



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

PREPARACION DE CARBON ACTIVADO A PARTIR DE DESECHO DE CAFE PERCOLADO



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

FEDERICO JESUS JIMENEZ CRUZ

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

1988



## **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 está 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.

- CAPITULO 1. INTRODUCCION
- CAPITULO 2. GENERALIDADES
  - 2.1 CARBON ACTIVADO
    - 2.1.1 Definición y clasificación de carbón activado.
    - 2.1.2 Propiedades físicas y estructura
    - 2.1.3 Propiedades químicas.
  - 2.2 ADSORCION
    - 2.2.1 Adsorción y tipos de adsorción
    - 2.2.2 Generalidades de isoterms de adsorción
    - 2.2.3 Adsorción en carbón activado. Factores que influyen en la adsorción.
    - 2.2.4 Métodos analíticos para determinar la adsorción.
  - 2.3 USOS DE CARBON ACTIVADO Y PRODUCCION EN MEXICO
    - 2.3.1 Generalidades
    - 2.3.2 Carbón para procesos en fase líquida
    - 2.3.3 Producción y aplicación en México.
- CAPITULO 3. METODOS DE PREPARACION DE CARBON ACTIVADO
  - 3.1 MATERIAS PRIMAS
    - 3.1.1 Origen y cualidades de las materias primas
    - 3.1.2 Materias Primas
  - 3.2 DESECHO DE CAFE PERCOLADO COMO MATERIA PRIMA
    - 3.2.1 Generalidades de café.
    - 3.2.2 Desecho de café percolado.
  - 3.3 PREPARACION DE CARBON ACTIVADO
    - 3.3.1 Generalidades
    - 3.3.2 Activación y activantes (Fase líquida)
    - 3.3.3 Carbonización
    - 3.3.4 Procesos de terminado.

CAPITULO 4. PARTE EXPERIMENTAL.

4.1 PREPARACION DE CARBON ACTIVADO

- 4.1.1 Tratamientos previos a la materia prima
- 4.1.2 Selección de partícula a activación y carbonización
- 4.1.3 Activación
- 4.1.4 Carbonización
- 4.1.5 Procesos de terminado
- 4.1.6 Esquema general de preparación
- 4.1.7 Experimentos realizados

4.2 ANALISIS DE CARBON ACTIVADO

- 4.2.1 Azul de Metileno
- 4.2.2 Determinación de  $\lambda_{max}$  y curva de calibración
- 4.2.3 Capacidad decolorante de Azul de Metileno
- 4.2.4 Superficie Específica

CAPITULO 5. RESULTADOS Y DISCUSION

5.1 CURVA DE CALIBRACION

5.2 RESULTADOS

CAPITULO 6. CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFIA.

**CAPITULO UNO**

**INTRODUCCION**

De una manera muy simple, podemos dividir al mundo en dos --- grandes partes : el mundo de los seres vivos y el mundo de los seres -- inanimados. Los seres vivos, fuera de todo detalle se han dividido en animales y vegetales, existiendo una gran diversidad de éstos. De los seres inanimados (sin vida), encontramos el reino mineral (metales y no metales) y en general a toda materia que no presenta ninguna señal de tener vida -- (una roca, una silla, un compuesto químico, etc.) desde el punto de vista fisiológico. Podemos observar entonces que la mayoría de nuestras necesidades para poder vivir de una manera cómoda y razonable en este mundo, se debe gracias a que utilizamos variados elementos de subsistencia, que pueden ser manufacturados o no, del mundo de los seres inanimados. Varios de éstos elementos, son de origen natural y al decir origen, ya estamos implicando decir recursos, que conocemos como recursos naturales de tipo -- renovable (en general del mundo vivo) y los no renovables (del mundo inanimado).

El Carbón Activado, un importante elemento de subsistencia, debido a los usos que se le dan por la propiedad de adsorción que posee; proviene de una gran variedad de materiales carbonáceos (que contienen -- carbón) de origen natural (animales, vegetales y minerales de carbón) ó de desperdicios de éstos, y otros de origen artificial (de manufactura). De ahí que los estudios para la preparación del carbón activado avancen -- más cada día para el mejor aprovechamiento de recursos tales como desperdicios industriales con las propiedades anteriormente mencionadas (tanto renovables como no renovables), así como el mejoramiento de sus propiedades y posible reutilización.

