así que el área de la superficie total de sus paredes, es - decir, la superficie interna del carbón activado es muy grande y esta es la principal razón de su gran capacidad de adsorción. El área de la superficie externa (la superficie geométrica), es prácticamente despreciable en comparación con la interna. Es muy difícil tener información sobre la forma de los poros. Las investigaciones muestran que hay poros con una entrada reducida (forma de tintero), poros de la forma de capilares abiertos de ambos lados o de uno solo, poros en la forma de más o menos rendijas regulares entre dos planos, en forma de V, poros cónicos y de otras formas. La forma de los poros depende del método de activación del carbón.

El carbón activado usualmente tiene poros de varios tipos, M.M. - Dubinin introduce una clasificación de poros en tres grupos: microporos, poros transicionales y macroporos.

De acuerdo a Dubinin, los microporos son poros de un tamaño tal que se llenan completamente a la presión relativa; que corresponde al comienzo de la curva de histéresis, lo cual significa que - en estos poros la condensación capilar no tiene lugar. De acuerdo a este criterio, el radio efectivo del microporo es menor de - 20 Å.

POROS TRANSICIONALES: Son aquellos en los cuales puede tener lugar condensación capilar con la formación de un menisco del adsorbato licuado, este fenómeno usualmente produce la curva de histéresis sobre la isoterma de adsorción. El tamaño de los poros transicionales está en el intervalo de un radio efectivo de aproximadamente 20 a 500 hasta 1 000 Å.

Los poros de un radio efectivo mayor de 500-1000 Å, no pueden ser llenados por condensación capilar, son clasificados por Dubinin como macroporos. En carbones activos el radio efectivo de estos macroporos está en el intervalo de 5 000 a 20 000 Å.

La estructura de los tipos usuales de carbón activo contiene microporos, poros transicionales y macroporos, ya que durante el proceso de activación para formar nuevos poros, los ya existentes son aumentados. Cada uno de estos grupos de poros tienen una función específica en el proceso de adsorción. La estructura porosa del carbón activado se arregla de acuerdo al siguiente patrón: los macroporos se abren directamente a la superficie externa de las partículas, los poros transicionales son ramas de los macroporos y -- los microporos son ramas de los poros transicionales. Así, los macroporos permiten a las moléculas de adsorbato pasar rápidamente a los poros más pequeños situados en lo más profundo de las partículas del carbón activado. Debido a su área superficial muy pequeña, la cantidad adsorbida en los macroporos es insignificante y debido a su gran radio, no ocurre en ellos condensación capilar.

Dubinin⁽⁴⁾ y otros han clasificado a los carbones activados en dos tipos de estructuras. Al primer tipo de estructura pertenece el carbón activo conteniendo predominantemente microporos, el segundo tipo de estructura comprende carbones activos con poros de mayor tamaño. Carbones activos conteniendo ambos tipos de poros (micro y macroporos) así como una apreciable fracción de poros transicionales, son llamados carbones activos del tipo de estructura mezclada.

Para la adsorción de vapores y gases de una mezcla de las cuales estén presente en pequeñas concentraciones, los carbones activos macroporosos son los más adecuados. Pero carbones activos usados en la adsorción de vapores de solventes orgánicos a partir de los cuales se liberarán contener una cierta fracción de poros -- frecuentemente una pequeña variación en la poro-

sidad produce marcados cambios en las propiedades funcionales de un carbón activado.

ESTRUCTURA QUIMICA DEL CARBON ACTIVO: La capacidad de adsorción del carbón activado es determinada no únicamente por su estructura porosa, sino también por su composición química. La componente decisiva de las fuerzas de adsorción sobre una superficie carbonacea altamente ordenada es la componente de dispersión de las fuerzas de van der Waals. Disturbios en la estructura microcristalina elemental como por ejemplo, la presencia de capas graffíticas imperfectas (parcialmente quemadas) en los cristalitos obviamente cambian el arreglo de las nubes electrónicas en el esqueleto del carbón. Como un resultado valencias residuales o electrones despareados aparecen, esto influye en las propiedades de adsorción del carbón activado, especialmente para sustancias polares o polarizables.

Otro tipo de disturbio es la presencia de hetero-átomos en la estructura del carbón. El carbón activo contiene dos tipos de impurezas no carbonaceas, una de ellas son representadas por elementos enlazados químicamente, como oxígeno e hidrógeno, que quedan remanentes en la estructura del carbón activo como resultado de una carbonización imperfecta o que se enlazan a la superficie durante la activación, por ejemplo cloro. El otro tipo de impureza consiste de ceniza, la cual es la parte no orgánica del producto (que pueden ser pequeñas cantidades de potasio, aluminio, silicón, sodio y óxidos de fierro, y en menor cantidad magnesio, calcio, boro, cobre, plata, zinc y estaño, trazas de litio, rubidio, estroncio y plomo).

Algunas veces es deseable algún contenido de ceniza en el carbón para una determinada adsorción, otras veces es necesario lavar el carbón para eliminar estas cenizas. La presencia de átomos de oxígeno e hidrógeno causan un gran efecto en las propiedades del carbón activo.

APLICACIONES DEL CARBON ACTIVO: El carbón activado tiene una amplia aplicación en la industria y las técnicas de laboratorio. - A continuación se muestra un resumen de sus principales aplicaciones.

- 0.1. Adsorción de gases y vapores de su mezcla con aire.
 - 0.1.1. Recuperación de disolventes.
 - 0.1.2. Deodorización de aire.
 - 0.1.3. Mascarillas contra gases tóxicos.
 - 0.1.4. Purificación de aire para propósitos técnicos.

- 0.2 Separación de hidrocarburos gaseosos.
 - 0.2.1. Recuperación de benceno.
 - 0.2.2. Recuperación de gasolina, propano y butano del gas natural.
 - 0.2.3. Procesamiento de los gases de salida de la síntesis de fischer-tropsch.
 - 0.2.4. Separación de mezclas gaseosas por adsorción continua.

0.3 Aplicación industrial de la adsorción en soluciones.

- 0.3.1. Procesamiento de alimentos: tratamiento del espíritu de vino y vino. Tratamiento de la cerveza. Refinación de aceites y grasas.
- 0.3.2. Manufactura del azúcar.
- 0.3.3. Industria química: Decoloración de sustancias orgánicas. Recuperación de sustancias disueltas a partir de soluciones diluidas. Depirogenación de soluciones para inyecciones hipodérmicas. En química inorgánica para recobrar componentes valiosos en extractos minerales o de lavado. En las minas de oro para la adsorción de los extractos de cianuro. En el proceso de los minerales de manganeso y níquel. Para separar uranio de otros minerales. Para separar renio de zinc, cadmio y talio.
- 0.3.4. Para purificar los baños de electroplateado.
- 0.3.5. Remoción de fenol de aguas de desecho.
- 0.3.6. Refinación de aceites minerales y combustibles líquidos.

0.4. Aplicaciones del carbón activo basadas - en su reactividad y propiedades catalíticas.

- 0.4.1. Tratamiento del agua potable.
- 0.4.2. Desulfurización de los gases industriales.
- 0.4.3. Catálisis en la industria química: Catálisis sobre carbón activo sin modificar. Carbón activo como soporte de catalizadores.
- 0.4.4. Celdas galvánicas.
- 0.4.5. Celdas de combustible.

0.5. Usos del carbón activo en el laboratorio.

- 0.5.1. Adsorción a partir de soluciones: Decolorar, separar y aislar compuestos en solución. Como soporte para impregnar sustancias adsorbentes específicas.
- 0.5.2. Vacío y técnicas de laboratorio: Recipientes para vacío. Sepa--rar o purificar mezclas gaseosas. Almacenamiento de gases en estado adsorbido.
- 0.5.3. Determinación del contenido total de sustancias adsorbidas en el aire y gases industriales.
- 0.5.4. Cromatografía de gases.

0.6. Varios usos del carbón activado.

0.6.1. Tecnología nuclear.

0.6.2. Carbón activo medicinal.

0.6.3. Varios usos menores del carbón activo.

0.6.4. Deshechos que contienen carbón son usados como sustitutos del carbón activado.

0.1. Adsorción de gases y vapores de su mezcla con aire.

0.1.1. Recuperación de disolventes: Para la recuperación de disolventes en la industria el mejor método actual es su adsorción sobre carbón activo. La tecnología para recuperación de disolventes es muy simple. El aire que contiene el vapor del disolvente se hace pasar a través de una cama de carbón activo sobre la cual el vapor del disolvente es adsorbido, cuando la capacidad de adsorción del lecho se alcanza, el disolvente adsorbido se remueve por desorción del vapor adsorbido. El carbón activo es secado y enfriado para entrar de nuevo al ciclo de adsorción.

0.1.2. Deodorización de aire: El mejor método para deodorizar es su filtración sobre carbón activo. El aire a ser purificado es pasado a través de filtros llenos de carbón activo granulado finamente, el cual proporciona una gran área de filtración en un pequeño volumen y se mantiene una baja resistencia al flujo. La deodorización es comunmente usada en la ventilación de establecimientos públicos. Otro campo de aplicación es en la ventilación de cuartos de almacenamiento fríos y en cuartos de almacenamiento de alimentos.

En años recientes, debido al aumento de la contaminación - del aire en las grandes ciudades, la deodorización también se hace importante. En los Angeles el carbón activo ha sido usado con éxito como una protección anti-smog, es el componente efectivo en los desodorantes caseros de refrigerador y en la purificación del aire en los establecimientos industriales.

0.1.3. Mascarillas: El carbón activado fué usado primeramente a gran escala contra sustancias tóxicas durante la primera guerra mundial, que se hace indispensable para las máscaras de gases cuando los gases de guerra eran de baja reactividad química. En la actualidad se utiliza en mascarillas contra gases tóxicos militares e industriales. El carbón activo por si mismo da una protección suficiente -- contra sustancias fácilmente adsorbibles a temperatura normal. Para que sirva como sorbente universal, debe modificarse por impregnación con reactivos adecuados.

0.1.4. Purificación de aire para propósitos técnicos: El carbón activado es frecuentemente usado para purificar aire comprimido que se usa para el proceso de alimentos, para la remoción de fierro del agua por aereación, etc.

0.2. Separación de hidrocarburos gaseosos.
=====

0.2.1. Recuperación de benceno de los gases de las ciudades: Es en principio similar al proceso de recuperación de disolventes.

0.2.2. Recuperación de gasolina, propano y butano del gas natural: La adsorción sobre carbón activo ha sido adoptada en forma general actualmente con la adsorción, condensación a baja temperatura y rectificación. La recuperación de gasolina,

propano y butano del gas natural por adsorción es un proceso complejo, siendo un ejemplo de adsorción dinámica de -- multicomponentes. El proceso es similar al usado para recuperar disolventes.

0.2.3. Procesamiento de los gases de salida de la síntesis de Fischer-tropsch: En este proceso por un método de desorción se recuperan los hidrocarburos de los gases de salida, eliminando el dióxido de carbono indeseable, además la separación es de alta selectividad. El proceso es similar al de recuperación de gasolina del gas natural. El proceso opera con cuatro pasos alternados, adsorción, desorción con vapor, secado y enfriado.

0.2.4. Separación de mezclas gaseosas por adsorción continua: En esta separación se ha remplazado el sistema de operación intermitente de adsorción tradicional por un sistema de operación continua aunque debido a su difícil tecnología no es muy exitoso.

0.3 Aplicación industrial de la adsorción en soluciones.
=====

0.3.1. Tratamiento de espíritu del vino y vino con carbón activado: Para refinar un espíritu neutro, éste se filtra a través de un lecho de carbón activo granular, las últimas trazas de aceite son removidas obteniéndose un espíritu especial, el cual es usado para bebidas alcohólicas. En la producción de brandies, la adsorción sobre el carbón sirve para quitar sabores indeseables, por ejemplo, de corcho, de hule, kerosina, etc., los cuales han sido recogidos durante la manufactura y almacenamiento. El carbón activado también reduce la cantidad de aldehidos, aceites y otras cosas en el destilado y acelerará su madurez. El carbón activado usado en la fabricación de vino debe reunir un es

pecial requerimiento. Es añadido pulverizado al vino, en una cierta cantidad para remover olores y modificar el color hasta las características deseadas.

En el tratamiento de la cerveza con carbón activado, éste es usado en varios pasos del proceso, por ejemplo, en el tratamiento del agua y en la purificación del aire y del dióxido de carbono. Es también usado en el proceso de fermentación, para corregir el color de la cerveza, para remover olores debido a fenoles, materias colorantes y materia producida por las levaduras.

En la refinación de aceites y grasas el carbón activado es usado como agente de blanqueo junto con arcillas activadas. Las grasas pueden decolorarse en gran medida con carbón activado, mejor que con las arcillas blanqueadoras.

- 0.3.2. Manufactura del azúcar: La decoloración de las soluciones de azúcar por adsorción es empleada en la manufactura del azúcar blanca.
- 0.3.3. En la industria química en general el más amplio uso del carbón activado en la adsorción en solución, es la decoloración de sustancias orgánicas. Es usado para remover impurezas poliméricas las cuales oscurecen el producto y producen dificultades técnicas del proceso, especialmente en la cristalización. En suma en la decoloración por adsorción el carbón activado tiene un efecto clarificante; esto ayuda a la remoción de sustancias coloidales y sólidos. Algunas aplicaciones de la decoloración por adsorción es en la industria del glicerol, ácido láctico y sus sales, ácido glutámico y tartárico, recuperación de sustancias disueltas en soluciones diluidas (usada en el laboratorio para aislar sustancias naturales), depirogenación de soluciones para inyecciones hipodérmicas. En química orgánica no se usa mucho como decolorante, sino más bien para la recupera

ción de componentes valiosos de las soluciones de desecho. En las minas de oro el carbón activado ha sido usado para la adsorción de los extractos de cianuro. También se han encontrado aplicaciones del carbón activo en el proceso de los minerales de níquel y manganeso. Ha sido considerado como un medio posible para remover agentes flotantes de concentrados minerales. Por medio del carbón activado, el renio puede ser separado de su mezcla con zinc, cadmio y tallo en el proceso Mansfeld.

0.3.4. Purificación de los baños de electroplateado: En los baños de electroplateado las impurezas orgánicas, tales como aceites emulsificados y grasas, residuos de lacas, productos de descomposición de agentes humectantes y abrillantado res, productos de descomposición de hule y otros se acumulan y deterioran la superficie plateada. Los sólidos suspendidos son fácilmente removidos por filtración, pero esto es insuficiente y debe ser complementado por la purificación con carbón activado. Se emplea en los baños de plaateado de níquel, cobre, estaño y a todos los baños cianurados.

0.3.5. Remoción de fenol de las aguas de desecho: El desarrollo industrial y su concentración en ciertas regiones acarrear problemas de la contaminación del agua. Surgen serios problemas de contaminación de las aguas de desecho conteniendo fenol, aguas que provienen de plantas industriales. Los fenoles vuelven al agua altamente tóxica aún a muy bajas concentraciones, su presencia hace muy difícil y aún imposible preparar agua potable de tales fuentes. Un gran número de procesos han sido propuestos para la remoción de fe nol de las aguas de desecho, uno de estos métodos es la adsorción sobre carbón activado.

0.3.6. Refinación de aceites minerales y combustibles líquidos: -
Aunque el carbón activo es un efectivo adsorbente para aceites minerales, su aplicación se restringe por su alto precio, es más usado en la preparación de productos especiales tales como parafinas, vaselinas y aceites para propósitos medicinales.

El carbón activo impregnado con hidróxido de sodio es usado para remover compuestos que contienen azufre en la gasolina.

La gasolina de la destilación primaria del aceite crudo es tratada en un adsorbedor lleno con carbón granular barato, tratado con hidróxido de sodio antes de pasar a la siguiente columna de destilación. Los mercaptanos son removidos de la gasolina por adsorción.

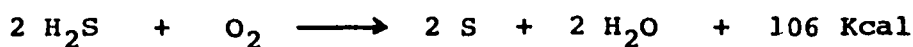
0.4 Aplicaciones del carbón activo basadas en su reactividad y propiedades catalíticas.

0.4.1. Tratamiento del agua potable; Los abastos de agua potable para las ciudades pueden no ser suficientes y de aquí que el agua de estanques, ríos y lagunas tienen que ser tratadas en gran escala. Un paso importante en el tratamiento es la cloración, la cual sirve como desinfectante y descompone mucha de la materia orgánica presente en el agua. Cualquier exceso de cloro en la fase final del tratamiento debe ser removido por filtración a través de un lecho de carbón activado, el cual es efectivo para el tratamiento del agua no únicamente por su reactividad química (decloración) sino también por sus propiedades adsorbentes. Las aguas superficiales (ríos, lagos, lagunas) contienen materias que si no son suficientemente removidas en el paso de deodorización, imparten al agua un olor y sabor des

gradable las cuales se originan en el proceso biológico -- que tiene lugar durante el crecimiento de algas en el agua antes de ser tratada y de impurezas llevadas con el agua -- de desecho que van a dar a los depósitos superficiales, -- por ejemplo, detergentes. Un especial contaminante muy serio es el fenol, que durante la cloración se transforma en el clorofenol de olor repugnante. La adsorción sobre carbón activado sirve para remover estas sustancias o por lo menos reducir su cantidad.

El agua es tratada con carbón activado ya sea por filtración a través de un lecho de carbón granular en decloradores, o por tratamiento con carbón pulverizado.

- 0.4.2. Desulfuración de gases industriales: El carbón activado es usado para la desulfuración de gases industriales debido a que cataliza la oxidación del sulfuro de hidrógeno con oxígeno de acuerdo a la siguiente reacción:



El azufre formado es depositado en los poros del carbón activado.

Por este método el sulfuro de hidrógeno puede ser casi completamente removido del gas. Después de un cierto tiempo la actividad catalítica decrece, la superficie del carbón se bloquea con el azufre. Cuando el H_2S en el gas tratado excede el límite prescrito, el carbón activado es regenerado por extracción.

- 0.4.3. Catálisis en la industria química: El carbón activado no posee solamente propiedades de adsorción, sino también importantes propiedades catalíticas las cuales son la base de muchas de sus aplicaciones industriales. Su actividad

catalítica se debe a la superficie del carbón y a los compuestos superficiales del mismo, así como al material heterogéneo especialmente cenizas. Frecuentemente sus propiedades catalíticas resultan de un tratamiento especial, por ejemplo impregnación con sales de muchos metales pesados o cubriendo la superficie con metales reducidos, aunque en tales casos el carbón activado actúa esencialmente como un soporte poroso, su estructura física y química influye marcadamente en sus propiedades catalíticas.

El carbón activado cataliza un gran número de reacciones de oxidación, hidrólisis y descomposición. Sobre el mecanismo catalítico, sin embargo, es poco conocido. Probablemente la superficie compleja del carbón y el oxígeno son los principales responsables de este efecto catalítico.

Ciertas aplicaciones en las cuales las propiedades catalíticas del carbón activado son utilizadas, aunque no directamente con la industria química son: la desulfuración de los gases en la industria de los combustibles, producción de celdas galvánicas en las cuales el carbón activado actúa como depolarizador. La remoción de sustancias tóxicas por carbón activado en las mascarillas de protección está frecuentemente basado en reacciones catalíticas, por ejemplo, la remoción de fosgeno, arsinas, cloruro de cianógeno e iperite. Se mencionará también la oxidación catalítica de la hidrazina con oxígeno sobre carbón activado en el cual agua y nitrógeno son los únicos productos de reacción; la reacción se usa para la remoción de oxígeno del agua para los hervidores. En algunas aplicaciones, sin embargo, la actividad catalítica tiene efectos indeseables.

De las numerosas reacciones catalizadas sobre la superficie del carbón activado no modificada unas cuantas son de

significado técnico en la industria química. Es usado en la producción de fosgeno a partir del cloro y del dióxido de carbono, se usa el carbón activado de una manera análoga para catalizar la síntesis del cloruro de sulfurilo a partir del cloro y dióxido de azufre.