El Objetivo del presente trabajo, desarrolla la posibilidad de preparación de carbón activado a partir de desecho de café tostado y percolado; materia prima asequible y de bajo costo.

Esta materia prima, se sometió a un proceso de desgrasado para el aprovechamiento de ceras y grasas presentes, que fue motivo de otro -- trabajo.

Se realizaron entonces, varios experimentos de preparación de carbón activado con desecho de café sin desgrasar y otro desgrasado, con activantes tales como Cloruro de Zinc y Acido Fosfórico, probando varios tiempos de activación y carbonización, temperaturas de activación y carbonización, y eliminación de cenizas, como variables experimentales, para encontrar las condiciones óptimas del proceso.

Para encontrar esas condiciones, se evaluó la capacidad decolorante por adsorción de azul de metileno y superficie específica de adsorción de los carbones obtenidos en cada experimento, de manera que el que desarrollara mejor estas propiedades era seleccionado para conformar las condiciones óptimas.

Se exponen en los capítulos subsecuentes generalidades acerca de la materia prima utilizada, del carbón activado y sus propiedades físicas y químicas más importantes, sus propiedades adsorbentes, los métodos de preparación de carbón activado, análisis de éstos, así como el diseño que se siguió, la parte experimental, los resultados obtenidos de cada experimento, su discusión y respectivas conclusiones del trabajo realizado.

Cabe mencionar el enfoque que se le dá a este trabajo, que es de aplicación de la Química a problemas tecnológicos, por lo tanto este estudio de laboratorio puede seguir otras etapas encaminadas al proceso de producción.

(9)

**C A P I T U L O   D O S**

**G E N E R A L I D A D E S**

## 2.1 CARBÓN ACTIVADO

### 2.1.1 Definición y clasificación de carbón activado.

Cualquier tipo de carbón que posea capacidad adsorptiva, ya sea de gases y vapores ó de sustancias disueltas en líquidos, se les conoce con el término de Carbón Activado. Esta propiedad tan particular del carbón activado es desarrollada por una modificación específica del carbón elemental <sup>(1)</sup>, mediante el proceso de activación que comentaremos más adelante. Está caracterizada por su superficie específica que oscila para carbón activado entre 300 - 2500 m<sup>2</sup>/g <sup>(2)</sup>.

De aquí, podemos decir que la diferencia entre un carbón activado de otro tipo de carbón, es por la propiedad de adsorción, además de otras, tales como, estructura, propiedades físicas y químicas que adelante se comentan. Además, Hassler, 1951 <sup>(1)</sup> comenta que lo que llamamos carbón activado no es carbón puro, ya que otros elementos están presentes en varias proporciones, dependiendo de las materias primas y el método de preparación. Así, trazas de elementos como hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre, etc., al estar combinados con los átomos de carbono, proveen a éste propiedades adsorptivas y catalíticas en gran medida. Además, los carbones activados presentan porosidad y tamaño molecular adecuado.

Los carbones activados se pueden clasificar :

- . para ser utilizados en fase líquida (decolorante en sistemas líquidos, generalmente)
- . para ser utilizados en fase gaseosa (adsorción de gases, vapores, eliminación de olores en el ambiente, etc.)

También se pueden clasificar por tamaño físico, Erdos, 1960 <sup>(3)</sup>, en los siguientes grupos :

- . Carbón activado en polvo (generalmente usado en fase líquida)
- . Carbón activado en fragmentos (trozos)
- . Carbón activado prensado (de gran resistencia mecánica)

estos dos últimos utilizados generalmente en fase gaseosa.

Así, podemos decir que es importante conocer el tipo de carbón activado que deseamos fabricar, para poder planear el método de manufactura adecuado y la calidad requerida para éste, además la utilidad -- que se le va a dar.

#### 2.1.2 Propiedades físicas y estructura.

Entre las principales propiedades físicas de un carbón activado, están :

- . La superficie específica de adsorción, siendo la propiedad física más importante y se define como la superficie que --- corresponde a 1 g de adsorbente. En la parte 2.2 se amplía ésta información.
- . El diámetro de poro, que es el diámetro de un poro en un modo en el cual los poros en un adsorbente se asumen como una forma cilíndrica, cuyos datos son obtenidos por un procedimiento específico (4). Los carbones activados para fase líquida se caracterizan por tener poros de 3 nm de diámetro, mientras que la mayoría de los poros del adsorbente en fase gas son de tamaño molecular más pequeño que los anteriores.
- . El tamaño de partícula, que es determinado por análisis en tamices, nos clasifica el tamaño requerido para cierta -- utilidad.
- . Densidad aparente, que es la masa bajo condiciones específicas de unidad de volumen del adsorbente sólido incluyendo su volumen de poro y los vacíos entre partícula.
- . Densidad de partícula, que es la masa bajo condiciones específicas de unidad de volumen de un sólido adsorbente incluyendo su volumen de poro pero excluyendo los vacíos entre -- partícula.
- . Densidad absoluta o verdadera, que es la masa bajo condiciones específicas de unidad de volumen de un sólido adsorbente excluyendo su volumen de poro y vacíos entre partícula.

- . Humedad, que es la cantidad de agua de una sustancia medida bajo condiciones específicas.
- . Capacidad adsorptiva específica, que es la cantidad de un componente dado adsorbido por unidad de adsorbente, bajo condiciones específicas.
- . Dureza o resistencia mecánica, que es un término genérico referido a la resistencia de una partícula a la ruptura, medida con pruebas específicas.
- . Filtrabilidad, que es la velocidad a la cual las partículas pueden ser separadas por medio de un paso permeable bajo -- condiciones específicas.
- . Sedimentación, medido como velocidad de sedimentación, útil para cálculos en purificación de agua por carbón activado.

Existen otras propiedades tales como conductividad eléctrica, punto de ignición, poder catalítico, etc., que se determinan para fines específicos en el diseño de procesos industriales donde se utiliza carbón activado.

El Carbón Activado, al ser una forma no grafítica del Carbono, se ha considerado como amorfo, empero, estudios de rayos X han demostrado que varias sustancias llamadas amorfas presentan características de cristales <sup>(1)</sup>, aunque no muestren las características de facetas y ángulos cristalinos. Un polvo de aspecto amorfo puede estar compuesto de --- cristales submicroscópicos, llamados microcristales; en los trabajos de Riley, 1940 <sup>(5)</sup> y otros autores se han estudiado la estructura de los --- microcristales de carbón y se ha considerado que en general los carbonos amorfos están estructurados en arreglos hexagonales en forma de placas planas ( Fig. 1 ) donde cada átomo de carbón, excepto aquellos de las orillas, están unidos por enlaces covalentes a otros tres átomos de carbono. Los microcristales están formados por dos o tres placas de éstas estructuras.

(13)

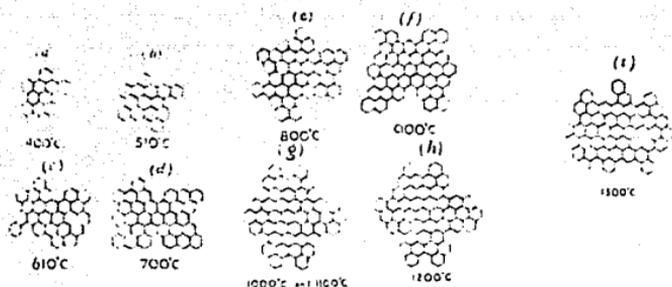


Figura 1. Arreglo de átomos de C a varias temperaturas.

Existe entonces un "parecido" con la estructura del cristal de grafito ( Fig. 2 ), pero diferencias en tamaño y arreglo en las placas, ya que en el grafito se presenta una estructura cristalina bien definida y en los microcristales no.

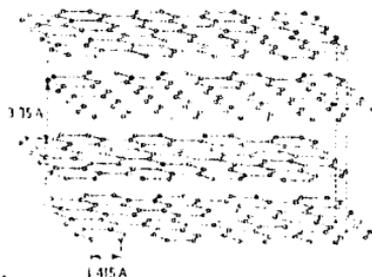


Figura 2. (6)

El tamaño de los microcristales, es influenciado por la temperatura de carbonización, además de la composición y la estructura de la materia prima. Estos microcristales se forman por rearrreglo de los fragmentos de la sustancia orgánica original a estructuras aromáticas termoestables existiendo en los hexágonos. En las orillas quedan remanentes de residuos hidrocarbonados, que durante el proceso de pirólisis se forman y contienen algunos otros elementos como oxígeno, según los activantes que se utilizan. Una estructura hipotética propuesta por Riley, 1939 (7) es la mostrada en la figura 3. Es lógico pensar que diferencias en tamaño, forma y arreglo de los microcristales y otras estructuras secundarias — pueden afectar al poder adórtivo y otras propiedades del Carbón Acti—  
vado