El estudio de la oxidación catalítica del dióxido de azufre sobre el carbón activado ha mostrado que a temperatura ambiente esta reacción tiene lugar por el mecanismo de adsorción química de complejos de oxígeno superficiales con la formación de un producto oxidado, el cual es lavado de la superficie con agua para formar ácido sulfúrico.

Entre el dióxido de azufre y el vapor de agua sobre carbón activado a 1050 °C se produce azufre elemental.

De las reacciones de descomposición catalizada por el carbón activo, son de significado la descomposición del ácido hipocloroso o hipocloruros en el proceso de soluciones de cloruro de sodio de los electrolizadores, y la descomposición del peróxido de hidrógeno para removerlo cuando es indeseable en determinadas soluciones.

En la química orgánica es de importancia industrial la descomposición del peróxido de benzoilo⁽⁵⁾ y la copolimeración de estireno sobre carbón activo^(6,7).

El carbón activo como un soporte catalítico: El carbón activo es usado en la industria química más frecuentemente como un soporte sobre el cual una sustancia activa catalíticamente es depositada. Aún así, su papel no está limitado a ser un soporte pasivo, el cual podría ser remplazado por cualquier otro material poroso, sino que debido a su área superficial, las características de su estructura porosa y la naturaleza química de su superficie, influyen

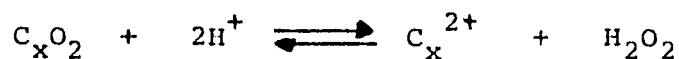
significativamente en la actividad, selectividad y vida --
útil del catalizador.

La más importante aplicación catalítica del carbón activa-
do es en la síntesis del cloruro de vinilo a partir de ace-
tileno y cloruro de hidrógeno sobre un catalizador de car-
bón activado impregnado con dicloruro de mercurio.

Uno de los catalizadores usados para la obtención del clo-
ruro de hidrógeno a partir del 1,2-dicloroetano es el car-
bón activado; su vida útil puede aumentarse impregnándolo
con cloruro de bario.

Un importante tipo de catalizador en el laboratorio y en
la industria es el de platino y paladio soportado sobre --
carbón activado, el cual es empleado para la hidrogenación
y deshidrogenación, dehidroaromatización, ciclación e iso-
merización; en la polimerización a baja presión de olefi-
nas se usa un catalizador que consiste en carbón activado
conteniendo níquel o cobalto o sus óxidos; impregnado con
álcali se usa como catalizador en la síntesis de acriloni-
trilo a partir del acetileno y el cianuro de hidrógeno; im-
pregnado con cloruro férrico se usa para preparar cloro--
fluorometano a partir del tetracloruro de carbono y fluoru-
ro de hidrógeno; para catalizar la alquilación de isopara-
finas por olefinas, compuestos complejos de haluros de bo-
ro y ácidos minerales han sido propuestos, por ejemplo --
 H_3BO_4 , BF_3 , $2HPO_3.BF_3$, depositados sobre carbón activado.

0.4.4. Celdas galvánicas: El carbón activado puede catalizar la
reducción de oxígeno gaseoso y actuar como un electrodo de
oxígeno de acuerdo a la reacción:



Esta propiedad del carbón activado es utilizada en las celdas de aire en las cuales el ánodo es zinc y el cátodo es hecho de carbón cubierto con una masa compuesta de carbón activado, carbón negro y un ingrediente impregnador. -- Cuando la celda está funcionando el zinc del ánodo pasa a la solución y transfiere al electrodo cargas negativas; - este es el proceso de oxidación.

El oxígeno el cual se difunde a través de los poros del - carbón activo es reducido en el cátodo, el primer producto es el peróxido de hidrógeno el cual se descompone en agua y oxígeno; la reducción del oxígeno sobre el cátodo es influenciada por el oxígeno complejo superficial del carbón activado, y por la cantidad y descomposición de las cenizas así como por los materiales impregnados.

0.4.5. Celdas de combustible: Un tipo de celda galvánica de -- operación continua es la llamada celda de combustible. - Los dos componentes que tienen parte en el electrodo de -- reacción (el oxígeno como agente oxidante y el hidrógeno, monóxido de carbono o hidrocarburos como los agentes reductores) son continuamente abastecidos durante la operación. Es esencial en el diseño de las celdas de combustible ga--seoso que sus electrodos sean porosos. Así, electrodos - adecuados han sido hechos de carbón activado y de un metal de porosidad apropiada.

0.5. Usos del carbón activo en el laboratorio.
=====

0.5.1. Adsorción a partir de soluciones: En los trabajos de la-
laboratorio el carbón activado es el medio más común para ad-
sorción en solución, para decolorar, aislar o separar. -
La decoloración con carbón activo es común como una opera-

ción de refinación en la cristalización, destilación y sublimación, sirve para remover impurezas poliméricas las cuales imparten al producto un color oscuro y reducen su habilidad para cristalizar. El efecto decolorante del carbón activado es debido principalmente a la adsorción de componentes indeseables, pero frecuentemente son también removidos por oxidación o descomposición hidrolítica causada por los efectos catalíticos del carbón activado.

El proceso más simple para separar o aislar sustancias de soluciones por medio de carbón activo es similar al de la decoloración: el componente a ser aislado es adsorbido sobre carbón activado suspendido en la solución, y después - de la separación por filtración, son recobrados del carbón activo en forma concentrada por elución con un disolvente adecuado.

La mejor técnica para aislar o separar sustancias es la -- cromatografía, para este propósito se usa carbón activado de grano fino.

El carbón activado debidamente preparado puede ser usado - para separar terpenos, ácidos grasos, aminoácidos aromáticos, separación de hidrocarburos, azúcares, fosfatos enlazados estéricamente y fosfonucleótidos de fosfatos minerales, acetilneuramina, ácido siálico y pepsina.

En algunos tratamientos el carbón activo pierde sus propiedades de adsorción y actúa únicamente como un acarreador + de la sustancia impregnada. Un ejemplo de éste es carbón activo impregnado con fosfatos orgánicos el cual es usado para recuperar uranio de los extractos minerales. Por impregnación con ácido oleico se obtiene un sorbente de intercambio catiónico.

Para enlazar metales ha sido propuesto impregnar carbón ac
tivado con ditizona (para cobre) y mercaptobenzotiazol (pa
ra plomo y zinc).

En química analítica ha sido recomendado para clarificar -
tierra y extractos vegetales. Esto remueve interferencias
de sustancias orgánicas, dejando la concentración de sales
prácticamente sin modificación.

0.5.2. Vacío y técnicas de laboratorio: Cuando se usan bombas -
de difusión para crear vacío, algunos aceites o vapores de
mercurio pueden entrar al espacio evacuado; esto puede ser
indeseable, en lugar de usarse una bomba de difusión los -
gases pueden ser removidos adsorbiéndolos sobre carbón ac
tivo enfriado a temperaturas bajas. El método más simple
consiste en usar un recipiente de vidrio lleno con carbón
activado granulado enfriado con aire líquido o nitrógeno -
en un frasco Dewar. El aparato y el recipiente contien
do carbón activado son primeramente evacuados con una bom
ba de tal manera que el carbón activado es desgasificado.
Cuando la presión ha sido reducida, la llave de la bomba -
es cerrada y el carbón activo es enfriado.

Cuando el carbón activo reemplaza a las bombas de vacío con
teniendo aceite o mercurio, no es necesario tener trampas
frías en la línea, esto previene la reducción de presión -
por restricción del flujo de gas y una mayor velocidad de
bombeo se alcanza, la capacidad de sorción se puede resta
blecer llevando al carbón a temperatura ambiente o mayor -
temperatura en la cual el gas es desorbido, el uso de una
bomba de vacío no es necesaria, el proceso es silencioso y
no produce vibraciones.

Un recipiente conteniendo carbón activo con un tubo de va
cío y una llave proporciona una fuente portátil de vacío;

solamente es necesario conectar el tubo a una salida de un aparato; sumergir el recipiente en aire líquido en un frasco Dewar, y abriendo la llave de paso tenemos disponible - el vacío necesario, por ejemplo, para controlar el nivel - del mercurio en las buretas de gas, manómetros, sellos, etc.

El carbón activado puede usarse en las técnicas de laboratorio para separar o purificar mezclas gaseosas basándose en la diferencia de adsorción a una temperatura dada. -- Cuando el carbón activado se enfría con aire líquido es posible remover del helio impurezas debido al aire que se -- filtra en el sistema. El método también se ha usado para purificar el ciclo de helio enriquecido con el isótopo helio³ (He³) para usarse en el ciclotrón. A -228 °C una -- mezcla de neón y helio ha sido separada sobre carbón activo.

Los gases pueden ser medidos ya sea en un sistema cerrado o de flujo, usando carbón activado. Jech⁽⁸⁾ usó carbón - activado en un sistema cerrado como un depósito de radón; por calentamiento del recipiente que contiene el carbón ac- tivado, el gas se desorbe y entra a otro aparato, cuando - el experimento concluye, el recipiente que contiene el car- bón se enfría a temperatura normal y el radón se readsorbe en el carbón activado.

0.5.3. Determinación del contenido total de sustancias adsorbidas en el aire y en gases industriales: Algunos análisis de aire y gases industriales necesitan determinar la cantidad total de sustancias adsorbidas sobre carbón activado.

Este tipo de análisis es usado especialmente para mezclas de composición indefinida, como por ejemplo, en la deter- minación de impurezas en el aire, en un control de análi- sis de un proceso cuando el gas contiene únicamente un com

ponente adsorbido o la concentración de un componente es - mucho mayor que el permitido. Una cantidad de volumen conocido se pasa sobre una cama de carbón activo granular y la cantidad adsorbida es determinada.

El carbón activado también puede usarse para acumular impu^{re}zas contenidas en el agua.

0.5.4. Cromatografía de gases: El carbón activado como soporte en columnas cromatográficas para análisis de mezclas gaseo^sas tendría una gran capacidad de adsorción, selectividad y una considerable superficie energética no homogénea.

El uso contemporáneo de la cromatografía con carbón activa^{do} para gases es más limitado que en el período inicial del desarrollo de este método analítico, debido a la demanda de aumentar la calidad de separación en una mezcla gaseosa y - al desarrollo de nuevos tipos de adsorbentes. En la cromatografía de gases, el carbón activado ha sido utilizado especialmente para el análisis de gases raros e hidrocarburos ligeros.

Aunque el número de sustancias que pueden ser separadas por una cromatografía de gases adsorbidos sobre carbón activo - es limitado, son análisis que conciernen a ramas de la industria muy importantes. Por ejemplo, las siguientes mezclas pueden ser analizadas en columnas llenas con carbón ac^tivado a diferentes temperaturas usando diferentes gases -- acarreadores: gas natural ($H_2, N_2, CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}$), ventilación de aire para minas (CH_4), gases de las ciudades - ($H_2, N_2+O_2, CO, CH_4, CO_2$), productos intermedios en la producción de etano, síntesis de gas (H_2, N_2, CO, CH_4) y gases técnicos con un alto contenido de hidrógeno, tales como gas de agua, gas generador, gas semi-agua, gas de carbonización y gases de horno de coque, gases de salida en la producción

de amoníaco (Ar , CH_4 , H_2 , N_2), gas dental (N_2 , N_2O , hidrocarburos), fracción de columnas de rectificación para separar aire líquido (He , Ne), hidrógeno en bulbos de nitrógeno y argón, y en varios hidrocarburos, mezclas de gases raros y kryptón en oxígeno. En columnas de varios metros llenas de carbón activado se han separado con éxito oxígeno y nitrógeno. Muchos más ejemplos podrían darse.

Para analizar cromatográficamente mezclas de hidrocarburos de mayor peso molecular es preferible usar otros adsorbentes. Sin embargo puede usarse carbón activado para acumular estos hidrocarburos y analizar cromatográficamente las trazas de sustancias que no se adsorbieron y permanecen gaseosas. Por ejemplo, trazas de helio y neón en gas natural pueden determinarse. Para determinar trazas de impurezas en etileno, primeramente éste se adsorbe en una columna conteniendo carbón activo saturado con vapor de bromo y en otra columna llena con carbón activo no tratado, las impurezas se adsorben y se analizan por elución. Trazas de hidrocarburos en gases de desecho de las ciudades se adsorben permanentemente en una columna conteniendo carbón activado, luego se desorben y se analizan cromatográficamente con un adsorbente adecuado.

Cuando el carbón activado es usado junto con otro adsorbente, por ejemplo un adsorbente polar, es posible separar -- mezclas que no se separarían con el carbón activado solamente. Así se han separado oxígeno, nitrógeno, metano y kryptón en una columna llena de carbón activado y malla molecular de 5 \AA , o bien se pueden usar columnas en serie, -- una con carbón activado y otras con fases líquidas sobre soportes adecuados; se han separado mezclas complejas de hidrocarburos y gases en esta forma.

Se ha intentado mejorar la eficiencia de separación del -- carbón activado modificando sus propiedades de adsorción, depositando sobre él escualeno hidrogenado, aunque raramente es usado en la práctica.

0.6 Varios usos del carbón activado.

- 0.6.1. Tecnología nuclear: Una de las aplicaciones del carbón - activado en la tecnología nuclear es como un filtro en el sistema de ventilación de emergencia del edificio del reactor nuclear. Un adsorbedor conteniendo carbón activado - es el paso final de purificación para la remoción de las - últimas trazas de yodo en este sistema (9-13) .

Elementos del combustible nuclear gastado deben ser libera- dos de los productos de decaimiento radiactivo, especial- mente kryptón y xenón, y estos deben removerse del gas de protección, usualmente nitrógeno, helio o argón. Los sólidos son primero removidos del gas por filtración, poste- riormente pasa a un lecho de catalizador donde el oxígeno se combina con hidrógeno añadido para formar agua, el gas pasa a una torre de secado y de ahí pasa a un absorbedor - conteniendo carbón activado y se enfría a -120 °C. Cuan- do el gas de protección es nitrógeno o argón, cantidades - considerables son adsorbidas sobre el carbón activado jun- to con los componentes a ser removidos. Durante la rege- neración del carbón activado la temperatura se eleva lenta mente y los gases desorbidos son colectados en fracciones separadas. El primero es prácticamente puro gas de pro- tección y es retornado al ciclo, la segunda fracción con- tiene el producto de decaimiento radiactivo, es comprimido y se almacena en recipientes a presión.

De los reactores homogéneos es necesario regular la remoción de productos de decaimiento de uranio 235 (^{235}U), la acumulación del cual, especialmente del xenón 135 (^{135}Xe) reduce la eficiencia del proceso. Debido a su gran cantidad y alta radioactividad estos gases de desecho no pueden ser venteados directamente a la atmósfera. Usualmente -- son colectados y almacenados durante el período de decaimiento. Otro método de descontaminación es ventearlos a la atmósfera después de filtrarlos sobre carbón activado. Los productos de fisión en la corriente del gas pasa a través de un lecho de carbón activado y el equilibrio de adsorción dinámico se alcanza. La adsorción sobre el carbón activo retarda el avance de las moléculas, así que --- cuando se usa un lecho de carbón activado suficientemente profundo, gran parte del proceso de decaimiento tiene lugar en el lecho; la actividad de los gases se reduce y entonces pueden ser venteados a la atmósfera.

Las condiciones de adsorción sobre carbón activo en la tecnología nuclear son específicas y muy diferentes de otras aplicaciones. El proceso es muy costoso debido a que se debe llevar a muy bajas temperaturas. También se ha usado con algo de éxito para remover isótopos radiactivos de agua de desecho de los laboratorios de isótopos.

0.6.2. Uso del carbón activo como medicamento: El efecto benéfico del carbón activo sobre perturbaciones del sistema digestivo se han conocido y usado en medicina por largo tiempo.

En infecciones del sistema digestivo el uso del carbón activado sirve principalmente para remover bacterias tóxicas las cuales, siendo sustancias de alto peso molecular son fácilmente adsorbidas. Puede tomarse el carbón activado como un preventivo, ya que puede acumular en sus poros bacterias y posiblemente también virus.

El carbón activado se prescribe en grandes dosis en todos los casos de gastritis y en enteritis agudos. Lavados -- gástricos con una suspensión de carbón activado es usado - por ejemplo en casos de cólera.

El carbón activado es un antídoto en todos los casos de en venenamiento, por ejemplo por hongos, alimentos en descomposición, por alcaloides, metales, fósforo, fenol, etc. - Como un agente desintoxicante de eficiencia relativamente universal es irremplazable cuando la naturaleza del veneno no es conocida. El carbón activado también es usado en - la medicina veterinaria.

0.6.3. Varios usos menores del carbón activado: Para la remo-- ción de la cafeína del café, en los cigarros con un filtro antiesmog, el cual contiene carbón activado finamente gra-- nulado; purificación del dióxido de carbono para procesar alimentos y remoción de aceite a partir del vapor condensa do.

0.6.4. Desechos que contienen carbón son usados como sustitutos - del carbón activado: El proceso térmico de combustible - llevado a cabo bajo condiciones las cuales son favorables para la activación de los materiales carbonaceos (por ejem-- plo la acción del vapor y dióxido de carbono en la gasifi-- cación de combustibles) así que el desecho resultante de - la carbonización incompleta posee una cierta actividad de adsorción y puede usarse como un sustituto barato de adsor bentes. Con una adecuada separación y tratamiento, las - propiedades adsorbentes de estos materiales pueden ser me-- joradas. Su actividad es mucho más baja que la del car-- bón activo, pero son más baratos y fácilmente disponibles en grandes cantidades.

0. III. Bibliografia.

=====

1. Active carbon
Milan Smířek and Slavoj Černý
1964
Elsevier Publishing Co. L.T.D.
2. H. L. Riley, Quart. Revs., 1 (1947) 59.
3. R. E. Franklin, Proc. Roy. Soc. (London), A209 (1951) 196.
4. M. M. Dubinin, E. D. Zaverina & D. P. Timofeyev,
Zhur. ftz. khim 23 (1949) 1 129.
5. J. W. Breitenbach & H. Preussler, Oest.
Chemiker. Ztg., 51 (1950) 66.
6. J. W. Breitenbach, J. Polymer Sci. 4 (1949) 751
7. P. Smith, J. Polymer Sci. 21 (1956) 143
8. Č. Jech, in Radioisotopes in Scientific Research
(Proc. Int. Conf. Unesco in Paris, 1957), vol II
Ed. R. C. Extermann, Pergamon Press
New York - London, 158, p.491
9. M. B. Allen, Nuclear Eng. 6 (1961) 428

10. J. Pradel, G. Chevalier and F. Billard,
Comm. Energie At. (France), Rappt.
N°. 2 237 (1962)
11. Ch. Foelix and L. Gemmell, U. S. At.
Energy Comm., TID - 7677, (1963) 629
12. R. E. Adams and W. E. Browning Jr.,
U. S. At. Energy Comm., ORNL - 3726 (1965)
13. C. A. Bischoff, U. S. At. Energy Comm.,
Rept. N°. Riso - 94; Ref. Nucl. Sci.
Abstr., 19 (1965) 2873

1. ISOTERMA DE LANGMUIR

1. I. Teoría.

1. II. Práctica y resultados.

1. III. Cálculos.

1. IV. Conclusiones.

1. V. Bibliografía.

1. ISOTERMA DE LANGMUIR
=====

Determinación de superficies de carbones activados utilizando la ecuación de Langmuir.

1. I. Teoría:
=====

La adsorción es un fenómeno superficial que ocurre cuando dos fases están en contacto⁽¹⁴⁾, hay una región llamada interfase, donde la composición es diferente a la del resto de las fases. El aumento en la concentración de una sustancia en la interfase, comparada con la concentración en la mayor parte, es conocida como adsorción. El más sencillo tipo de adsorción es el de la extensión de una película de un líquido sobre la superficie de otro líquido, aunque en el presente capítulo nos referiremos solamente a la adsorción de un gas sobre un sólido a fin de obtener la isoterma de adsorción de Langmuir, la cual se usará para determinar la superficie específica del carbón activado mediante la adsorción de una solución líquida.