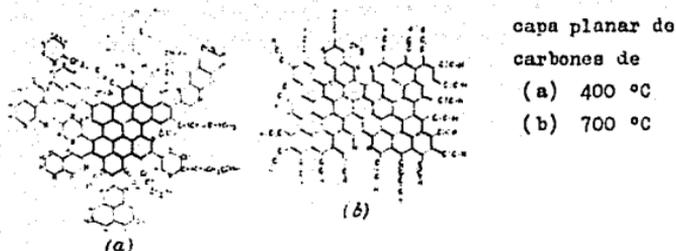


Figura 3.

### 2.1.3 Propiedades Químicas

Además de las propiedades químicas que presenta como elemento químico (Carbono), el carbón activado presenta propiedades muy particulares e importantes, usados como patrones de calidad de éste, así tenemos :

- . Contenido de Ceniza, que es la cantidad de residuo después de la combustión del carbón activado bajo condiciones específicas, ( ASTM D 2866 ) y el conocimiento de esta medida es un importante patrón de calidad de un carbon activado.
- . pH del Carbón Activado, que es una medida del pH de una suspensión de un carbón en agua destilada. Así, el carbón puede clasificarse en ácido, básico o neutro, y los compradores a menudo lo incluyen en los requerimientos mínimos de calidad. Por ejemplo, la industria del azúcar demanda carbonos neutros para azúcar de caña y de pH 4 - 6 para azúcar de maíz. Los fabricantes de carbón activado ajustan el pH del carbón después de la activación. King, 1935<sup>(8)</sup> encontró que el pH dependía de la temperatura a la cual el carbón había sido previamente llevado a ignición, el pH se incrementa al incrementarse la temperatura desde los 25 a los 900°C, y arriba de esta temperatura, el pH decrece. Esto se debe a que en la superficie del carbón existen residuos de ácidos carboxílicos y otros, ya sean ácidos o básicos, producto de la oxidación durante el proceso de manufactura. Este parámetro se determina siguiendo el método ASTM D 3838 ( 9, 10 ) .

## 2.2 ADSORCION

### 2.2.1 Adsorción y tipos de adsorción.

En sistemas heterogéneos, varios fenómenos fisicoquímicos suceden en la superficie de separación de las fases (interfase), y estos son los conocidos Fenómenos de Superficie. La adsorción es uno de éstos. La superficie de un material se encuentra en estado de tensión o no saturación <sup>(11)</sup>, por lo que una fase gaseosa o líquida tiende a saturar esa superficie, conociéndose este fenómeno como Adsorción. El término adsorción se refiere al proceso que transcurre en la superficie de un cuerpo, a diferencia de la absorción que tiene lugar en todo el volumen del cuerpo, por ejemplo la disolución de un gas en el volumen de un líquido <sup>(12)</sup>. Así tenemos que el término adsorción fue usado por primera vez por H. Kayser (1881), y el fenómeno descubierto en la segunda mitad del siglo XVIII.

La sustancia en cuya superficie se produce la adsorción se llama adsorbente, y la sustancia extraída del volumen de la fase se llama adsorbato <sup>(12)</sup>.

El fenómeno de adsorción depende del carácter físico o químico que existe en la asociación entre el adsorbente y el adsorbato, debido a ciertas fuerzas de atracción, repulsión, inducción, orientación y dispersión entre las moléculas del sistema. Esto nos obliga a clasificar los procesos de adsorción en :

- Adsorción Física, donde las fuerzas implicadas son de carácter físico, como fuerzas de Van der Waals (o dispersión), y están caracterizadas por tener calores de adsorción pequeños, de alrededor de 5 Kcal/mol, o menos, además de que el equilibrio es reversible, alcanzándose rápidamente dependiendo de la temperatura y la presión. La velocidad de adsorción, para llevarse a cabo requiere de cierta energía de activación y el proceso se alcanza a temperaturas bajas, lo cual implica que estas energías de activación sean bajas, probablemente de 1 Kcal/mol ó menos.