Sobre la superficie de un sólido pueden ser adsorbidas o fijadas sustancias de un gas o un líquido. Al sólido se le llama adsorbente o sorbente y a las partículas adsorbidas se les llama sorbato o adsorbato.

Aún las superficies más cuidadosamente pulidas, desde el punto de vista microscópica⁽¹⁵⁾, no son lisas, sino que son irregulares con ondulaciones que se alternan en toda el área. Las áreas con irregularidades son particularmente susceptibles a la presencia de campos de fuerzas residuales. En estos lugares los átomos de la su-

perficie del sólido puede atraer a otros átomos o moléculas de la fase fluida circundante. Es así que la actividad superficial de los sólidos es responsable del mecanismo de la adsorción.

ADSORCION FISICA Y ADSORCION QUIMICA

La adsorción de un gas sobre una superficie sólida puede ser física o química.

En la adsorción física el adsorbato se enlaza a la superficie con fuerzas relativamente débiles, que son de la misma naturaleza de las fuerzas de atracción que actúan en la condensación de un vapor (fuerzas de cohesión y de van der Waals). La naturaleza química de la sustancia adsorbida permanece inalterable en la adsorción, por lo cual es conocida como física o adsorción de van der Waals.

En la adsorción química, hay intercambio o compartición de electrones entre el adsorbato y la superficie del adsorbente, así que ocurre una reacción química. El enlace formado entre el adsorbente y el adsorbato es esencialmente químico y por lo tanto más fuerte que en la adsorción física. La adsorción química (o quimiadsorción o quemisorción) algunas veces requiere de energía por lo que es también llamada adsorción activada.

La diferencia de las fuerzas que causan la adsorción física y la adsorción química es responsable de otras características específicas a cada tipo de adsorción. La diferencia más común entre estas dos clases de adsorción está en la magnitud del calor de adsorción (ΔH) involucrado durante la interacción del adsorbente y el adsorbato. En la adsorción física de gases, el calor de adsorción desprendido es del orden del calor de condensación, no excede a varias kilocalorías por gramo mol (5 a 40 KJ/gmol). En la adsorción química el calor de adsorción es usualmente mucho mayor y es comparable con la energía de un enlace químico (40 a 450 KJ/gmol).

El intervalo de temperatura de adsorción es otra forma en la cual los dos tipos de adsorción difieren uno de otro. En tanto que la adsorción física no procede a temperaturas mucho mayores de las -- del punto de ebullición del adsorbato gaseoso, la adsorción química es posible a estas temperaturas. Pero esta diferencia no es -- adecuada para distinguir entre adsorción química débil y adsorción física.

Un punto más en la diferencia de la adsorción física y la química es la energía de activación. Como la condensación, la adsorción física no requiere de energía de activación. Su velocidad es muy alta, tanto que en una superficie no porosa, el proceso termina en un tiempo muy corto y la velocidad de adsorción es casi independiente de la temperatura. La velocidad de adsorción química varía dentro de un amplio intervalo de temperatura y es dependiente de muchos otros factores, siendo la energía de activación uno de estos factores. Las características fenomenológicas de los dos tipos de adsorción se resumen en la siguiente tabla:

T A B L A 1 - I

ADSORCION FISICA	ADSORCION QUIMICA
1. Fuerzas débiles de adsorción.	1. Fuerzas de mayor magnitud - que en la adsorción física.
2. Calor de adsorción desprendido inferior a 10 - kcal/gmol (1 a 20,000 cal/gmol).	2. Calor de adsorción superior a 20 kcal/gmol (de 10,000 a 100,000 cal/gmol).

3. La adsorción sólo es apreciable a temperaturas inferiores al punto de ebullición de la sustancia - que se adsorbe.
4. Los incrementos en la cantidad de sustancia adsorbida son más amplios a medida que se amplían los incrementos de presión -- del gas que se adsorbe.
5. La cantidad de adsorción sobre una superficie depende más de la sustancia que se adsorbe que - del adsorbente. La adsorción física no depende de una manera definitiva de las irregularidades en la naturaleza de la superficie, sino que por lo general, es directamente proporcional a - la superficie.
6. No se aprecia energía de activación en el proceso de adsorción o es muy pequeña (1,000 cal/gmol).
7. Se forman múltiples capas adsorbidas.

3. La adsorción se produce a elevadas temperaturas.
4. Los incrementos en la cantidad de sustancia adsorbida son menos amplios a medida que se amplían los incrementos de presión del - gas que se adsorbe.
5. La cantidad de adsorción - depende a la vez de la sustancia que se adsorbe y - del adsorbente.
6. Se manifiesta energía de activación en el proceso de - adsorción y su valor es elevado.
7. La adsorción da lugar a lo sumo a una monocapa (adsorción específica).

8. A baja temperatura, el equilibrio entre la superficie sólida y las moléculas del gas se alcanza rápidamente, siendo fácilmente reversible, debido a que los requerimientos de energía son muy pequeños también.

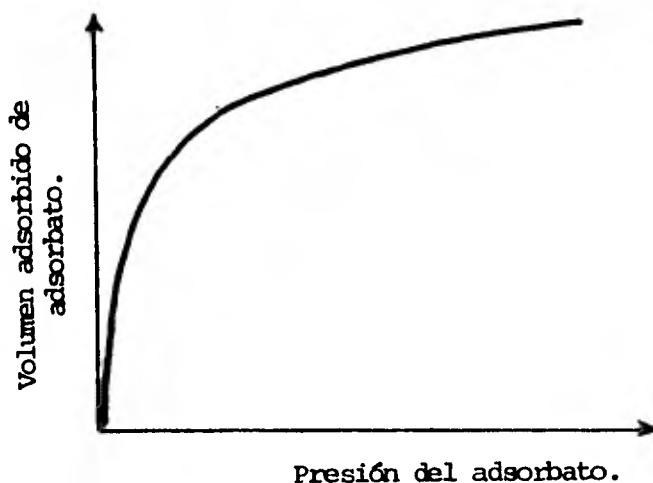
8. A baja temperatura la velocidad de los procesos de adsorción activada es menor que para los procesos físicos.

ISOTERMA DE ADSORCION⁽¹⁶⁾

Las experiencias sobre adsorción que con más frecuencia se realizan consisten en la medida de la relación entre la cantidad de gas adsorbido sobre una determinada cantidad de adsorbente (en el equilibrio adsorción-desorción) y la presión con que actúa este gas. Estas medidas se realizan, de ordinario, a temperatura constante y los resultados se representan gráficamente en la llamada isoterma de adsorción. Lo que se mide experimentalmente es, o bien el volumen de gas adsorbido por una cantidad de adsorbente o la variación del peso que experimenta el adsorbente cuando ha estado en contacto con el gas a una determinada presión.

Se han encontrado gran variedad de formas para las isotermas de adsorción. La quimiadsorción va acompañada generalmente de una curva con un tramo inicial de acusada pendiente, que gradualmente se va aproximando a una recta paralela al eje de abscisas. La parte inicial corresponde a la gran tendencia que tiene la superficie a unirse con las moléculas del gas, y la disminución de esta tendencia se atribuye a la saturación de estas fuerzas de atracción. (fig. 1-1).

Figura 1-1.



La adsorción física, por el contrario, va acompañada de una isoterma de adsorción que tiende a presentar pendiente creciente a medida que aumenta la presión del gas. Cada incremento creciente de la presión de gas origina un incremento cada vez mayor del gas adsorbido, hasta un límite que aparece cuando la presión se hace -- igual a la presión de vapor de la sustancia que se adsorbe, ya que a esta presión se produce un ascenso vertical de la isoterma debido a que se ha producido la condensación del gas. (fig. 1-2).

Figura 1 - 2



ISOTERMA DE ADSORCION DE LANGMUIR

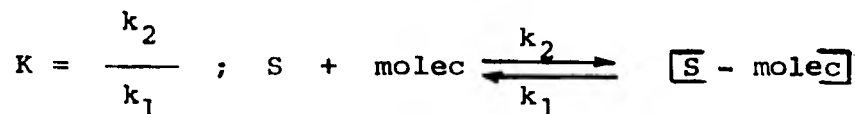
En 1916, Langmuir propuso un modelo sencillo para el comportamiento del fenómeno de adsorción, que en particular es muy útil para la quimiadsorción, limitada, en su forma original, a una capa mono molecular.

Se consideran varias suposiciones en el desarrollo de Langmuir para la isoterma de adsorción.

1. Todas las superficies del adsorbente tienen la misma actividad para la adsorción, es decir, es una superficie lisa. Sin embargo, se puede emplear el concepto de superficie irregular con centros activos, si se supone que todos los centros activos tienen la misma actividad para la adsorción y que el resto de la superficie no lo tiene, o se puede usar una actividad promedio.

2. No hay interacción entre las moléculas adsorbidas. Esto quiere decir que la cantidad adsorbida no tiene efecto en la velocidad de adsorción.
3. Toda la adsorción tiene lugar mediante el mismo mecanismo.

Langmuir consideró que en el sistema de una superficie sólida y un gas, las moléculas del gas chocarían continuamente con la superficie, y una fracción de ellas quedarían adheridas al sólido. Sin embargo, debido a las energías cinética rotacional y vibracional de las moléculas adsorbidas las de mayor energía se desprenderían continuamente de la superficie. Se establecerá un equilibrio en condiciones de estado estacionario (equilibrio dinámico), de manera tal que la velocidad a la cual las moléculas golpean la superficie y permanecen en ella por una cantidad apreciable de tiempo, se equilibrarán exactamente a la velocidad con la que las moléculas se desprenden de la superficie.



La velocidad de adsorción o de condensación será igual al número de colisiones n_c de las moléculas del gas con la superficie por segundo multiplicada por un factor F que representa la fracción de las moléculas que chocan y que se adhieren. A una temperatura fija, el número de colisiones será proporcional a la presión P del gas, y la fracción F será constante. Por lo tanto, la velocidad de adsorción por unidad de superficie limpia será $n_c F$. Esta es igual a $k_2 P$, donde k es una constante que involucra a la fracción F y a la proporcionalidad entre n_c y P .

Puesto que la adsorción se limita a una monocapa, la superficie -- puede dividirse en dos partes. La fracción θ cubierta por una capa monomolecular de moléculas adsorbidas, y la fracción $(1-\theta)$ -- que está descubierta (θ fracción de centros activos cubiertos de la superficie total; $1-\theta$ fracción de centros activos no ocupados) ya que solamente las moléculas que golpean la superficie no cubierta pueden ser adsorbidas, la velocidad de adsorción por superficie total unitaria será proporcional a $1-\theta$, esto es:

$$r_a = k_2 P (1-\theta) \frac{\text{moléculas adsorbidas}}{\text{unidad de área x unidad de tiempo}} \quad (1-1)$$

La velocidad de desadsorción o evaporación será proporcional a la fracción θ de la superficie cubierta y está dada por la expresión:

$$r_d = k_1 \theta \frac{\text{moléculas desorbidas}}{\text{unidad de área x unidad de tiempo}} \quad (1-2)$$

La expresión anterior no toma en cuenta la variación del calor con la cantidad de superficie cubierta.

La relación de equilibrio entre la superficie cubierta y la presión del gas se obtiene igualando las relaciones deducidas para la velocidad de evaporación y para la velocidad de condensación, esto es:

$$k_1 \theta = k_2 p (1-\theta) \quad (1-3)$$

Igualando estas dos velocidades en el equilibrio y resolviendo para la fracción de superficie que está cubierta se tiene:

$$\theta = \frac{k_2 P}{k_1 + k_2 P} = \frac{K_A P}{1 + K_A P} \quad (1-4)$$

donde $K_A = k_2 / k_1 =$ constante de adsorción en el equilibrio

La observación de la ecuación (1-4) destaca que se ha obtenido, -- utilizando la teoría de Langmuir, una isoterma del tipo de las que aparecen en la quimiadsorción.

Los valores experimentales de la isoterma de adsorción son las cantidades de gas adsorbidas para una cantidad en peso de adsorbente, como función de la presión del gas. Al ocurrir adsorción hasta que se forma la monocapa, la cantidad "y" de gas adsorbido a una presión determinada P y la cantidad de gas "y_m" necesario para completar la monocapa, están relacionados por la ecuación

$$\frac{y}{y_m} = \theta \quad (1-5)$$

donde y = volumen adsorbido en cm³

con lo que la ecuación (1-4) se transforma en:

$$y = \frac{y_m K_A P}{1 + K_A P} \quad (1-6)$$

Los resultados experimentales se comparan mejor con los de la teoría de Langmuir, si la ecuación (1-6) se transforma en:

$$\frac{1}{Y} = \frac{1 + K_A P}{Y_m K_A P}$$

$$\frac{1}{Y} = \frac{1}{Y_m K_A P} + \frac{1}{Y_m}$$

$$\frac{P}{Y} = \frac{1}{Y_m K_A} + \frac{P}{Y_m} \quad (1-7)$$

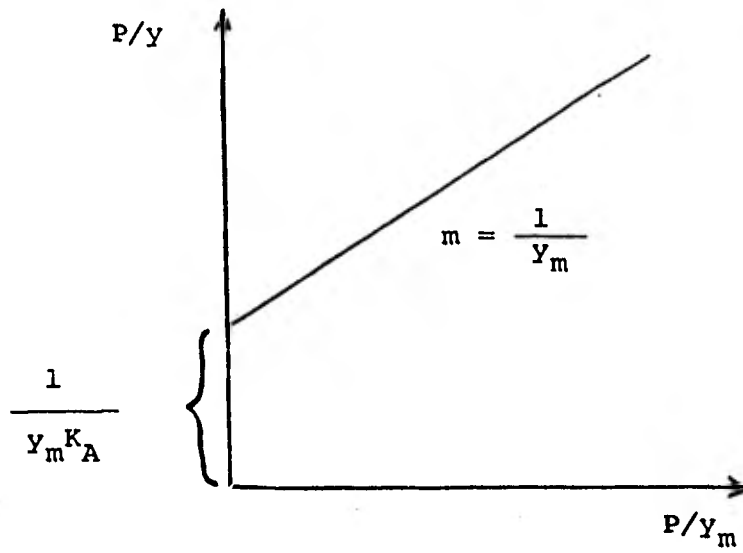
Al representar los valores de P/Y en función de P (como en la figura 1-3) debe obtenerse, si los resultados experimentales están de acuerdo con la teoría de Langmuir, una línea recta. Si resulta esta recta, la ordenada en el origen se identifica con el valor

$$\frac{1}{Y_m K_A}$$

y la pendiente con la constante

$$\frac{1}{Y_m}$$

Figura 1-3



Ecuación de la recta de la fig (1-3):

$$\frac{CE}{X} = \frac{1}{(PAEQ)(CEAC)} + \frac{CE}{CEAC} \quad (1-8)$$

donde: CE = concentración de soluto (sorbato) en el equilibrio por gramo de adsorbente, en $[\bar{mg}]$.

X = número de milimoles de sorbato adsorbidas en el equilibrio

X = (C - CE) ; C = concentración inicial de soluto en $[\bar{mg}]$.

PAEQ = $k_2 / k_1 = K_a =$ constante de equilibrio adsorción
- desorción

CEAC = número de centros activos que hay en un gramo de adsorbente. Este número informa la cantidad de moléculas de sorbato necesarias para cubrir la superficie de un gramo de adsorbente con una capa de espesor monomolecular.

$$\left[\frac{\text{milimoles de centros activos}}{\text{g de adsorbente}} \right]$$

Como el objetivo de este trabajo es determinar la superficie específica del carbón activado, obtendremos una ecuación para determinarla a partir del número de centros activos (CEAC) obtenidos de la isoterma de Langmuir.

$$S = \text{CEAC} \times 10^{-3} \times N^\circ \times W_m \times 10^{-20} \quad (1-9)$$

donde: S = superficie específica $\left[\text{m}^2 / \text{g de adsorbente} \right]$

CEAC = centros activos $\left[\text{milimoles} / \text{g de adsorbente} \right]$

$N^\circ =$ número de Avogadro = 6.023×10^{23} $\left[\text{moléculas} / \text{gmol} \right]$

$W_m =$ superficie que ocupa cada molécula en $\left[\text{Å}^2 / \text{molécula} \right]$

El último factor convierte los Å° en m^2

1. II. Práctica y resultados.
 =====

PARTE EXPERIMENTAL (17)

Se utilizó como ácido, el butírico de normalidad 0.3562 a temperatura ambiente, solución de hidróxido de sodio 0.1 N, agua destilada, indicador azul de timol (3p), rojo de cresol (lp) y seis carbones comerciales de origen nacional y extranjero, de tipo reactivo analítico, farmacéutico e industrial.

C A R B O N	N A C I O N A L I D A D	T I P O
Merck	Alemán	Reactivo analítico
Darco	Estados Unidos	- - - - -
Técnica Q.	Mexicano	- - - - -
Sigma	Mexicano	- - - - -
Cedrosa	Mexicano	Farmacéutico
Hooker	Mexicano	Industrial

A cada uno de los carbones se les hizo la prueba de acidez⁽¹⁸⁾, utilizando como indicador azul de timol-rojo de bromocresol.

El carbón Técnica Química gastó 2 ml de NaOH 0.1 N, se lavó con --- agua destilada hasta un título de 0.1 ml.

El carbón Darco sólo gastó 0.05 ml de NaOH 0.1 N, por tanto no se lavó.

El carbón Cedrosa se presentó alcalino (pH = 11), gastando en su ti

tulación 0.1 ml de ácido butírico, no se lavó.

El Sigma presentó reacción ácida y fue lavado.

El carbón Merck ya estaba neutralizado.

El Hooker se presentó muy ácido (pH = 4.5) dando un título de 8.4 ml de NaOH 0.1 N, se lavó hasta un título de 0.15 ml, su pH no cambió mucho.

Una vez lavados los carbones con agua destilada se secaron en la estufa a 98 °C.

Se hicieron 4 corridas para cada carbón.

En una corrida se pesan (en balanza analítica) cinco erlenmeyer de 125 ml con 1 g de un determinado carbón, los matraces se encuentran previamente rotulados con número de 1 al 5, se meten en la estufa para eliminar el CO₂, se enfrían en un desecador, se colocan en un baño de hielo-agua a 0 °C (como el mostrado en la fig.1-4), en el cual se han colocado ya un matraz aforado con solución de ácido butírico de normalidad conocida y un matraz con agua destilada. --- Cuando las soluciones se encuentran en el equilibrio con el baño, se colocan en el mismo los 5 erlenmeyer con carbón, procurando que no entre agua a los matraces.

Al matraz 1 se le ponen 10 ml de ácido butírico a 0 °C utilizando para ello pipeta volumétrica.

Al matraz 2 se le ponen 20 ml de ácido.

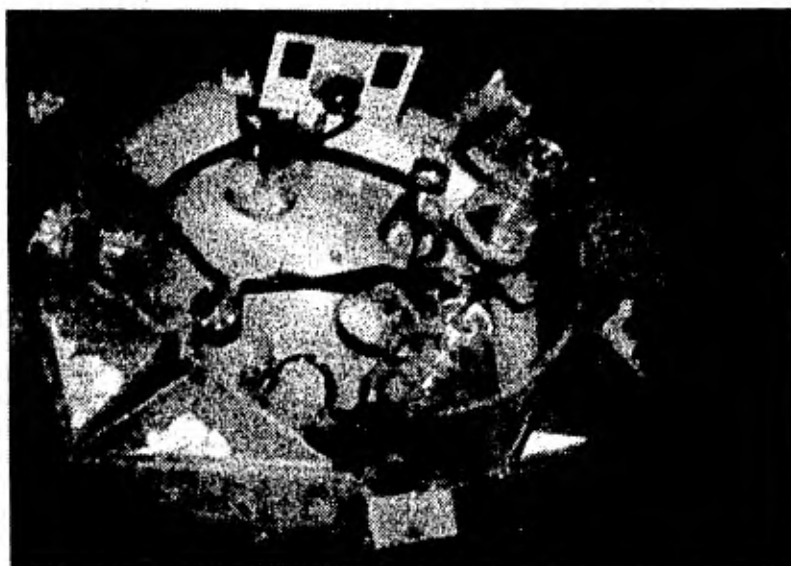
Al matraz 3 se le ponen 30 ml de ácido.