- Adsorción química (quimiosorción), implica fuerzas de naturaleza química, fuertes y estables, como pueden ser de valencia, interacciones de donación y aceptación electrónica, llegando en ocasiones hasta producir una verdadera reacción química. Los calores de adsorción oscilan entre los 20 a 100 Kcal/mol. Se requieren de energías de activación de 5 a 20 Kcal/mol o más. La adsorción de oxígeno sobre metales es un ejemplo de quimiosorción. La adsorción química se lleva a cabo a altas temperaturas.

Hassler, 1951 (13), considera que a veces una clasificación de adsorción química o física puede ser muy arbitraria, pero que depende de las propiedades a medir.

En general todo lo que pueda adsorberse se considera adsorbato, como un gas ( $H_2$ ,  $O_2$ , vapor de  $H_2O$ , etc.) como líquidos y sus respectivos vapores ( $CCl_4$ , Benceno, etc.) o solutos en disolución como gases disueltos en agua, colorantes dispersos en disolventes (azul de metileno-agua, verde malaquita-alcohol, etc.) y hasta sustancias tales como ácido acético, permanganato de potasio, etc., de tipo iónico. Como adsorbentes pueden utilizarse varios sólidos activados como alúmina, sílice, carbonato de calcio activados, esponja de platino y otros metales, y carbones como hollín grafitado y nuestro carbón activado.

### 2.2.2 Generalidades de Isotermas de adsorción.

La influencia de la temperatura y la presión (entres otras variables) afectan a los fenómenos de adsorción. Así, el grado de adsorción aumenta con el aumento de la presión y la disminución de la temperatura. Esta conclusión fue resultado de hechos experimentales de naturaleza fisicoquímica y explicados en forma puramente empírica o teórica. En general éstos hechos se explicaron por medio de las variaciones de la adsorción y presión a temperatura constante, los respectivos gráficos son conocidos como isotermas de adsorción, y son en general las más estudiadas para explicar fisicoquímicamente éste fenómeno.

Las isothermas de adsorción en general, nos proporcionan bastante información acerca de sistemas de gases adsorbidos en superficies sólidas, de adsorción de disoluciones (solutos en disolventes), adsorciones físicas y quimisorciones, y hasta sistemas más complejos en variado rango de temperatura y presión. Algunos autores han desarrollado expresiones matemáticas para isothermas de adsorción utilizando varios criterios, y comprobando con experimentos en varios sistemas adsorbato-adsorbente.

En general, es más sencillo explicarla en sistemas gaseosos; - tenemos así :

. Isotherma clásica de adsorción, representada por la ecuación empírica :

$$x/m = kP^{1/n} \quad (2-1)$$

donde  $x$  es la masa de gas adsorbida por masa  $m$  de material adsorbente a la presión  $P$ ;  $k$  y  $n$  son constantes para el sistema y temperatura dados. La relación (2-1) también se conoce como isoterma de adsorción de Freundlich. Tomando logaritmos a (2-1) se obtiene :

$$\log (x/m) = \log k + \frac{1}{n} \log P \quad (2-2)$$

así que el diagrama de  $\log (x/m)$ , frente a  $\log P$  será una línea recta. La ecuación (2-2) es una forma aplicable de la isoterma clásica de adsorción, ya que pueden ser determinadas las constantes  $k$  y  $1/n$  para un sistema determinado, a diferentes temperaturas. Algunas isothermas experimentales no pueden representarse satisfactoriamente por la ecuación -- de Freundlich; aunque es ampliamente aplicada para la adsorción de disoluciones . (14, 15)

. Isotherma de Langmuir. En las primeras décadas de este siglo, dos teorías acerca de la adsorción se habían desarrollado : una teoría potencial por Polányi y otra cinética por Langmuir. No obstante la derivación cinético-molecular de Langmuir ha sido también desarrollada por principios termodinámicos. La isoterma de Langmuir considera que -- la adsorción de un gas o adsorbato era en una capa monomolecular y que debido a la rápida disminución de las fuerzas intermoleculares con la -- distancia, es probable que la capa adsorbida no tenga un espesor superior a una sola molécula. Además, el punto de partida para su derivación --

teórica cinético-molecular, es el concepto dinámico de el equilibrio de adsorción, donde la velocidad de adsorción y desorción son iguales.<sup>(14)</sup>