Al matraz 4 se le ponen 40 ml de ácido.

Al matraz 5 se le ponen 50 ml de ácido.

y se completa el volumen a 50 ml en cada matraz con agua destilada a la temperatura del baño.

Figura 1-4.



Se mantienen los matraces dentro del baño por una hora, agitándolos al principio y dos veces más cada quince minutos, a la hora el contenido del matraz se filtra rápidamente, con vacío, y el kitasato (previamente marcado) con el filtrado se coloca en el baño y se sigue filtrando el contenido de los otros matraces y los respectivos kitasatos se colocan otra vez en el baño, esperando quince minutos antes de titular el filtrado, con el objeto de tener a las soluciones a la temperatura del baño.

Al kitasato número 1 se le toma una alícuota de 20 ml con una pipeta volumétrica y se colocan en un erlenmeyer de 125 ml; se titula con NaOH 0.1 N.

A los kitasatos 2 y 3 se les toma una alícuota de 10 ml y se titulan.

A los kitasatos 4, 5 y solución patrón se les toma alícuotas de 5 ml y se titulan.

Se obtienen así 5 datos de títulos de NaOH para diferentes concentraciones de ácido butírico en 1 g de carbón, y un título de la solución patrón a 0 °C. Este procedimiento se repite tres veces más con un mismo carbón, siendo en total cuatro corridas para cada carbón.

El programa que calcula la Isoterma de Langmuir es alimentado con la normalidad del patrón (calculada a partir de su título) y el título de las cinco alícuotas de las concentraciones en el equilibrio e inicial de esa corrida a 0 °C, también al programa se le da la normalidad de la sosa.

El lenguaje del programa es el WATFIV.

DATOS A 0 °C PARA EL CARBON CEDROSA Y PARA UNA CORRIDA.

N_{NaOH} a 25 °C = 0.1 N.

V_{NaOH} [ml]

Patrón de ácido butírico	17.25
Alícuota de soln. de ác. butírico 1	3.65
Alícuota de soln. de ác. butírico 2	7.75
Alícuota de soln. de ác. butírico 3	14.32
Alícuota de soln. de ác. butírico 4	10.65
Alícuota de soln. de ác. butírico 5	13.95

1. III. Cálculos.
=====

$$V_{\text{NaOH}} \text{ [ml]} \times N_{\text{NaOH}} = \frac{\text{mg de ácido butírico}}{\text{meq. de ácido butírico}}$$

$$\text{meq de ácido butírico} = \frac{\text{PM de ác. butírico} / \text{valencia del ác.}}{1\ 000}$$

$$\text{PM de ácido butírico} = 88.11 \text{ [g / gmol]}$$

Acido butírico, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$, valencia = 1

$$\text{mg de ácido butírico} = V_{\text{NaOH}} \times N_{\text{NaOH}} \times \text{meq. de ác. butírico}$$

i = iniciales

$$C_i = \frac{\text{mg}_i \text{ de ác. butírico}}{\text{PM ác. butírico}} = \text{milimoles}_i \text{ de ác. butírico}$$

$$C_E = \frac{\text{mg de ác. butírico en cada muestra adsorbida}}{\text{PM de ác. butírico}}$$

C_E = milimoles de ác. butírico en el equilibrio adsorción-desorción.

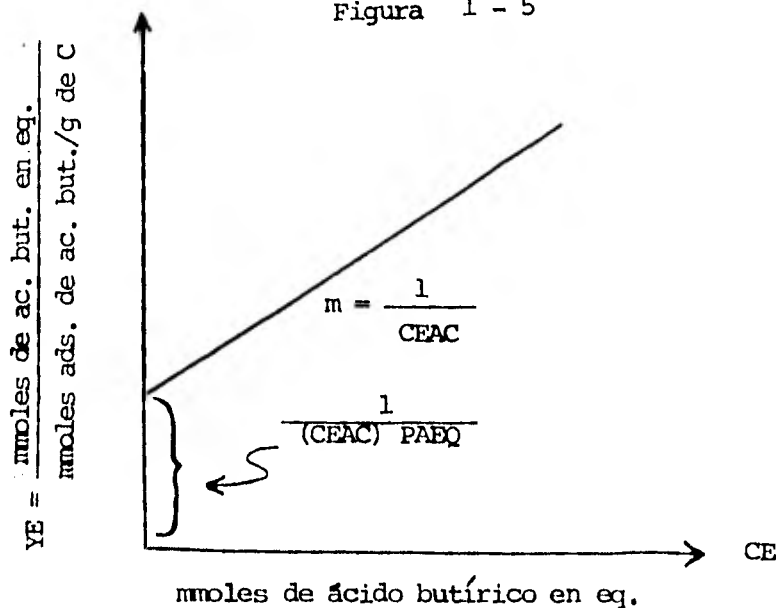
$$X = \frac{C_i - CE}{g \text{ de C}} = \frac{\text{milimoles adsorbidas de \u00e1c. but\u00edrico}}{g \text{ de carb\u00f3n}}$$

Con estos datos y usando el m\u00e9todo de m\u00ednimos cuadrados, se obtiene la ecuaci\u00f3n de la recta que mejor se ajusta al experimento. - El programa calcula la pendiente (PEND) y ordenada en el origen (ORDO) de la ecuaci\u00f3n de Langmuir y adem\u00e1s nos informa del n\u00famero de centros activos (CEAC) en milimoles que hay en un gramo de adsorbente, se obtienen tambi\u00e9n los coeficientes de correlaci\u00f3n (R) para cada isoterma. (Fig. 1-5).

Para el programa, $CE / X = YE$ (relaci\u00f3n de concentraci\u00f3n del ~~dato~~ adsorbido a la concentraci\u00f3n de equilibrio, CE, en un gramo de carb\u00f3n).

$$YE = \frac{CE}{X} = \frac{\text{milimoles de \u00e1c. but\u00edrico en equilibrio}}{\text{milimoles adsorbidos de \u00e1c. but\u00edrico/ g de C}}$$

Figura 1 - 5



$$\text{PEND} = m = \frac{\text{mmoles de \u00e1c. but. en eq.} / \frac{\text{mmoles de \u00e1c. but. adsorbido}}{\text{g de C}}}{\text{mmoles de \u00e1c. but\u00edrico en eq.}}$$

$$\text{PEND} = m = \frac{1}{\frac{\text{mmoles de \u00e1c. but\u00edrico adsorbido}}{\text{g de C}}}$$

$$\text{CEAC} = \frac{1}{\text{PEND}} = \frac{\text{mmoles de \u00e1c. but. adsorbidos para la monocapa}}{\text{g de C}}$$

El programa ya no calcula la superficie activa espec\u00edfica del carb\u00f3n, pero \u00e9ste c\u00e1lculo es el siguiente:

$$\text{CEAC} = \frac{\text{mmoles de \u00e1c. but. ads. para la monocapa}}{\text{g de C}} \times \frac{1 \text{ gmol de \u00e1c. b.}}{10^3 \text{ mmoles de \u00e1c.}}$$

$$\text{CEAC} = \frac{\text{gmol de \u00e1c. but\u00edrico}}{\text{g de C}}$$

$$1 \text{ gmol de \u00e1c. but\u00edrico} = 6.023 \times 10^{23} \text{ mol\u00e9culas de \u00e1c. but.} = N^\circ$$

W = área de una molécula de ácido butírico en $(\text{Å})^2$

$$W = \frac{20.5 \text{ Å}^2}{\text{molécula de ácido butírico}}$$

$$W = 20.5 \text{ Å}^2 \times \frac{10^{-20} \text{ m}^2}{1 \text{ Å}^2} = 20.5 \times 10^{-20} \frac{\text{m}^2}{\text{molécula de ácido}}$$

$$S = \frac{\text{CEAC mmoles de ácido but. ads. por monocapa}}{\text{g de C}} \times \frac{1 \text{ gmol de ácido but.}}{10^3 \text{ mmoles de ácido but.}}$$

$$\times 6.023 \times 10^{23} \frac{\text{moléc. de ácido}}{\text{gmol de ácido}} \times 20.5 \frac{\text{Å}^2}{\text{moléc. ácido}} \times \frac{10^{-20} \text{ m}^2}{1 \text{ Å}^2}$$

$$S = (\text{CEAC} \times 10^{-3}) \left(6.023 \times 10^{23} \frac{\text{moléc. ácido}}{\text{gmol de ácido}} \right) (20.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2)$$

$$S = \text{CEAC} \times 10^{-3} \times N^\circ \times W \times 10^{-20} \frac{\text{m}^2}{\text{g de C}}$$

A continuación se muestra una copia de la hoja de computación con los resultados de las isotermas de un determinado carbón.


```

SJOB          BBQMS
C          *****
C
C          CALCULO DE PARAMETROS DE LANGMUIR
C
C          NA=CONCENTRACION DE ACIDO
C          NB=CONCENTRACION DE BASE
C          VJ=VOLUMEN DE ALICUOTA
C          NJ=CONCENTRACION INICIAL
C          CE=CONCENTRACION EN EL EQUILIBRIO
C          YE=PARAMETROS DE EQUILIBRIO
C
C          *****
C
C
1  REAL N(10)
2  REAL NA,NB,NAA,NBV,NBD,NBC
3  INTEGFR ENE
4  DIMENSION V(10),YE(10),CE(10),XN(10)
5  DIMENSION X(20),Y(20),XV(20),XC(20),YC(20)
6  PRINT 8
7  8  FORMAT(1H1,6DX,'RESULTADOS')
8  1000 CONTINUE
9  READ 1,NA,NB
10  1  FORMAT(2F10,5)
11  IF(NA.EQ.0)GO TO 1111
12  NAA=NA*10./50.
13  NBV=NB/20.
14  NBD=NB/10.
15  NBC=NB/5.
C
C          COMIENZA LA ITERACION PARA EL CALCULO DE CONCENTRACIONES INICIALES,
C          CONCENTRACIONES EN EL EQUILIBRIO Y LOS PARAMETROS DE LANGMUIR.
C
16  READ 2,(V(J),J=1,5)
17  2  FORMAT(5F10,5)
18  DO 3 J=1,5
19  NJ=J*NAA
20  IF(J.EQ.1)GO TO 4
21  IF(J.LE.3)GO TO 5
22  CE(J)=V(J)*NBC
23  GO TO 6
24  4  CE(J)=V(J)*NBV
25  GO TO 6
26  5  CE(J)=V(J)*NBD
27  6  CONTINUE
28  3  CONTINUE
29  DO 9 J=1,5
30  XN(J)=50*(NJ-CE(J))
31  YE(J)=CE(J)/XN(J)
32  9  CONTINUE
C
C          PROGRAMA PARA HACER UN AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS PARA UNA LINEA RECTA
C          A EMPLEARSE EN LA DETERMINACION DE LOS PARAMETROS DE LANGMUIR
C
E

```

```

34     SUMX=0.0
35     SUMY=0.0
36     SUMXY=0.0
37     SUMXC=0.0
38     SUMYC=0.0
39     DO 11 J=1,ENE
40     X(J)=CE(J)
41     Y(J)=YE(J)
42     SUMX=SUMX+X(J)
43     SUMXY=SUMXY+(X(J)*Y(J))
44     SUMY=SUMY+Y(J)
45     XC(J)=(X(J))**2
46     SUMXC=SUMXC+XC(J)
47     YC(J)=(Y(J))**2
48     SUMYC=SUMYC+YC(J)
49 11 CONTINUE
50     SUMXEC=SUMX**2
51     SUMYEC=SUMY**2
52     PEND=((ENE*SUMXY)-(SUMX*SUMY))/((ENE*SUMXC)-SUMXEC)
53     ORDO=(-(SUMX*SUMXY)+(SUMXC*SUMY))/((ENE*SUMXC)-SUMXEC)
54     R=PEND*((ENE*SUMXC)-SUMXEC)/((ENE*SUMYC)-SUMYEC)**0.5)
55     CEAC=1./PEND
56     PAEQ=PEND/ORDO

```

C
C
C

IMPRESION DE RESULTADOS

```

57     PRINT 7,(VI(J),CE(J),YE(J),J=1,5)
58     7 FORMAT(1H?,/5(30X,' V=',F8.4,10X,'CE=',F8.5,10X,'YE=',E12.6//))
59     PRINT 12,PEND,ORDO,R,CEAC,PAEQ
60     12 FORMAT(1H?,///50X,'PEND=',E12.6,20X,'ORDO=',E12.6,////,70X,'R=',
61     *F5.3,////,50X,'CEAC=',E12.6,22X,'PAEQ=',E12.6,////)
61     GO TO 1000
62 1111 STOP
63     END

```

SENTRY

NA = 0.35425

NB = 0.1

t = 00C

Ac = Sulina

CARBON = Hooker

ORIGEN = ACIDO

V = 9.1000

CE = 0.04050

YE = 0.266987E-01

V = 9.9000

CE = 0.09400

YE = 0.463701E-01

V = 16.1500

CE = 0.16150

YE = 0.632713E-01

V = 11.3500

CE = 0.22700

YE = 0.804967E-01

V = 14.6500

CE = 0.29300

YE = 0.956737E-01

PEND = 0.271427E 00

ORDO = 0.179317E-01

DEF. 09B

CEAC = 0.368473E 01

PARO = 0.351747E 02

V = 9.1000

CE = 0.04050

YE = 0.261387E-01

V = 10.0000

CE = 0.10000

YE = 0.479617E-01

V = 16.2500

CE = 0.16250

YE = 0.649353E-01

V = 11.3500

CE = 0.22700

YE = 0.804967E-01

V = 14.6500

CE = 0.29300

YE = 0.956737E-01

PEND = 0.269276E 00

ORDO = 0.188251E-01

P=C.92A

Hooker

✓ CEAC=0.371339E 01

PARO=0.143751E 02

V= 8.1000	CE= 0.04050	YE=0.266887E-01
V= 9.9000	CE= 0.09900	YE=0.463701E-01
V= 15.1000	CE= 0.16100	YE=0.624639E-01
V= 11.3000	CE= 0.22600	YE=0.787459E-01
V= 14.6000	CE= 0.29200	YE=0.938157E-01

PEND=0.264029E 00

ORDD=C.183953E-01

P=C.927

✓ CEAC=0.378747E 01

PARO=0.143531E 02

CORE USAGE OBJECT CODE= 2744 BYTES, ARRAY AREA= 600 BYTES, TOTAL AREA AVAILABLE= 417408 BYTES
 DIAGNOSTICS NUMBER OF ERRORS= 0, NUMBER OF WARNINGS= 0, NUMBER OF EXTENSIONS= 0
 COMPILE TIME= 2.74 SEC, EXECUTION TIME= 1.95 SEC, NATFIV - JUL 1973 VIL4 11.55.18 FRIDAY 2 DEC 77

54074

NA = 0.35425

NB = 0.1

t = 0.0°C

Ac = Butirica

CARBÓN = HOOKER

ORIGEN = ACIDO

RESULTADOS

V = 8.1500	CE = 0.04075	YE = 0.270764E-01
V = 9.9500	CE = 0.09950	YE = 0.471565E-01
V = 16.1500	CE = 0.16150	YE = 0.632713E-01
V = 11.3500	CE = 0.22700	YE = 0.804967E-01
V = 14.6500	CE = 0.29300	YE = 0.956737E-01

PEND=0.269388E 00

ORDO=0.184611E-01

R=0.997

CEAC=0.371212E D1

PAEQ=0.145922E 02

NA =

NB = 0.1

t = 0.0°C

Ac = Propionica

CARBÓN = MERCK

ORIGEN = NEUTRO

V = 5.6000	CE = 0.02800	YE = 0.861539E-02
V = 9.8500	CE = 0.09850	YE = 0.225143E-01
V = 18.0500	CE = 0.18050	YE = 0.366498E-01
V = 13.3500	CE = 0.26700	YE = 0.508573E-01
V = 17.8000	CE = 0.35600	YE = 0.653213E-01

PEND=0.171649E 00

ORDO=0.486493E-02

R=0.999

En la tabla 1-II se muestra un ejemplo de los datos y resultados del programa para la ecuación de una isoterma correspondiente a una corrida de un determinado carbón.

T A B L A 1 - I I

C A R B O N	H O O K E R
-------------	-------------

V = 8.100	CE = 0.04050	YE = 0.266887	E -01
V = 9.900	CE = 0.09900	YE = 0.463701	E -01
V = 16.1000	CE = 0.16100	YE = 0.624639	E -01
V = 11.3000	CE = 0.22600	YE = 0.787459	E -01
V = 14.6000	CE = 0.29200	YE = 0.938157	E -01

PEND = 0.264029 E 00 ORDO = 0.183953 E -01

R = 0.997

CEAC = 0.378747 E 01 PAEQ = 0.143531 E 02

En la tabla 1-III se muestran los resultados de cada uno de los experimentos realizados y sus valores promedios

T A B L A 1 - III

Datos obtenidos de la isoterma de Langmuir a 0°C, en la adsorción de ácido butírico sobre diferentes carbones.

MARCA	R	CEAC (10^{-3} moles) g	PAEQ	ORIGEN
DARCO	0.992 0.996 0.999 0.999	2.10997 2.08757 1.92920 1.93766	34.2396 37.1011 42.6324 40.6025	LIGERAMENTE ACIDO
Promedio	0.9965 \pm 0.0038	2.01610 \pm 0.0959	38.6439 \pm 3.7203	
MERCK*	1.000 0.999 1.000 0.995	3.13980 3.36961 3.02300 3.11201	36.3551 30.8000 54.8940 42.9880	NEUTRO
Promedio	0.998 \pm 0.0023	3.16110 \pm 0.14766	41.259 \pm 10.3600	
SIGMA	0.994 0.995 0.993 0.995	3.39878 3.41069 3.19143 3.39810	13.8800 12.8105 12.7313 14.0608	ACIDO
Promedio	0.99425 \pm 0.0009	3.44975 \pm 0.0946	13.3456 \pm 0.7288	
CEBROSA	0.999 0.998 0.999 1.000	3.59347 3.55354 3.57692 3.56013	96.4828 81.4032 94.0712 95.3899	LIGERAMENTE BASICO
Promedio	0.999 \pm 0.0008	3.57101 \pm 0.0179	91.8367 \pm 7.0252	
HOOKE C	0.998 0.996 0.997 0.997	3.68423 3.71339 3.78747 3.71212	15.1367 14.3051 14.3531 14.5922	ACIDO
Promedio	0.997 \pm 0.0021	3.72430 \pm 0.0442	14.5958 \pm 0.3812	
TECNICA QUIMICA	0.9996 0.9997 0.9997 0.9996	3.93248 3.97896 4.15959 3.93179	12.6786 12.5965 11.4883 13.0458	ACIDO
Promedio	0.99965 \pm 0.0006	4.00070 \pm 0.1082	12.4523 \pm 0.6717	

* Los datos fueron tomados de la referencia¹⁰

1. IV. Conclusiones.
=====

De la tabla 1-III se hace notar que:

- a) No hay relación entre el origen del carbón y la superficie medida ya que los de mayor y menor superficie son de origen ácido. Aclaremos que todos los carbones ácidos o básicos fueron neutralizados por lavado con agua destilada antes de hacer el experimento (excepto en Darco).
- b) Parece haber relación entre el origen del carbón y el PAEQ. Es lógico que los carbones de origen básico tengan mayor interacción con los solutos ácidos y den por tanto mayores valores de PAEQ.
- c) En virtud de que las muestras fueron tomadas aleatoriamente y en escala mínima, la tabla 1-III no debe tomarse como prueba de "Control de Calidad" y este trabajo no define la mejor ni la peor marca. Además, dos muestras de la misma marca pueden dar diferente superficie por el solo hecho de pertenecer a horneadas distintas. Por ejemplo, dos lotes de carbón Sigma analizados con ácido acético dieron por resultado - 3.44 mmoles/g y 1.61 mmoles/g. Asimismo dos muestras Merck de lotes diferentes, con ácido butírico determinaron 3.10 y - 2.85 mmoles/g de centros activos.