De ésta derivación se llega a la siguiente expresión :

$$\frac{x}{m} = \frac{k_1 k_2 P}{1 + k_1 P} \quad (2-3)$$

donde  $k_1$  y  $k_2$  son constantes y P la presión del gas. A ésta expresión se le conoce como isoterma de adsorción de Langmuir. La expresión (2-3) se puede escribir como :

$$\frac{P}{x/m} = \frac{1}{k_1 k_2} + \frac{P}{k_2} \quad (2-4)$$

lo quiere decir que si graficamos  $P/(x/m)$  frente a P se obtendrá una línea recta. Debemos mencionar que la expresión de la isoterma clásica de adsorción o de Freundlich es un caso especial de la de Langmuir para presiones intermedias. El término  $k_2$  de las expresiones anteriores es conocido como  $V_m$  que es el volumen necesario para una cubierta monomolecular de una superficie entera, siendo un valor muy importante.

. Isoterma de BET (Brunauer, Emmett y Teller). El desarrollo de ésta ecuación se hizo por aplicación de las ideas de Langmuir a la adsorción multimolecular. La derivación de ésta ecuación, realizada por S. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller, 1938<sup>(16)</sup>, se basa en que las fuerzas que actúan en la adsorción multimolecular son las mismas que actúan en la condensación de los vapores de gas. Así, sólo la primera capa de moléculas adsorbidas presenta fuerzas de adsorción originadas por la interacción entre el adsorbente y el adsorbato. Estas fuerzas no influyen ya en las demás capas adsorbidas y de aquí que las moléculas de éstas capas presenten propiedades semejantes a las del estado líquido. De esto podemos decir que el calor de adsorción de las capas superiores a la primera pueden considerarse iguales al calor de condensación de la sustancia adsorbida.

Con éstos criterios, además del sentido estadístico de la derivación y de la tendencia de la presión límite del gas P a ser igual a la presión de vapor saturado  $P_g$  del líquido ( $P \rightarrow P_g$  .°.  $P = P_g$ ), al llegar a la condición de saturación de cada capa molecular, no llega a la siguiente expresión :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{Cx}{(1-x)(1-x+Cx)} \quad (2-5)$$

conocida como ecuación de BET, donde  $V$  es el volumen de gas adsorbido,  $V_m$  el volumen de gas necesario para cubrir una capa monomolecular,  $x$  — la presión relativa entre  $P$  y  $P_s$  ( $P/P_s$ ) y  $C$  una constante relacionada con el calor de adsorción. Esta constante  $C$  está determinada por la relación:  $C = A \exp(E_1 - E_L)/RT$ , donde  $A$  es una constante,  $E_1$  es el calor de adsorción de la primera capa,  $E_L$  el calor de condensación del adsorbato. El valor  $A$  tiende bastante a la unidad por lo que la expresión puede escribirse como:  $C = \exp(E_1 - E_L)/RT$ . La isoterma de adsorción en estas condiciones se observaría como la mostrada en la figura 4, en forma de S, con un punto de inflexión que indica la primera condición de saturación de la primera capa y donde las presiones  $P$  y  $P_s$  son iguales (17). Cabe destacar que algunos sistemas no siguen bien la ecuación de BET



Figura 4. Isotermas de adsorción para : a) Benceno en: hollín grafitado b) Benceno en gel de sílice (poro grande)

La ecuación de BET (2-5) puede ser reorganizada a la forma :

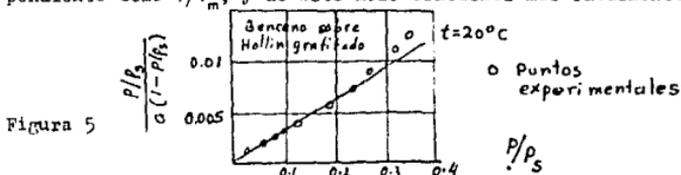
$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} x \quad (2-6)$$

la cual es la forma lineal de la ecuación (2-5), ya que al graficar  $x$  (también  $P/P_s$ ) en las abscisas y  $x/V(1-x)$  en las ordenadas, llamadas — coordenadas de BET, proporcionan una línea recta de pendiente  $C-1/V_m C$  y ordenada al origen  $1/V_m C$ . De éstas dos relaciones se puede encontrar los valores  $V_m$  y  $C$ . Las isotermas graficadas en coordenadas BET son — frecuentemente lineales en un rango de presiones relativas de 0.05 a — 0.35 (14). En la figura 5 se muestra una isoterma graficada en coordenadas BET. La magnitud  $V_m$ , también conocida como capacidad del monoestrato, permite determinar la superficie específica de adsorción  $S_g$ , si se conoce