Las superficies específicas obtenidas para cada carbón utilizando la ecuación (1-9) se encuentran en la siguiente tabla 1-IV.

T A B L A I V

<u>M A R C A</u>	<u>SUPERFICIE ESPECIFICA</u> <u>[m² / g]</u>
Darco	248.17
Merck	390.16
Sigma	424.74
Cedrosa	440.79
Hooker C.	459.31
Técnica Quím.	493.88

1. V. Bibliografía.
=====

14. Active Carbon. Manufacture, Properties and Applications.
Milan Smíšek, R. N. Dr.
Slavoj Černý, R. N. Dr., CSc
Capítulo 4
Elsevier Publishing, Company, 1970
15. Ingeniería de la Cinética Química
J. M. Smith
Capítulo 8
2a. Edición
16. Química Física
Gordon M. Barrow.
Editorial Reverté, S. A. 2a. Edición
Capítulo 24
17. Reporte de Investigación de la U. A. M. - Iztapalapa
Aparicio - Solís.
Clave F y Q 76002.
18. Aspectos Termodinámicos y Cinéticos de la Adsorción
Tesis profesional de Ingeniero Químico
Vera M.
Escuela de Químicas, Universidad de Yucatán, 1976.

2. DETERMINACION DE SUPERFICIES EN CARBONES ACTIVADOS
MEDIANTE LA ADSORCION DE AZUL DE METILENO. METODO
FOTOMETRICO

2. I. Introducci3n.

2. II. T3cnica experimental y registro de datos.

2. III. Bibliograffa.

2. DETERMINACION DE SUPERFICIES EN CARBONES ACTIVADOS MEDIANTE
=====

LA ADSORCION DE AZUL DE METILENO. METODO FOTOMETRICO.
=====

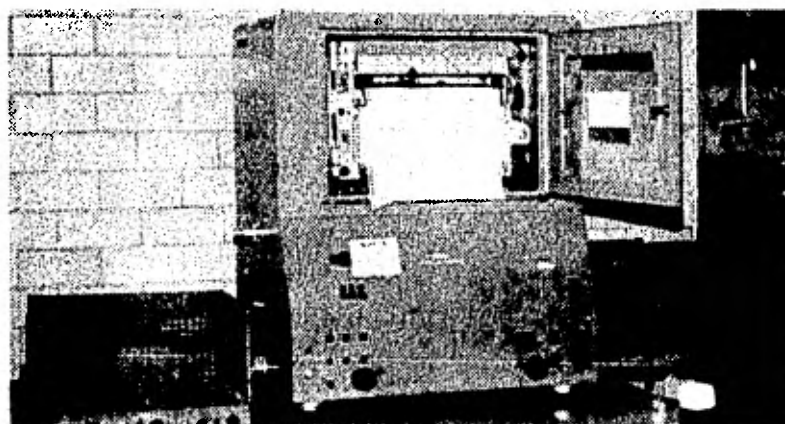
2. I. Introducción:
=====

Por este método se calcularán las superficies específicas de carbones activos de diferentes marcas, relacionando las concentraciones de azul de metileno antes y después de la adsorción, con una superficie obtenida de una ecuación empírica. Estas concentraciones serán calculadas a partir de las absorbancias leídas en un espectrofotómetro, que de acuerdo a la Ley de Lambert y Beer son directamente proporcionales (en soluciones muy diluidas).

2. II. Técnica experimental y registro de datos:
=====

Selección de la longitud de onda para las mediciones de absorbancia de azul de metileno. Se preparó una solución de azul de metileno 6×10^{-6} g/ml según técnica de la referencia⁽¹⁹⁾ y se obtuvo el espectro de absorbancia contra longitud de onda (fig. 2.2). El aparato usado es un espectrofotómetro con celdas de cuarzo, como el que se muestra en la fig. 2-1.

Figura 2-1.

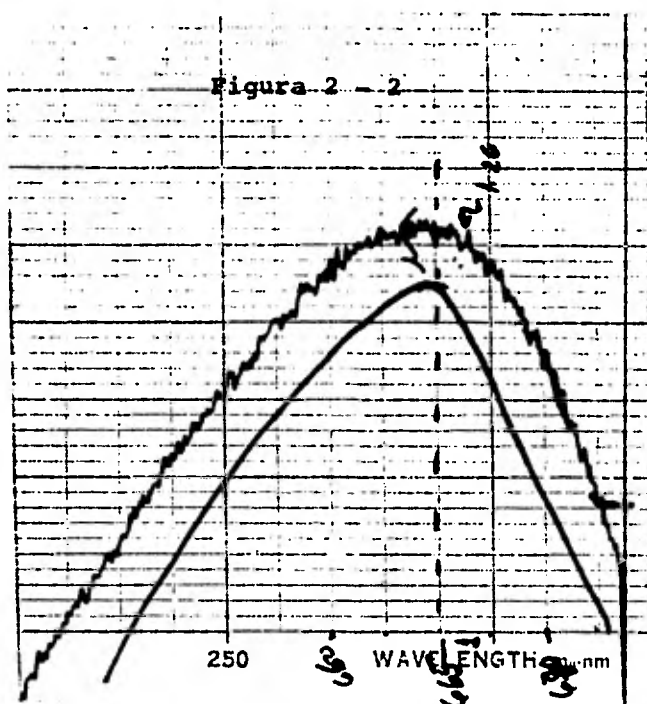


Espectrofotómetro Cary 14

La mejor longitud de onda para el experimento correspondió al valor máximo de $6\ 650\ \text{Å}$.

Figura 2-2. Selección de la longitud de onda para las mediciones de absorbancia en una solución acuosa de azul de metileno.

LONGITUD DE ONDA SELECCIONADA = 6 650 Å



SAMPLE NO. _____ DATE _____
SAMPLE: *Azul de metileno*

CONCENTRATION *6x10⁻⁶g/ml*
SOLVENT *Agua*
PATHLENGTH _____
TEMPERATURE *ambiente*

Obtención de la ecuación ajustada con los datos de la curva de calibración. De la solución de azul de metileno cuya concentración final fue de 6×10^{-6} g/ml, se toman 1, 2, 4, 5, 8 y 10 ml y se colocan respectivamente en 6 matraces aforados de 10 ml, se aforan a la marca con agua destilada y se leen las absorbancias de cada solución en el espectrofotómetro a una longitud de onda de $6,650 \text{ \AA}$ (665 m) obteniéndose los datos que se resumen en la tabla 2-I.

T A B L A 2 - I

ML DE AZUL DE METILENO	ML DE AGUA	VOLUMEN FINAL [ml]	CONCENTRACION FINAL $\times 10^6$ [g/ml]	ABSORBANCIA
1	9	10	0.6	0.105
2	8	10	1.2	0.24
4	6	10	2.4	0.50
5	5	10	3.0	0.62
8	2	10	4.8	0.985
10	0	10	6.0	1.255

Los datos anteriores (de concentración y absorbancia) fueron introducidos a un programa de mínimos cuadrados, para ser ajustados a una recta cuya ecuación resultó ser:

$$C = (4.7416 A + 0.07206) \times 10^{-1} \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$$

donde: C = concentración en mg/ml

A = absorbancia.

Obtención de la ecuación que relaciona la superficie específica de los carbones activos con el peso adsorbido de azul de metileno.

Esta ecuación fue obtenida de los datos de superficie y gramos de azul de metileno adsorbidos por gramo de carbón que reporta la referencia⁽¹⁹⁾, los cuales fueron correlacionados a una línea recta ajustada por el método de mínimos cuadrados, siendo las ordenadas la superficie de adsorción (S) y las abscisas el peso en gramos de azul de metileno adsorbido (a). La ecuación resultante es:

$$S = (7.78107 \text{ Wads} - 55.488) \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$$

Técnica experimental. Los diversos carbones comerciales se calentaron aproximadamente a 100 °C en una estufa y se enfriaron en un desecador para eliminar el dióxido de carbono. Se pesan siete matraces erlenmeyer de 250 ml, con exactitud de 0.0001 g, se colocan 0.01 g de uno de los carbones a un matraz, 0.01 g de otro carbón a otro matraz y así sucesivamente hasta agotar las seis marcas, un matraz se queda como blanco (sin carbón). A cada uno de los siete matraces se le adicionan 200 ml de solución de azul de metileno 6×10^{-6} g/ml (preparada según técnica de la referencia⁽²⁰⁾). La adición de la solución se hace en intervalos de -- ocho minutos, es decir cada 8 minutos se prepara un matraz con solución y se pone en agitación constante y tapado durante 150 minutos (cada matraz debe de cumplir este tiempo, que es el que tarda en establecerse el equilibrio de adsorción-desorción. Al primer matraz que halla cumplido este tiempo, se le quita la agitación y se le toma una muestra, la cual se centrifuga para elimi--

nar el carbón suspendido y a la solución ya clara se le mide la -
absorbancia en el espectrofotómetro, la centrifugación y la lectura
no deben llevar más de 8 minutos, para poder tomar a los 8 mi-
nutos justos una muestra del siguiente matraz que corresponda al
tiempo justo de 150 minutos. La muestra se centrifuga y se lee
su absorbancia, así se continúa hasta terminar con los seis matraces
que contienen carbón y el blanco que contiene a la solución -
patrón, la cual ha sufrido como las muestras en adsorción, la oxidación
del aire y efectos de la luz.

Con los datos obtenidos de absorbancias del patrón y de las muestras
se calcula la superficie específica de cada carbón. Los datos
y resultados se encuentran resumidos en la tabla 2-II.

T A B L A 2 - II

Adsorción de azul de metileno sobre diferentes marcas de carbones activados para calcular superficies específicas.

Método espectrofotométrico.

CARBON	PESO [g]	\bar{A}_i Solución Patrón	$C_i \times 10^3$ [mg/ml.]	Af.	$C_f \times 10^3$ [mg/ml.]	W ads. para 0.01g de C [mg]	W'ads. para 1 g de C [mg]	S específicas [m ² /g]
DARCO	0.01	1.248	5.99	0.235	1.186876	960.6248	96.06248	691.98088
MERCK	0.01	1.248	5.99	0.056	0.3381296	1130.374	113.0374	824.06392
SIGMA	0.01	1.248	5.99	0.049	0.3049384	1137.0123	113.70123	829.22924
CEDROSA	0.01	1.248	5.99	0.052	0.3191632	1134.1673	113.41673	827.01551
HOOKER	0.01	1.248	5.99	0.050	0.30968	1136.064	113.6064	828.49135
T.Q.	0.01	1.248	5.99	0.03	0.214848	1115.0304	115.50304	843.24923

C_i = patrón

$V_i = V_f = 200$ ml de azul de metileno 6×10^{-6} g/ml.

$C_i = (4.7416 A_i + 0.0726) \times 10^{-3}$ mg/ml.

$C_f = (4.7416 A_f + 0.0726) \times 10^{-3}$ mg/ml.

$W \text{ ads.} = mg_i - mg_f = V_i C_i - V_f C_f = V (C_i - C_f)$

$\lambda = 6650 \text{ \AA}$

$W' = W/0.01$

$S = 7.78107 w' - 55.488$

Ref. 20

2. III. Bibliografía.
=====

19. Comunicaciones Originales
R. Cetina, O. Chao y L. Cuervo
Rev. Soc. Química Méx.
Vol. 17 (6), nov-dic 1973

3. DETERMINACION DE SUPERFICIES POR NUMERO DE YODO

3. I. Técnica.

3. II. Denominación de las variables.

3. III. Obtención del número de yodo (NI).

3. IV. Determinación de superficies de yodo.

3. V. Bibliografía.

3. DETERMINACION DE SUPERFICIES POR NUMERO DE YODO.
=====

3. I. Técnica:
=====

En general el carbón activado es un buen adsorbente de halógenos, por lo que es usado en procesos de tratamiento de aguas para eliminar el exceso de cloro que se adiciona como bactericida, en los procesos de recuperación de bromo y de yodo en algunos tratamientos de agua de mar.

El número de yodo⁽²⁰⁾ se define como los miligramos de yodo adsorbidos por gramo de carbón activado cuando se pone en equilibrio con una solución de yodo de concentración específica. Para medir el número de yodo se siguió la técnica que se describe a continuación, tomada de Hassler⁽²¹⁾.

- a) En un matraz erlenmeyer de 125 ml se pesa exactamente 0.25 g de carbón activado, previamente secado en la estufa a 98 °C durante 1/2 hora y enfriado en un desecador.
- b) Después de secar nuevamente el carbón según se describe en (a), se agregan 10 ml de HCl al 5% (v/v). Esta adición es con el objeto de eliminar la posible interferencia de sulfuros en la muestra⁽²¹⁾.
- c) Agitar el matraz hasta que el carbón se humedezca, añadir 50 ml de solución de yodo aproximadamente 0.1 N (pero de valor bien conocido) y agitar por 30 minutos de vez en cuando.

- d) Filtrar la solución con büchner de porcelana y filtro de papel Whatman # 5 en kitasato con ayuda de una bomba de vacío.
- e) Agitar el filtrado para asegurar su homogeneidad y titular - una alícuota de 20 ml con solución de tiosulfato de sodio, - usando almidón como indicador. A este título se le denomina M.
- f) Repítase, dos veces por lo menos, por cada muestra de carbón, los pasos anteriores y obténgase el valor promedio de - M, llamando a éste \bar{M} .
- g) Procesar al menos un blanco (esto es, los pasos b, c, d y e) por cada conjunto de muestras trabajado. Al resultado de - la titulación del blanco (sin carbón) con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.1 N - (en e) se le denominará L. Si se determinan varios blancos obténgase \bar{L} .

Las soluciones de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ y de yodo pueden ser preparadas y tituladas en la forma que indica la literatura (22).

3. II. Denominación de las variables obtenidas.

=====

N_T = normalidad de la solución de tiosulfato de sodio (meq/ml)

V_T = volúmen del tiosulfato de sodio gastado en cualquier titulación (ml)

meq I_2 = número de miliequivalentes de yodo

PE_{I_2} = peso equivalente - gramo de yodo, en (g/eq) o (mg/meq)

mg_{I_2} = masa de yodo, en (mg)

i = inicial(es); f = final(es)

NI = número de yodo

W_C = peso del carbón, en gramos (0.25)

V_{totI_2} = volumen total de la solución de I_2 acidulada con HCl al 5%, en (ml)

Al = Alícuota, 20 ml

3. III. Obtención del número de yodo (NI)

Dado que:

$$N_T V_T = \text{meq } I_2 = \frac{mg_{I_2}}{PE_{I_2}} \quad (3.1)$$

entonces $mg_{I_2} = N_T V_T PE_{I_2}$ (3.2)

Los mg_{I_2} adsorbidos son la diferencia entre los medidos en la muestra sin carbón y la muestra filtrada de la dispersión con carbón. Como V_T del blanco es \bar{L} y V_T de la muestra es \bar{M} , entonces:

$$(mg_{I_2})_{abs} = (mg_{I_2})_{blco} - (mg_{I_2})_{muestra} =$$

$$N_T \bar{L} PE_{I_2} - N_T \bar{M} PE_{I_2} = N_T PE_{I_2} (\bar{L} - \bar{M}) \quad (3.3)$$

Estos $(mg_{I_2})_{abs}$ son la parte proporcional a la alícuota de 20 ml de un volumen total $V_{tot I_2} = 60$ ml, y de un peso W_c .

Si queremos conocer el NI, entonces:

$$NI = \left\{ (mg_{I_2})_{abs} \times \frac{V_{tot I_2}}{Al} \right\} \div W_c$$

$$= \left\{ (mg_{I_2})_{abs} \times \frac{60}{20} \right\} \div 0.25$$

$$NI = \frac{N_T (126.904) (\bar{L} - \bar{M}) \times \frac{60}{20}}{0.25} \quad (3.4)$$

En nuestros experimentos se obtuvo: $N_T = 0.102$ y $\bar{L} = 16.85$

El valor de \bar{I} se obtuvo de títulos de sendos blancos. Por tanto la ecuación (3.4) se transforma a:

$$NI = 155.3304 (16.85 - \bar{M}) \quad (3.5)$$

En la tabla 3-I se presentan los valores de M_1 , M_2 , \bar{M} y NI obtenidos para los mismos carbones con que se ha trabajado anteriormente.

T A B L A 3 - I

DETERMINACION DE LOS NUMEROS DE YODO (NI)
DE CARBONES COMERCIALES

CARBON	M_1 [ml]	M_2 [ml]	\bar{M} [ml]	$NI = 155.3304 (16.85 - \bar{M})$ $\frac{\text{mg de } I_2 \text{ adsorbido}}{\text{g de C}}$
Darco	13.10	13.0	13.05	590.25
Merck	11.25	11.3	11.275	865.97
Sigma	13.10	13.1	13.1	582.49
Cedrosa	11.5	11.5	11.5	831.02
Hooker	12.1	12.0	12.05	745.58
Técnica Q.	11.3	11.3	11.3	862.08
Blanco	16.8	16.8	16.8	

3. IV. Determinación de superficies:
 =====

Es fácil transformar el NI en el número de centros activos (CEAC) a partir de las definiciones de ambos.

$$\text{CEAC} \left(\frac{\text{m moles}}{\text{g de C}} \right) = \text{NI} \left(\frac{\text{mg de I}_2}{\text{g de C}} \right) \times \frac{1}{M_{\text{I}_2} \left(\frac{\text{mg de I}_2}{\text{mmol de I}_2} \right)} \quad (3.6)$$

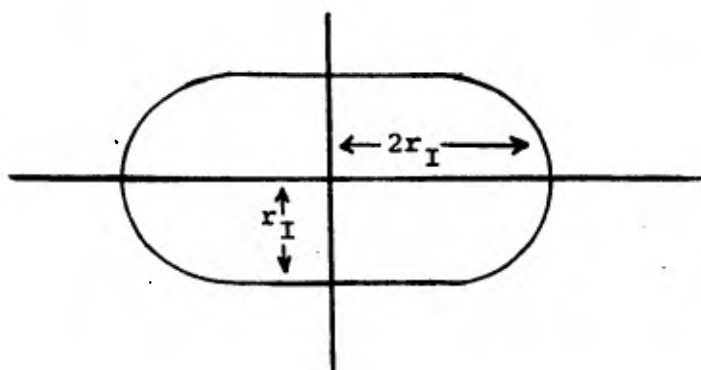
donde M_{I_2} = peso molecular del I_2

y con esta se puede aplicar:

$$S = \text{CEAC} \times N^\circ \times W_m \times 10^{-23} \quad (1.2)$$

La fórmula anterior tiene las mismas variables que la dada en el capítulo 1. En este caso el único problema en su aplicación es que se desconoce el valor de W_m , el área (en Å^2) que ocupa una molécula de yodo adsorbida. Se puede considerar a la molécula de yodo como un elipsoide en revolución sobre el eje mayor, cuyos semiejes mayor y menor son $2r_I$ y r_I (ver fig. 3-1.).

Figura 3-1

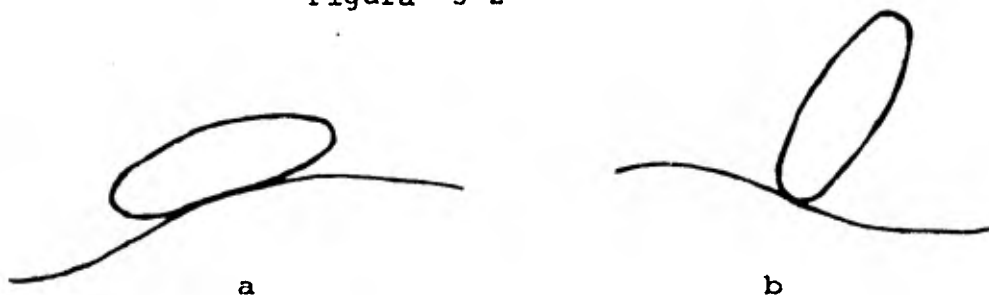


Dimensiones de la molécula I_2

El valor de r_I , el radio del yodo con el que participa en el elipsoide puede ser el radio covalente (ya que el I_2 es perfectamente covalente) o mejor, el radio de van der Waals, ya que éste mide la distancia mínima a la cual se podrá acercar otro conjunto molecular.

Existen dos formas posibles de adsorción de moléculas de I_2 sobre la superficie del carbón. (ver fig. 3-2).

Figura 3-2



Posibles posiciones del I_2 adsorbido

La posición (a), la más probable, es la del I_2 asentado sobre su eje mayor, teniendo al menor perpendicular a la superficie, cuya proyección es una elipse cuyo valor de $a = r_I$ y cuyo valor de $b = 2r_I$. En estas circunstancias:

$$W_m = \pi a b = \pi r_I \cdot 2 r_I = 2 \pi r_I^2 \quad (3.7)$$

La otra geometría posible del sorbato es aquella en la que el eje de revolución sea perpendicular a la superficie (posición b) y cuya proyección es un círculo de radio r_I . En estas condiciones

$$W_m = \pi r_I^2 \quad (3.8)$$

Como se observa el área ocupada por la molécula en el segundo caso es la mitad de la que ocupa en el primero.

Para la geometría propuesta inicialmente (caso a) se puede calcular:

$$S_1 = \frac{NI}{M_{I_2}} \times N^\circ \times 2 \pi r_I^2 \times 10^{-23} =$$

$$= \frac{NI}{2 \times 126.904} \times 6.023 \times 10^{23} \times 2 \pi \times (2.15)^2 \times 10^{-23}$$

$$S_1 = 0.6892 NI \quad (3.9)$$

donde: $r_I = 2.15 \text{ \AA} \text{ (23)}$.

Es importante hacer notar que la adsorción no excede la capa de espesor monomolecular⁽²⁴⁾ y que la fórmula (3.9) se aplica sólo en el caso de que la cobertura fuera total (o sea uno).

En la tabla 3-II se encuentran las superficies de los carbones estudiados, calculados a partir de la ecuación (3.9) para S_1 y en $S_2 = S_1/2$.

T A B L A 3 - I I

SUPERFICIES ESPECIFICAS CALCULADAS A
PARTIR DEL NUMERO DE YODO

CARBON	NI	S_1 [m ²]	S_2 [m ²]	S_3 [m ²]
Darco	590.25	406.80	203.40	331.96
Merck	865.97	596.80	298.40	487.02
Sigma	582.49	401.45	200.725	327.59
Cedrosa	831.02	572.74	286.37	467.36
Hooker	745.58	513.85	256.92	419.31
T. Q. *	862.08	594.14	297.07	484.83

* T. Q. = Técnica Química.

El área proyectada por la molécula de yodo considerando su geometría como el de una elipse y su radio menor equivalente al de van der Waals es:

$$W_m = 2 (3.1416) (2.15)^2 = 29.044 \text{ [Å}^2\text{]}$$

El área de sección transversal de la molécula de yodo adsorbida - sobre carbón grafitizado reportada en la referencia⁽²⁵⁾ es de -- 23.7 Å², y la superficie específica calculada con este valor se rá:

$$S_3 = \frac{(NI) (6.023 \times 10^{23}) (23.7 \times 10^{-23})}{2 \times 126.904} \text{ [m}^2\text{]}$$

$$S_3 = (NI) (0.5624) \tag{3.10}$$

En la tabla 3-II se encuentran reportadas las superficies de los carbones anteriores calculadas a partir de la ecuación (3.10).

3. V. Bibliografía.
=====

20. Definición del Proyecto de Norma Oficial Mexicana:
" Determinación del NI en muestras de Carbón Activado
empleados en la Refinación de Azúcar ".
Noviembre 23 de 1976.
21. Active Carbon
Hassler, John W.
Ed. Brooklin, Chem., Corp. 1951
22. Análisis Químico Cuantitativo
Orozco, Fernando
Editorial Porrúa
23. Basic Tables in Chemistry
Keller
Ed. Mc Graw-Hill 1967
24. Química Física
Barrow
Ed. Reverté 1968
Capítulos 24 - 7
- 25 . Journal of Colloid and Interface Science
23, 577-599 (1967)

4. DETERMINACION DE LA CINETICA DE ADSORCION DEL
ACIDO BUTIRICO ACUOSO SOBRE DIFERENTES MARCAS
COMERCIALES DE CARBON ACTIVADO

- 4. I. Introducción.
- 4. II. Teoría y desarrollo de las ecuaciones.
- 4. III. Técnica experimental y registro de -
datos.
- 4. IV. Conclusiones.
- 4. V. Bibliografía.

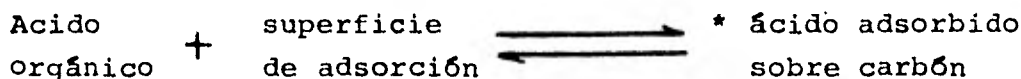
4. DETERMINACION DE LA CINETICA DE ADSORCION DEL ACIDO BUTIRICO ACUOSO SOBRE DIFERENTES MARCAS COMERCIALES DE CARBON ACTIVADO.

4. I. Introducción:

Con el presente trabajo se pretende hallar una correlación entre la constante de velocidad específica K_u (unitaria) (de la adsorción de ácido butírico sobre carbón activado) y la superficie específica de diferentes marcas de carbones activados, de tal manera que resulte un método rápido para calcular superficies.

4. II. Teoría y desarrollo de las ecuaciones:

La adsorción del ácido butírico acuoso sobre carbón activado sigue la siguiente reacción en el equilibrio adsorción-desorción.



* Complejo de adsorción o sorbato

Pero a nosotros sólo nos interesa la adsorción:



En la cual se va a considerar a la superficie de adsorción, directamente proporcional a la concentración del carbón. De aquí que la ecuación de velocidad de adsorción será:

$$-\frac{d[\text{Ac}]}{dt} = k_2 [\text{Ac}]^b [\text{C}]^a \quad (4.1)$$

donde:

$[\text{Ac}]$ = concentración del ácido orgánico

t = tiempo

k_2 = constante de velocidad de adsorción de pseudo primer orden

$[\text{C}]$ = concentración del carbón

a, b = orden de reacción

La concentración del carbón no influye en la rapidez de la adsorción del ácido porque la superficie activa es muy grande respecto a la concentración total del ácido⁽²⁶⁾. El orden de la reacción es de uno ya que $a = 1$ y $b = 1$, comprobado en otro trabajo de esta serie⁽²⁷⁾, con lo anterior la ecuación cinética (4.1) toma la siguiente forma:

$$- \frac{d [\text{Ac}]}{dt} = k_1 [\text{Ac}] \quad \text{donde } k_1 = k_2 [\text{C}] \quad (4.2)$$

El valor de $[\text{C}]$ debe ser directamente proporcional al peso del carbón w_c ²⁷ de aquí que:

$$k_1 = k_2' w_c \quad (4.3)$$

y por tanto desarrollando la ecuación obtenemos:

$$- \frac{d [\text{Ac}]}{[\text{Ac}]} = k_1 dt \quad (4.4)$$

$$- \int_{Ac_0}^{Ac} \frac{d [\text{Ac}]}{[\text{Ac}]} = k_1 \int_{t_0=0}^t dt$$

$$- \ln \frac{[\text{Ac}]}{[\text{Ac}]_0} = k_1 t$$

$$\ln \frac{[\text{Ac}]_0}{[\text{Ac}]} = k_1 t$$

$$\ln [\text{Ac}]_0 - \ln [\text{Ac}] = k_1 t \quad ; \quad [\text{Ac}]_0 \propto [\text{H}^+]_0$$

$$[\text{Ac}] \propto [\text{H}^+]$$

$$\ln [\text{H}^+]_0 - \ln [\text{H}^+] = k_1 t$$

$$\frac{\ln [\text{H}^+]_0}{2.303} - \frac{\ln [\text{H}^+]}{2.303} = \frac{k_1 t}{2.303}$$

$$\log [\text{H}^+]_0 - \log [\text{H}^+] = \frac{k_1 t}{2.303}$$

recordando la definición de $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ tenemos:

$$-\text{pH}_0 + \text{pH} = \frac{k_1 t}{2.303}$$

$$\text{pH} = \frac{k_1 t}{2.303} + \text{pH}_0$$

$$\text{pH}_t = \text{pH}_0 + \frac{k_1 t}{2.303} \quad (4.5)$$

La ecuación (4.5) es la de una recta, la misma que se obtendría - en una de las porciones de la gráfica de la cinética de adsorción del ácido butírico sobre carbón.

En la figura 4-1 se muestra una gráfica obtenida experimentalmente y cuya ecuación corresponde a la calculada teóricamente, ecuación (4.5) y de donde se deduce por analogía que:

$$m = \frac{k_1}{2.303} = \frac{d \text{ pH}}{dt} = \frac{\Delta \text{ pH}}{\Delta t} \quad (4.6)$$

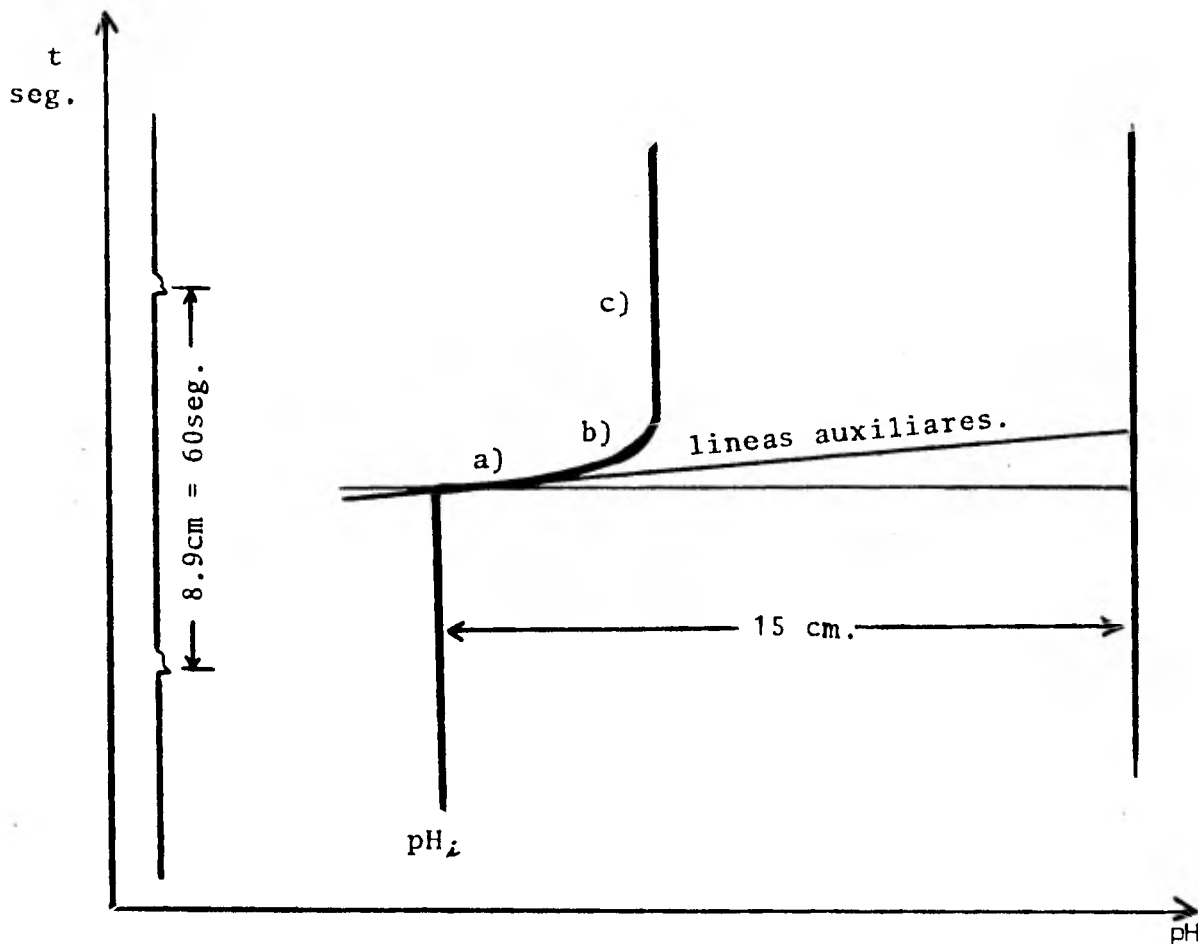
m = pendiente

En la tabla 4-I se muestran los valores de w_c y $\frac{\Delta \text{ pH}}{\Delta t}$ obtenidas para cuatro corridas de cada uno de los seis carbones comerciales a 30 °C y con ácido butírico M/250. De la ecuación (4.3) podemos observar que k_1 es proporcional a w_c y de la ecuación (4.6) que:

$$k_1 = 2.303 \frac{\Delta \text{ pH}}{\Delta t} = k_2' w_c$$

que corresponde a la ecuación de una recta con ordenada en el origen igual a cero y cuyos valores experimentales pueden ajustarse con el método de mínimos cuadrados. Los valores obtenidos de coeficiente de correlación, ordenada en el origen y pendiente se encuentran tabulados en la tabla 4-II para cada uno de los carbones. La ordenada en el origen representa el error experimental en cada caso. En la figura 4-2 se tiene la gráfica de las rectas ajustadas a los datos experimentales.

Figura 4-1. Gráfica del trazo de la cinética de adsorción del ácido butírico sobre carbón a 30 °C.



- Adsorción del ácido por el carbón (no se hace manifiesta la - desorción).
- La desorción del ácido se hace notoria, por lo que el pH varía menos que en la porción anterior.
- El pH deja de cambiar, por lo que se supone que las velocidades de adsorción y desorción son parecidas o iguales.

La porción de interés es la que corresponde a la adsorción y su ecuación es:

$$pH_t = pH_i + m t$$

El valor de la pendiente cuando w_c es igual a un gramo es utilizado para hallar la constante de velocidad

$$k_1 = 2.303 \left(\frac{\Delta \text{pH}}{\Delta t} \right) w_c = 1 \text{ g}$$

a esta constante le llamamos constante de velocidad a peso unitario, k_u , que se caracteriza por:

$$k_u = k_1 = k_2' \cdot w_c$$

En la tabla 4-II se dan los valores de k_u de los diferentes carbonos estudiados.

4. III. Técnica experimental⁽²⁷⁾ y registro de datos:
=====

Se utilizó un potenciógrafo METROHM E 436, dotado de un electrodo combinado EA 121UX, vasija de titulación de 50 ml encamisada para tener una temperatura constante y un baño para mantener el agua y soluciones a la temperatura del experimento. Se utilizaron 6 marcas de carbones activados que son: Merck, Sigma, Cedrosa, Hooker, Darco y Técnica Química, lavados y secados. El carbón Cedrosa al no poder ser lavado a pH neutro, no se reportaron sus cinéticas. El ácido fué butírico aproximadamente M/250, la temperatura del baño fué de 30 °C.

50 ml de solución de ácido butírico (que se encuentra en un recipiente dentro del baño) se colocan en el reactor o vasija de titulación y se espera hasta que alcance la temperatura del baño.

En pesafiltros de 30 ml con tapa, ya se tienen cuatro pesadas de cada carbón (entre 0.5 y 1.5) anotando el peso del pesafiltro más el carbón con una exactitud de 0.001 g (que será w_1), se calientan en la estufa media hora a 98 °C para eliminar el CO_2 y se enfrían en un desecador.

Se toma un pesafiltro y se le agregan 15 ml de agua destilada que está en un recipiente dentro del baño y obviamente a la temperatura del mismo, se tapa y se sumerge un poco evitando que le entre agua, se mantiene así por unos minutos hasta que el pesafiltro con su contenido se equilibre con la temperatura del baño de agua, se conecta el circuito del potenciógrafo y se hace correr la carta pH-tiempo que marcará un pH constante que corresponderá al pH del ácido para el tiempo cero de la cinética (ver figura 4-3). Se saca el pesafiltro del baño y se secan sus paredes exteriores, se agita, se destapa y de un solo golpe se vierte su contenido en el reactor con ácido butírico (figura 4-4) teniendo cuidado de no derramar la mezcla del carbón fuera del reactor y del pesafiltro. El potenciógrafo registrará un aumento muy rápido de pH que nos indica la adsorción del ácido en el carbón, posteriormente se registra una porción de poco cambio de pH que indica que la desorción se hace importante y por último en la gráfica (figura 4.1 y figura 4.5) aparece una porción de pH constante que indica que el equilibrio adsorción-desorción se ha alcanzado. Una vez terminado el trazo de la curva pH contra tiempo, se lleva el pesafiltro con carbón residual a secar una media hora en la estufa con la tapa ladeada, se enfría en un desecador y se pesa, siendo este peso w . La diferencia entre w_1 y w nos da el peso del carbón usado en la cinética que será w_c .

Una vez obtenidas las cuatro o más gráficas cinéticas para cada carbón se calculan Δ pH y Δ t en cada una (con ayuda de las líneas auxiliares, como se muestra en la figura 4-1). Los datos reunidos se anotan en la tabla 4-I.

En la tabla 4-II se encuentran tabulados los valores de coeficientes de correlación, ordenada en el origen y pendiente de la recta:

$$\frac{\Delta \text{ pH}}{\Delta t} = \frac{k_1}{2.303} = \frac{k_2'}{2.303} w_c$$

la ordenada en el origen representa un error experimental.

En la figura 4-2 se tienen las gráficas de las rectas ajustadas a los datos experimentales de los cinco carbones.

En la tabla 4-II se dan los valores de k_u de acuerdo a la ecuación (4.6) para $w_c = 1$ g.

4. IV. Conclusiones:
=====

En la tabla 4-III se presenta k_u y la superficie específica calculada por varios métodos⁽²⁸⁾ de las diferentes marcas de carbones comerciales.

Se concluye que no hay la correlación entre k_u y la superficie específica. Esto quiere decir que otros factores además de número de centros activos por unidad de masa, deben influir sobre la velocidad de adsorción. Una posibilidad es que la naturaleza ácido-base de tales centros activos ejerzan notable influencia.

TABLA 4-I

Valores de la pendiente de la curva de adsorción del ácido butírico M/250, en carbón activado a 30°C.