la superficie  $\underline{a}$  que ocupa una molécula del adsorbato en el monoestrato compacto, así :

$$S = V_m a N_A \quad (2-7)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro. La magnitud  $\underline{a}$  se encuentra de las dimensiones de la molécula de Van der Waals, de su orientación en la superficie y la empaquetadura. Cuando los valores de  $C$  son muy grandes, la razón  $(C - 1) / C$  de la ecuación (2-6) tiende a la unidad y es válido considerar a la pendiente como  $1/V_m$ , y de éste modo conocemos más fácilmente



el valor  $V_m$  para calcular  $\underline{S}$ . Frecuentemente se aplican isotermas de adsorción de vapores de sustancias simples como  $N_2$ , Ar, Kr, a bajas temperaturas (con grandes valores de  $C$ ), y como norma se toma a la magnitud  $\underline{a}$  (superficie de una molécula) para el nitrógeno a una temperatura de  $-195^\circ\text{C}$  en hollín grafitado, y que es igual a  $16.2 \text{ \AA}$ . Emmett, 1945 (18), describe varios métodos para determinar el área de superficie específica  $\underline{S}$  y describe como Harkins y Jura (1944) desarrollaron un método para determinar la superficie específica  $\underline{S}$ , realizando una gráfica de datos de adsorción para nitrógeno a baja temperatura ( $-195^\circ\text{C}$ ) del siguiente modo : al graficar  $1/V^2$  frente  $\log P/P_g$ , nos da una línea recta en un rango de presiones relativas de 0.05 a 0.7, de acuerdo con la siguiente ecuación :

$$\log P/P_g = B - (A/V^2) \quad (2-8)$$

donde  $V$  es el volumen adsorbido de gas. La pendiente de (2-8) al entrar en la ecuación (2-9) nos proporciona la superficie específica  $\underline{S}$  para materiales finamente divididos. El valor  $k$  es 4.06.

$$S = k(A)^{1/2} \quad (2-9)$$

En el presente trabajo, las superficies específicas se determinaron de manera indirecta, por medio de una relación lineal encontrada por Cetina, Chao y Cuervo, 1973 (19), entre la capacidad de adsorción de azul de metileno en  $\underline{G}$  de Azul de Metileno/  $\underline{g}$  de Carbón frente a superficie específica en  $\text{m}^2/\underline{g}$  de carbón, encontradas por el método BET.

Así, utilizando los datos de Chao C. (1980), se encontró una relación lineal como lo indicamos anteriormente y que explicaremos adelante.

### 2.2.3 Adsorción en carbón activado. Factores que influyen en la adsorción.

El carbón activado, como decolorante, ya era muy conocido por lo menos desde 1785, y el estudio de éste en fenómenos de adsorción sigue hasta la fecha. Como hemos visto hasta ahora, es un buen adsorbente de gases, líquidos y solutos en disolución. Aunque el comportamiento en fase gaseosa es más o menos fácil de entender, no lo es tanto para sistemas en disolución, y de hecho, la adsorción en estos sistemas es bastante compleja y además es muy difícil de integrar todos los datos de -- varios investigadores en una serie de leyes cuantitativas.

El carbón activado, por presentar características muy particulares que hace que desarrolle su poder adsorbente, tales como porosidad, tamaño de partícula, superficie específica, y otras; hace de este un -- buen ejemplo para estudiar varios efectos que influyan en la adsorción. Además, debido a que cada sistema adsorbente-adsorbato presenta sus -- propias características y efectos que lo acompañan, es muy difícil generalizar propiedades. La medida de la superficie, por ejemplo, depende de la estructura del adsorbato. También influye el método para determinar la capacidad de adsorción., entre condiciones ambientales y de equipo. Por otro lado tenemos que dos carbones activados pueden tener poderes -- adsorptivos semejantes para un adsorbato A, pero muy diferentes para otro B.