CARBON	w_c [g]	Δt [seg]	ΔpH	$\frac{\Delta pH}{\Delta t}$ [seg ⁻¹]
Hooker	0.38982	9.0	4.15	0.4611
	0.52493	9.0	4.25	0.56666
	0.67996	6.0	3.95	0.65833
	0.82432	4.5	3.75	0.83333
	0.94193	3.0	2.95	0.98333
Merck	0.4829	13.5	2.65	0.1963
	1.1510	7.5	4.15	0.5533
	1.4507	6.0	4.25	0.70833
Sigma	0.873	34.5	4.85	0.1405
	1.1911	31.5	4.725	0.1500
	1.4699	24.0	4.15	0.1729
Darco	0.7894	16.5	4.575	0.2773
	1.1768	12.0	4.3	0.3583
	1.455	7.5	3.45	0.460
Técnica Química	0.4867	9.0	4.05	0.45
	1.0979	4.5	3.75	0.833
	1.4813	3.0	3.4	1.133
Cedrosa*	--	--	--	--
	--	--	--	--
	--	--	--	--

* El carbón marca Cedrosa no tuvo resultados de pendiente debido a su carácter alcalino que en contacto con el ácido butírico daba una curva de neutralización

TABLA 4-II

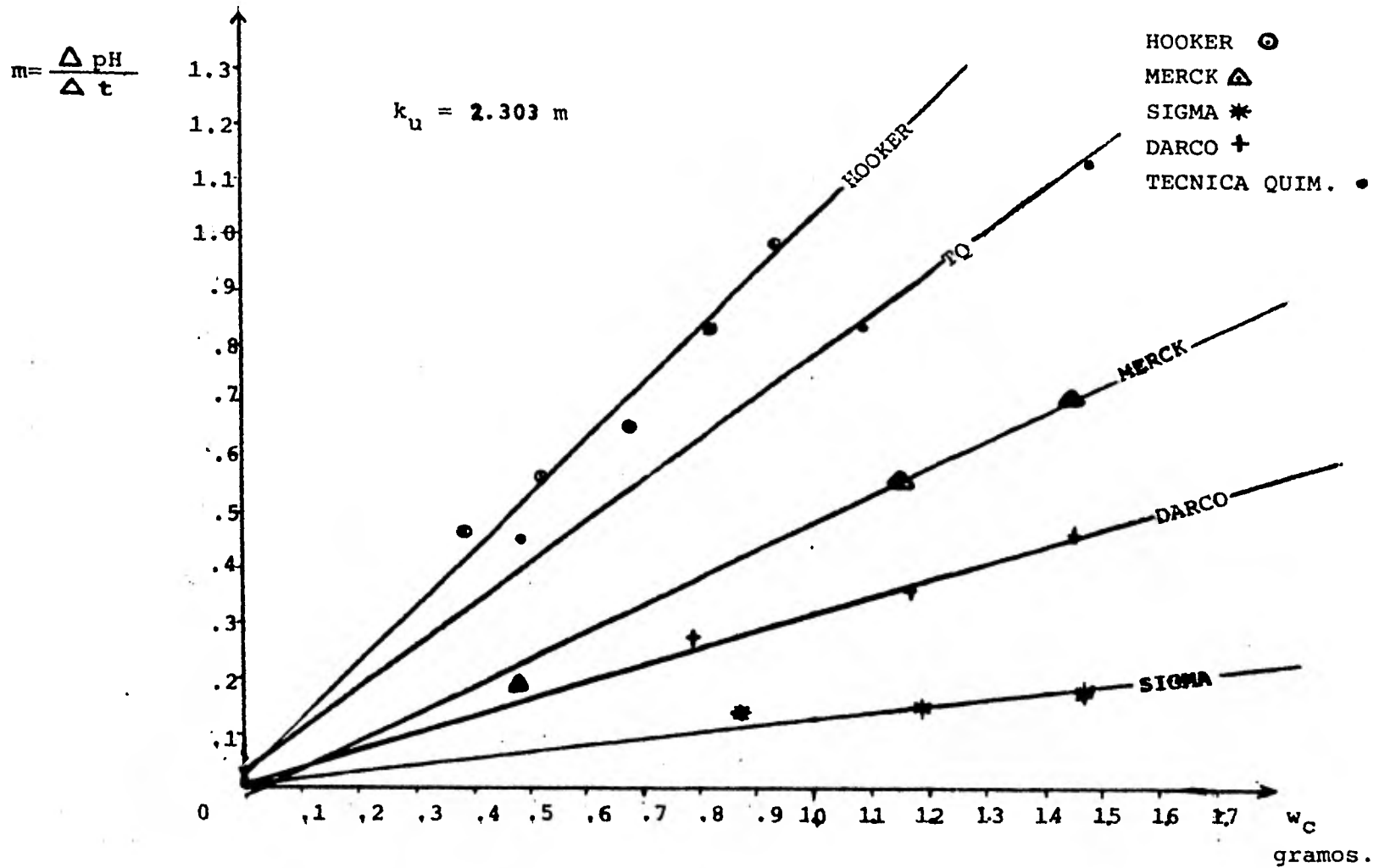
Parámetros de ajuste para la recta $\Delta \text{pH} / \Delta t$ contra w_c , utilizando el método de mínimos cuadrados y valor de k_u obtenido de la misma recta cuando $w_c = \lg$ de los cinco - carbonos activados.

CARBON	COEFICIENTE DE CORRELACION	ORDENADA EN EL ORIGEN	PENDIENTE m	$k_u = m \times 2.303$
Hooker	0.995	0.216	1.003	2.3609
Merck	0.998	-0.0169	0.4945	1.0078
Sigma	0.9751	0.0100	0.1197	0.2989
Darco	0.9962	0.0079	0.3109	0.7160
Técnica Química	0.9969	0.0320	0.7462	1.7185

k_u = constante de velocidad unitaria de adsorción

Para obtener los parámetros de la recta de mínimos cuadrados, se tomó el punto (0,0) entre los datos.

Figura 4-2



Gráfica de pendiente contra peso de carbón a 30°C. Los símbolos corresponden a datos experimentales.

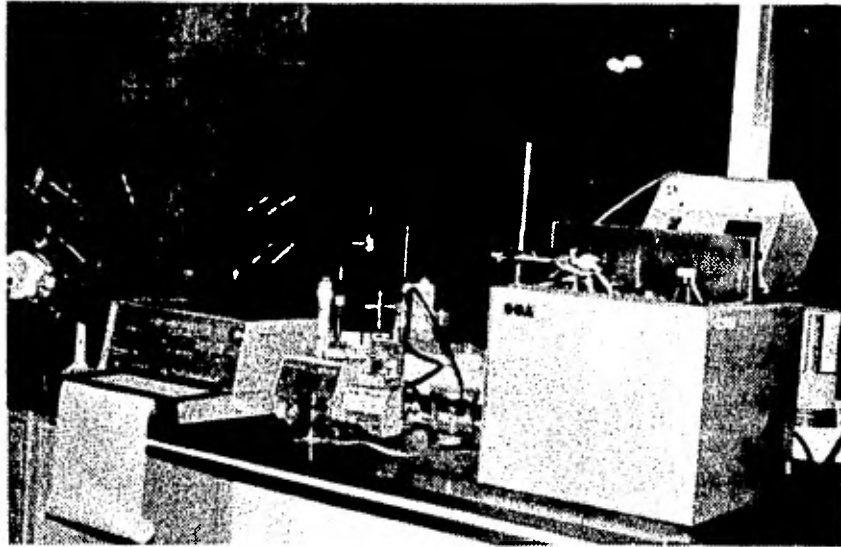


Figura 4-3. Vista del Potenci6grafo y el reactor conectado al ba1o de temperatura constante con los recipientes que contienen el agua y la soluci6n del 1cido but6rico.

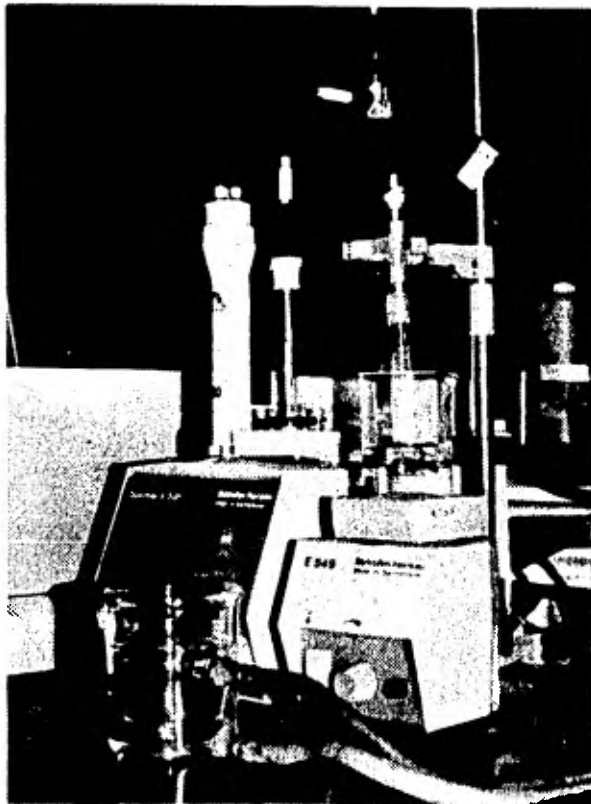


Figura 4-4. Reactor donde se efectúa la adsorci6n del 1cido but6rico sobre carb6n activado.

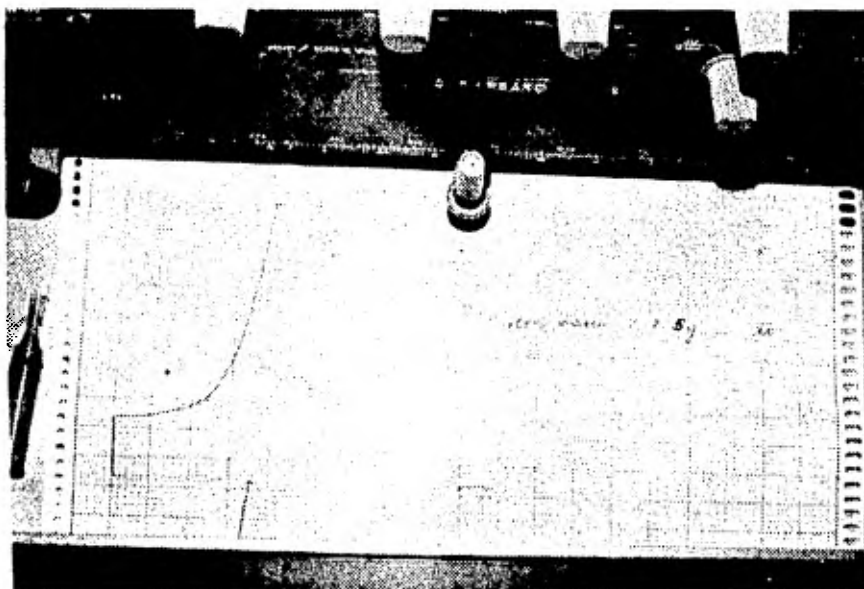


Figura 4-5. Carta del potenci6grafo donde se sigue la velocidad de adsorci6n del 6cido sobre el carb6n - activado. En la figura 4-1 se muestra con m6s detalle el trazo de la gr6fica.

TABLA 4-III

Datos de valor de la constante de velocidad unitaria y de superficies (S) calculadas por diversos métodos de las -- distintas marcas de carbones activados.

CARBON	ku [seg ⁻¹]	S Langmuir [m ² /g]	S Azul de metileno [m ² /g]	S Indice de yodo [m ² /g]	S BET [m ² /g]
Hooker	2.3609	459.31	828.49135	393.29657	1 158.82
Merck	1.1000	390.16	824.06392	456.79748	800.29
Sigma	0.2989	424.74	829.22924	307.29294	1 106.91
Darco	0.7344	248.17	691.98088	311.35978	512.76
Técnica Química	1.7923	493.88	843.24923	454.74916	1 290.45
Cedrosa	--	440.79	827.0155	438.36180	765.11

Los coeficientes de correlación entre S y ku fueron muy bajos (aproximadamente 0.4).

4. V. Bibliografía.
=====

26. Química Física
Gordon M. Barrow
Capítulo 15, pag. 493
Editorial Reverté, S. A. 1968
27. Estudio cinético de la adsorción de ácidos orgánicos en
solución acuosa sobre carbón activado.
R. Cetina y H. Solís
Instituto de Química, U.N.A.M.
28. Reporte de Investigación
" Determinación experimental de superficies en carbón
activado "
H. Solís y L. Fernández
U.A.M. - Azcapotzalco

5. DETERMINACION DE SUPERFICIES EN CARBONES ACTIVADOS MEDIANTE LA ECUACION BET

5. I. Teoría.

5. II. Registro de datos.

5. III. Bibliografía.

5. DETERMINACION DE SUPERFICIES EN CARBONES ACTIVADOS MEDIAN-
=====

TE LA ECUACION BET.
=====

5. I. Teoría:
=====

La ecuación de Brunauer - Emmett - Teller (BET)⁽²⁹⁾ para determinar el área de las superficies, a partir de la cantidad adsorbida de sorbato, puede ser considerada como una extensión de la derivación de Langmuir para una adsorción física de múltiples capas.

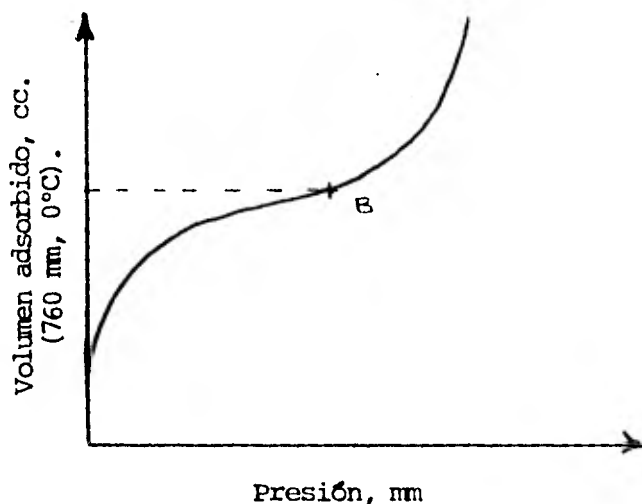
Los pasos históricos en el desarrollo del método de Brunauer - Emmett - Teller⁽³⁰⁾ están claramente explicados por Emmett⁽³¹⁾. Puede haber alguna incertidumbre sobre si los números dados por el método son exactamente igual al área de superficie. Sin embargo, esto es relativamente poco importante, puesto que el procedimiento está estandarizado y los resultados pueden reproducirse en diferentes laboratorios por diferentes investigadores.

La parte experimental de la determinación de la superficie requiere un aparato construido totalmente de vidrio, para medir el volumen del gas adsorbido en una muestra de material sólido. El aparato opera a una presión baja pero variable, desde casi cero hasta 1 atm de presión. La temperatura de operación está en el intervalo del punto de ebullición normal. La información obtenida da volúmenes de gas a una serie de presiones en la cámara de adsorción. Los volúmenes observados se corrigen a centímetros cúbicos, a 0 °C y 1 atm de presión, condiciones estandar, y se tra

zan ante la presión en milímetros, o a la relación de la presión con respecto a la presión de vapor a la temperatura de operación.

Las curvas típicas de los trabajos de Brunauer - Emmett y Teller se muestran en la figura 5-1 la cual corresponde a una isoterma del tipo II⁽³²⁾.

Figura 5 - 1

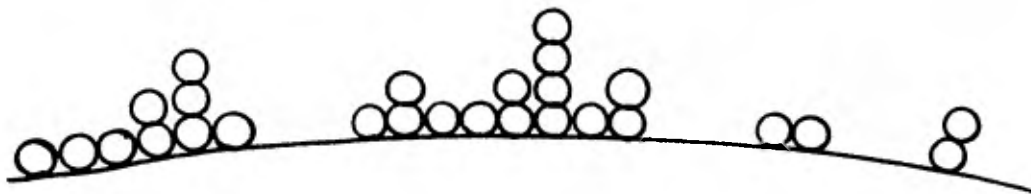


La curva en la figura anterior muestra que a bajas presiones aumenta más o menos rápidamente, aplanándose en una sección lineal a presiones intermedias, y finalmente, aumentan su pendiente a mayores niveles de presión. Después de un análisis cuidadoso de muchos datos, se concluyó que la parte inferior de la región lineal corresponde a una adsorción completa monomolecular. Esto es, en este punto toda la superficie se encontraba cubierta con una capa de gas de una molécula de espesor, no habiéndose acumulado una segunda capa. Si este punto puede localizarse con precisión, el volumen de

una capa de gas, v_m , podría leerse de la curva y evaluarse la superficie. El método de Brunauer - Emmett - Teller localiza este punto a partir de una ecuación obtenida (ecuación BET), extendiendo la isoterma de Langmuir para aplicarla a una adsorción de capas múltiples.

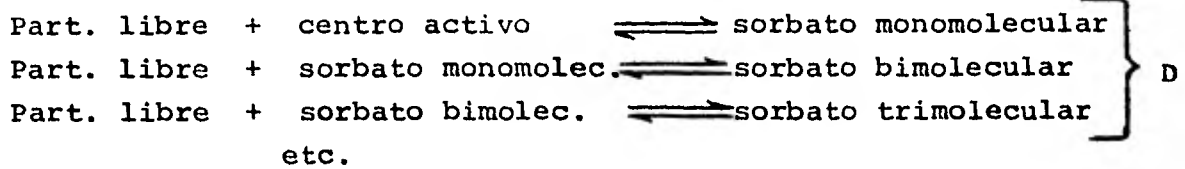
El desarrollo de la "ecuación BET" se describe a continuación:

En uno de los incisos del modelo de Langmuir se estableció la limitación de que el adsorbente sólo adsorbe hasta una capa de grosor monomolecular, tal que $\theta \leq 1$. Muchos sistemas de adsorción vencen esta limitación y el pozo de potencial del centro activo puede con tener dos o más moléculas, apiladas unas sobre otras:



Las interacciones sorbato-sorbato en la n -ésima capa son más parecidas a las interacciones líquido-líquido que a las interacciones sólido-líquido, por lo que después de formada la monocapa y haciendo la presión parcial del vapor del soluto igual o mayor que su presión de vapor, p^0 , sobreviene un fenómeno de condensación en lugar de el de adsorción.

La adsorción polimolecular de un vapor en una superficie lisa produce un conjunto de equilibrios de formación de complejos de adsorción unitarios y múltiples:



Sean θ' , θ'' , θ''' , ..., las coberturas de los distintos conjuntos de sorbatos (mono, bi, tri, ... -moleculares). La cantidad total de moléculas adsorbidas será:

$$a = a_m (\theta' + 2\theta'' + 3\theta''' + \dots) \quad (5.1)$$

y las constantes de los equilibrios D serán:

$$K' = \frac{\theta'}{p\theta_0}; \quad K'' = \frac{\theta''}{p\theta'}; \quad K''' = \frac{\theta'''}{p\theta''} \dots \quad (5.2)$$

por lo general: $K' \gg K'' \sim K''' \sim \dots$

Como el equilibrio

Part. libre + sorbato polimolec. \rightleftharpoons sorbato polimolec.
es semejante a una condensación, entonces $K^n \sim K_L$, donde K_L es la constante de equilibrio líquido-vapor o constante de condensación, y es igual a $1/p^\circ$. Con esta suposición, de las ecuaciones (5.2) se obtiene:

$$\begin{aligned} \theta'' &= K'' p \theta' = K_L p \theta' = (p/p^\circ) \theta' \\ \theta''' &= K''' p \theta'' = (K_L p)^2 \theta' = (p/p^\circ)^2 \theta' \\ &\vdots \\ \theta^n &= K^{n'} p \theta^{(n-1)'} = (K_L p)^{(n-1)} \theta' = (p/p^\circ)^{(n-1)} \theta' \end{aligned} \quad (5.3)$$

Sustituyendo en la expresión (5.1) los valores de (5.3) tenemos:

$$a = a_m K' p \theta_0 \{ 1 + 2 (p/p^0) + 3 (p/p^0)^2 + \dots \} \quad (5.4)$$

Dado que:

$$\theta_0 + \theta' + \theta'' + \dots = 1$$

$$\theta_0 + K' p \theta_0 + (p/p^0) \theta' + (p/p^0)^2 \theta' + \dots = 1$$

Sustituyendo el valor de θ' tenemos:

$$\theta_0 + K' p \theta_0 + (p/p^0) K' p \theta_0 + (p/p^0)^2 K' p \theta_0 + \dots = 1$$

Factorizando a θ_0 y $(K' p)$ tenemos:

$$\theta_0 \{ 1 + K' p [1 + (p/p^0) + (p/p^0)^2 + \dots] \} = 1; (5.5)$$

La suma de los términos de la progresión geométrica ($p/p^0 \leq 1$) es:

$$1 + (p/p^0) + (p/p^0)^2 + (p/p^0)^3 + \dots = 1 / (1 - p/p^0) \quad (5.6)$$

La derivada de la ecuación (5.6) es:

$$1 + 2 (p/p^0) + 3 (p/p^0)^2 + \dots = 1 / (1 - p/p^0)^2 \quad (5.7)$$

De las ecuaciones (5.5) y (5.6) se deduce que:

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + K' p [1 + (p/p^0) + (p/p^0)^2 + \dots]}$$

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + K' p [1 / (1 - p/p^0)]} \quad (5.8)$$

Y por tanto sustituyendo (5.8) y (5.7) en (5.4) tenemos:

$$a = \frac{a_m K' p}{(1 - p/p^\circ)^2 \left[1 + K' p \left[1 / (1 - p/p^\circ) \right] \right]}$$

$$a = \frac{a_m K' p}{(1 - p/p^\circ) \left[1 + K' p - p/p^\circ \right]} \quad (5.9)$$

Si se hace $p = p^\circ \cdot \frac{p}{p^\circ} = \frac{1}{K_L} \frac{p}{p^\circ}$ y llamando $K'/K_L = C$

se obtiene:

$$a = \frac{a_m K' p^\circ p/p^\circ}{(1 - p/p^\circ) \left[1 + K' p^\circ \frac{p}{p^\circ} - p/p^\circ \right]}$$

$$a = \frac{a_m (K'/K_L) p/p^\circ}{(1 - p/p^\circ) \left[1 + (K'/K_L) p/p^\circ - p/p^\circ \right]}$$

$$a = \frac{a_m (K'/K_L) p/p^\circ}{(1 - p/p^\circ) \left[1 + (K'/K_L - 1) p/p^\circ \right]}$$

$$a = \frac{a_m C (p/p^\circ)}{(1 - p/p^\circ) [1 + (C - 1) p/p^\circ]} \quad (5.10)$$

La ecuación (5.10) se conoce como ecuación de Brunauer, Emmett y - Teller (BET), que también puede presentarse en la forma:

$$\frac{1}{a (1 - p/p^\circ)} = \frac{1 + (C - 1) p/p^\circ}{a_m C (p/p^\circ)}$$

$$\frac{p/p^\circ}{a (1 - p/p^\circ)} = \frac{1}{a_m C} + \frac{C - 1}{a_m C} \frac{p}{p^\circ} = \frac{p}{a (p^\circ - p)} \quad (5.11)$$

La ecuación (5.11) es una relación lineal de la que puede ser deducido el valor de a_m y de ahí la superficie específica del sorbente.

Si recordamos que

$$a = v / \bar{V} = v \rho / M$$

$$a_m = v_m / \bar{V} = v_m \rho / M$$

donde:

ρ = densidad del sorbato a las condiciones de v o de v_m

v_m = volumen de una capa de gas

v = volumen adsorbido

\bar{V} = volumen de una mol de gas en condiciones estandar

Entonces se tiene:

$$\frac{p}{v (p^\circ - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C - 1) p}{C v_m p^\circ} \quad (5.12)$$

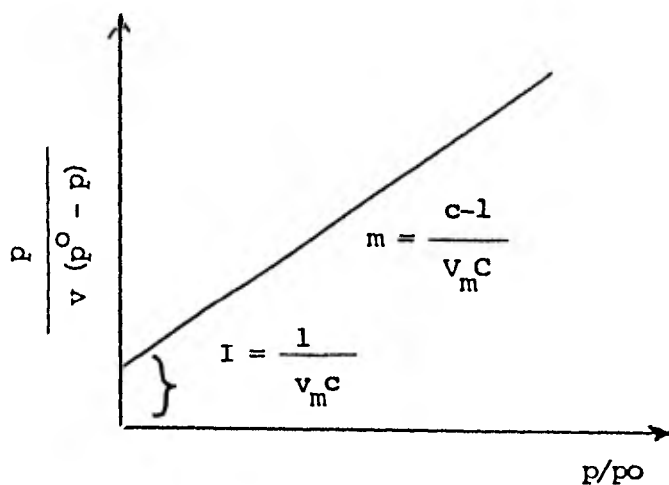
en donde:

p° = saturación o presión de vapor

C = constante para el sistema gas-sólido a temperatura determinada

Si los datos de adsorción física concuerdan con la ecuación (5.12) trazando $p / v (p^\circ - p)$ contra p / p° , deberá dar una línea -- recta como se muestra en la figura 5-2.

Figura 5-2.



Es interesante el hecho de que tal línea recta se puede extrapolar con seguridad a $p/p^0 = 0$. La intercepción obtenida de esta extrapolación, junto con la pendiente de la línea recta, da dos ecuaciones, de la cual v_m , y en último análisis el área de superficie, pueden calcularse.

Estas ecuaciones son:

$$\text{ordenada en origen, } I = \frac{1}{v_m C} \quad (5.13a)$$

$$\text{pendiente, } m = \frac{C - 1}{v_m C} \quad (5.13b)$$

Resolviéndolas para el volumen de gas correspondiente a la capa monomolecular, se obtiene:

$$v_m = \frac{1}{I + m} \left[\frac{\text{cc}}{\text{monocapa}} \right] \quad (5.14)$$

El volumen v_m puede fácilmente convertirse al número de moléculas adsorbido. Sin embargo, para determinar el área absoluta es necesario seleccionar un valor para el área cubierta por una molécula adsorbida. Si esta área por molécula es w_m , el área por superficie total está dada por la relación

$$S = \left[\frac{v_m N^0}{\bar{V}} \right] w_m \quad (5.15a)$$

$$S = \left[\frac{a_m N^0}{w} \right] w_m \quad (5.15b)$$

donde:

a_m = "concentración" de centros activos en el sorbente, es decir, número de moles de centros activos por unidad de masa del sorbente.

$$a_m = \frac{v_m}{\bar{v}}$$

w = peso del carbón

Puesto que v_m se registra en condiciones estandar,

$$\bar{v} = 22\,400 \text{ cc/gmol}$$

El término entre paréntesis cuadrados representa el número de moléculas adsorbidas. Si v_m se basa sobre una muestra de un gramo, el área S es la superficie específica.

El valor de w_m ha sido objeto de considerables investigaciones. - Emmett y Brunauer propusieron que w_m sea el área proyectada por una molécula en la superficie cuando las moléculas están arregladas en paquetes bidimensionales. El resultado obtenido por ellos es un poco mayor que el que se obtiene, suponiendo que las moléculas adsorbidas son esféricas y que su área proyectada en la superficie es circular. La ecuación propuesta es:

$$w_m = 1.09 \left[\frac{M}{N^\circ} \right]^{2/3} \quad (5.16)$$

En donde: M = peso molecular

El término entre paréntesis cuadrados representa el volumen de -

una molécula adsorbida. La densidad normalmente se toma como la del líquido puro a la temperatura del experimento de adsorción.

En teoría, las mediciones de adsorción pueden hacerse con diferentes gases. Sin embargo, se ha encontrado que aun cuando los valores de w_m que se calculan de la ecuación (5.16), para cada gas que se usa, los resultados son algo diferentes.

5. II. Registro de datos:
=====

En el presente capítulo la superficie BET fue obtenida en el adsor_utómetro MICROMERITICS del Instituto de Química de la UNAM, por tal motivo queremos agradecer a todas aquellas personas que coadyuvaron a la realización de este trabajo.

En las páginas siguientes se muestran los resultados obtenidos de la superficie BET para los carbones comerciales, Hooker, Merck, - Darco, Sigma, Cedrosa y Técnica Química, así como los parámetros de la ecuación 5.12 y coeficiente de correlación lineal.

L. Fernandez

SAMPLE: CARBON ACTIVADO HOOKER T-C STA: 2 EQTIME: 3 MODE: 1 METHOD: 4

ADSORPTION ISOTHERM

SAMPLE WEIGHT:
+0.1920 G

FREE SPACE:
+89.0892 CC

P/P0	VOL ADSORBED (CC/G @ STP)	P0 (MM HG)	ELAPSED TIME (HRS)	
X +0.0519	+259.1390	+617.827	+1.868	10
+0.0783	+276.1900	+617.827	+2.076	10
+0.1169	+295.6740	+617.827	+2.266	10
+0.1589	+313.2910	+617.827	+2.484	10
+0.1996	+327.1360	+617.827	+2.721	10

BET SURFACE
AREA (SQ M/G)
+1164.5300

INTERCEPT
+0.000016

SLOPE
+0.003720

STD. ERROR
+0.000003

SAMPLE: CARBON HOOKER CJ-II STA: 3 EQTIME: 3 MODE: 1 METHOD: 4

ADSORPTION ISOTHERM

SAMPLE WEIGHT:
+0.2016 G

FREE SPACE:
+89.4894 CC

P/P0	VOL ADSORBED (CC/G @ STP)	P0 (MM HG)	ELAPSED TIME (HRS)	
+0.0515	+256.6010	+617.827	+3.176	10
+0.0778	+273.9030	+617.827	+3.413	10
+0.1177	+293.8980	+616.362	+3.755	10
+0.1555	+309.9180	+616.362	+3.925	10
+0.1983	+324.7050	+616.362	+4.096	10

BET SURFACE
AREA (SQ M/G)
+1158.8200

INTERCEPT
+0.000017

SLOPE
+0.003737

STD. ERROR
+0.000003

SAMPLE: CARBON MERCK

STA: 4 EQTIME: 3 MODE: 1 METHOD: 4

ADSORPTION ISOTHERM

SAMPLE WEIGHT:
+0.2068 G

FREE SPACE:
+88.5319 CC

P/P0	VOL ADSORBED (CC/G @ STP)	P0 (MM HG)	ELAPSED TIME (HRS)
+0.0541	+208.4750	+616.362	+4.551
+0.0770	+213.6790	+616.362	+4.741
+0.1166	+221.8510	+616.362	+5.035
+0.1608	+228.4020	+616.362	+5.167
+0.2027	+233.4470	+616.362	+5.300

BET SURFACE
AREA (SQ M/G)
+800.2920

INTERCEPT
-0.000031

SLOPE
+0.005466

STD. ERROR
+0.000009

SAMPLE: CARBON DARCO

STA: 1 EQTIME: 3 MODE: 1 METHOD: 4

ADSORPTION ISOTHERM

SAMPLE WEIGHT:
+0.2151 G

FREE SPACE:
+86.0292 CC

P/P0	VOL ADSORBED (CC/G @ STP)	P0 (MM HG)	ELAPSED TIME (HRS)
+0.0532	+132.8760	+611.478	+2.456
+0.0793	+137.0160	+611.478	+2.740
+0.1226	+141.9760	+611.478	+2.882
+0.1634	+146.2000	+611.478	+2.987
+0.2045	+149.8120	+611.478	+3.100

BET SURFACE
AREA (SQ M/G)
+512.7660

INTERCEPT
-0.000045

SLOPE
+0.008529

STD. ERROR
+0.000014

MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION
DIGISORB 2500

SAMPLE: CARBON SIGMA

STA: 4 EQTIME: 3 MODE: 1

ADSORPTION ISOTHERM

SAMPLE WEIGHT:
+0.1881 G

FREE SPACE:
+87.9656 CC

P/P0	VOL ADSORBED (CC/G @ STP)	P0 (MM HG)	ELAPSED TIME (HRS)
+0.0526	+242.9420	+610.501	+1.527
+0.0761	+257.8810	+610.501	+1.707
+0.1172	+278.3890	+610.501	+1.887
+0.1555	+294.6170	+610.501	+2.057
+0.1994	+309.6960	+610.501	+2.257

BET SURFACE
AREA (SQ M/G)
+1106.9100

INTERCEPT
+0.000021

SLOPE
+0.003909

STD. ERROR
+0.000003

MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION
DIGISORB 2500

SAMPLE: CARBON CEDROSA LAVADO

STA: 3 EQTIME: 3 MODE: 1

ADSORPTION ISOTHERM

SAMPLE WEIGHT:
+0.1914 G

FREE SPACE:
+89.4858 CC

P/P0	VOL ADSORBED (CC/G @ STP)	P0 (MM HG)	ELAPSED TIME (HRS)
+0.0522	+200.3040	+611.478	+3.537
+0.0775	+206.1230	+611.478	+3.707
+0.1206	+213.1290	+611.478	+3.849
+0.1620	+218.9560	+611.478	+3.992
+0.2060	+224.3680	+621.734	+4.314

BET SURFACE
AREA (SQ M/G)
+765.1100

INTERCEPT
-0.000034

SLOPE
+0.005720

STD. ERROR
+0.000010

MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION
DIGISORB 2500

PAGE 1

SAMPLE: CARBON TECNICA QUIMICA (6) STA: 2 EQTIME: 3 MODE: 1 METHOD: 4

ADSORPTION ISOTHERM

SAMPLE WEIGHT:
+0.2099 G

FREE SPACE:
+42.3751 CC

P/P0	VOL ADSORBED (CC/G @ STP)	P0 (MM HG)	ELAPSED TIME (HRS)
\X +0.0523	+268.6450	+607.571	+1.830
+0.0768	+288.5670	+607.571	+2.057
+0.1157	+313.7460	+607.571	+2.276
+0.1583	+337.1390	+607.571	+2.513
+0.1981	+356.0520	+607.571	+2.702

BET SURFACE
AREA (SQ M/G)
+1290.4500

INTERCEPT
+0.000031

SLOPE
+0.003340

STD. ERROR
+0.000001

5. III. Bibliografía.

29. Ingeniería de la Cinética Química
J. M. Smith.
Ed. C.E.C.S.A. 7a. Edición
1975
Capítulo 8
30. S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller
J. Am. Chem. Soc., 60,309 (1938)
31. Emmett, Op. Cit., Vol. I, Capítulo 2
32. Notas del Curso: "Adsorción: Cinética y Equilibrio.
Obtención de Isotermas y de Curvas de Velocidad"
Expositor: Hugo E. Solís Correa
U.A.M. - Azcapotzalco
Agosto de 1981.

6. CONCLUSIONES GENERALES DE LA INVESTIGACION.
=====

- 1.- Se observa que la constante de rapidez específica de adsorción de ácido butírico k_u , sobre diferentes carbones activados, es independiente de sus respectivas superficies específicas. Este resultado es congruente con el hecho, de que la adsorción física depende fundamentalmente de la naturaleza de la sustancia - por adsorberse.
- 2.- Al efectuar el trazo del área específica obtenida por el método de Langmuir ante la resultante de la ecuación BET (Fig.6-1) se encontró una relación lineal aceptable (coeficiente de correlación 0.86). Al eliminar uno de los puntos que presenta la mayor desviación (correspondiente al carbón "Cedrosa") mejora notablemente la correlación (0.97).
- 3.- En el caso del trazo del área específica obtenida por el método de azul de metileno ante la superficie BET (Fig. 6-2) se observa una mayor dispersión de los puntos (coeficiente de correlación 0.77), en particular los correspondientes a los carbones Merck y Cedrosa. Es interesante señalar que las desviaciones precitadas también se presentan en la determinación -- por el método de Langmuir.
- 4.- por otra parte, en los trazos mencionados se observa que los puntos se agrupan de acuerdo con las características del carbón activado, es decir, neutros y ligeramente alcalinos en un solo grupo y los de características ácidas en otro. Esto se hace ostensible principalmente en el caso del trazo de la superficie derivada del índice de yodo ante los valores de BET (Fig. 6-3)

5.- Considerando las características del carbón activado (ácido, neutro ó básico) es posible determinar la superficie BET a partir de los valores obtenidos mediante la aplicación de los métodos antes descritos.

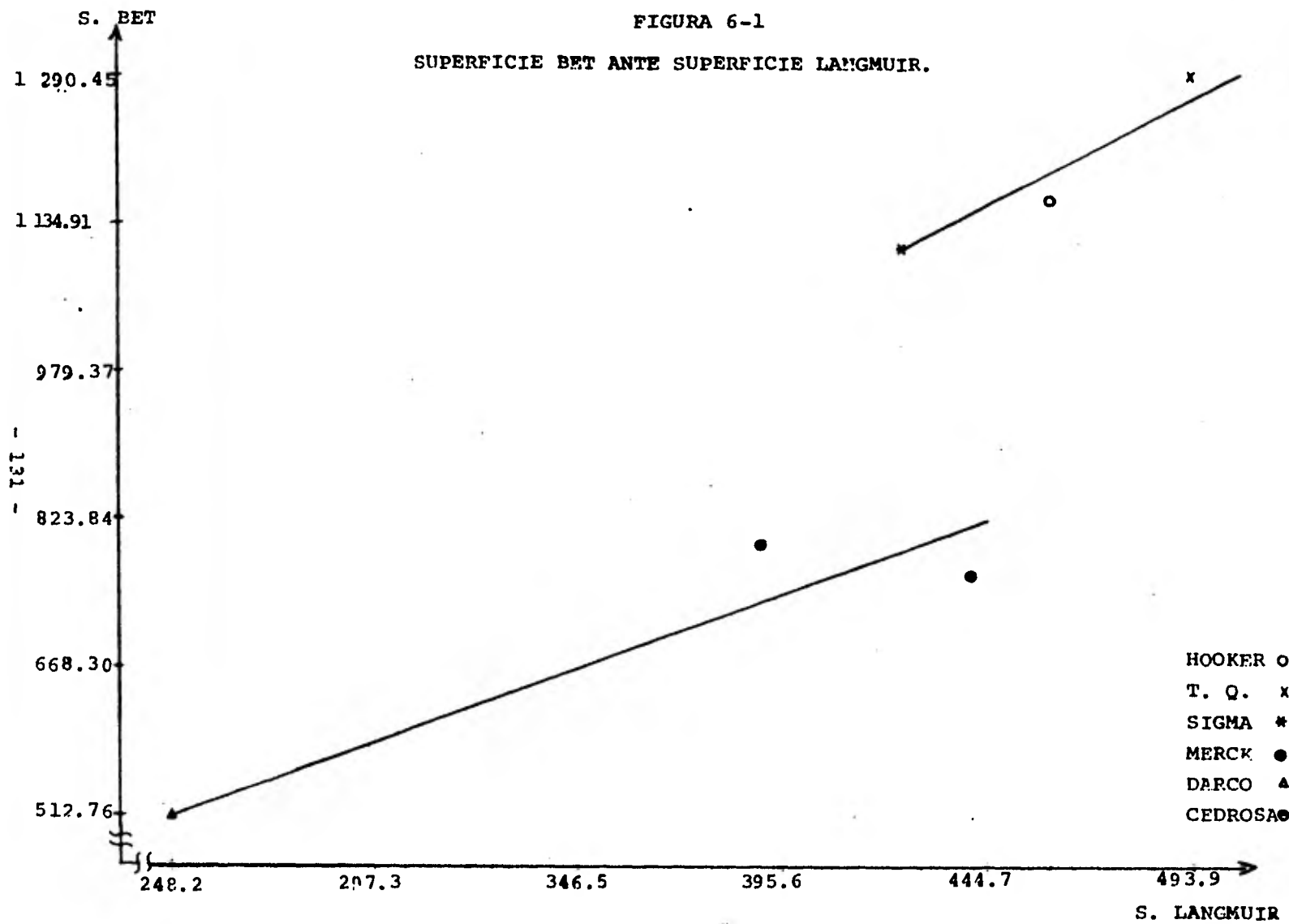


FIGURA 6-2

SUPERFICIE PET ANTE SUPERFICIE AZUL DE METILENO.