Por lo pronto diremos que un centro activo se define como la suma de las fuerzas las cuales soportan a una molécula adsorbida (20). Hay evidencias de que existen diferentes tipos de centros activos sobre la superficie de cualquier carbón, los cuales pueden ser parecidos en algunos aspectos y diferentes en otras propiedades. Además existe evidencia de que una sustancia individual puede ser adsorbida por diferentes tipos ó especies de centro activo. Esto se revela por varios experimentos, donde influyen condiciones tales como temperatura, disolvente, tipo

de adsorbato, pH, y claro los diferentes tipos de carbón y características de como fue preparado, tales como efectos por activación, molienda, pudiéndose estudiar en otros casos hasta competencia por centros activos.

Al estudiar éstos efectos en solutos disueltos (tanto covalentes como iónicos); se ha informado <sup>(21)</sup> que los compuestos covalentes -- son mejor adsorbidos que los iónicos, de acuerdo con lo siguiente :

Compuesto	Cantidad adsorbida por 0.25 g de carbón de 100 ml de solución 0.01 N; adsorción expresada en ml de solución 0.01 N
Ac. Benzoico	73
Ac. Acético	15.68
Ac. Fórmico	15.70
Ac Sulfúrico	10.08
NaOH	0.10
KOH	0.00
NH <sub>4</sub> OH	0.00

Como decíamos al principio, la adsorción en solución es un fenómeno mas complejo que la adsorción en gases, ya que también tenemos -- además de la atracción del carbón por el soluto, la atracción de este -- con las fuerzas creadas por el disolvente. Existe también efectos por la estructura química y el tamaño del soluto. Un incremento en el tamaño de la molécula, a menudo favorece su adsorción, así tenemos que, los polisacáridos son mejor adsorbidos que los monosacáridos; en las series homóloga de los alcoholes ó de ácidos carboxílicos, el efecto en los grupos sustituyentes aporta nuevos efectos a la adsorción. Las formas dextro y levo de los isómeros ópticos parecen ser igualmente adsorbidos. Volviendo a los grupos funcionales, grupos polares como -OH, -NH<sub>2</sub> decrecen la adsorción de soluciones acuosas, ya que estos grupos se caracterizan por su atracción por el agua.

La solubilidad es también un efecto muy importante en la adsorción, ya que el adsorbente debe vencer la atracción del disolvente hacia el soluto, por lo que un incremento en la solubilidad evite bastante el

proceso de adsorción. Existen excepciones. Además la influencia de la -- solubilidad se ve afectada por otros factores de los cuales no puede separarse.

Otro efecto importante es el disolvente. Generalmente el mejor disolvente para adsorción es el agua. Hassler, 1945 <sup>(20)</sup> afirma que los carbonos activados adsorben menos colorante de soluciones etanólicas -- que de soluciones acuosas. Este comportamiento es debido a varios factores, como efectos del disolvente sobre la solubilidad, asociación, orientación e ionización del soluto, y éste varía de soluto a soluto, de un colorante a otro. Por ejemplo, se ha encontrado que hay menor adsorción del yodo en solución alcohólica (café) que de una solución (violeta) en tetracloruro de carbono. Esto se debe a que el yodo está más solvatado en la solución café que en la violeta, donde está muy poco o nada solvatado, y entonces hay menos competencia entre las fuerzas de atracción -- del disolvente respecto al adsorbente por el adsorbato. En otros casos el disolvente es también adsorbido y aunque el efecto es insignificante (particularmente en agua), en otros disolvente no tanto.

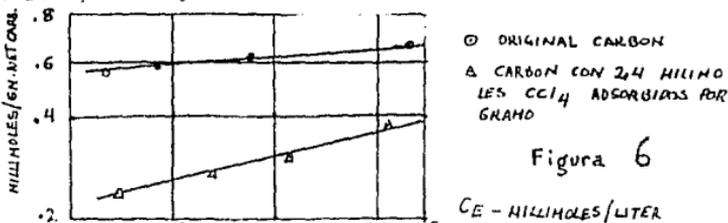
Tenemos para azul de metileno : (21)

Carbón Activado	Azul de Metileno (mmoles/g de carbón)	
	Sol. acuosa	Sol. Etanólica
A	0.84	0.26
B	0.70	0.15
H	0.73	0.07

podemos observar gran variación, debido a la diferencia de los centros activos en cada carbón activado.

Regresando a los centros activos, también existe la competencia por los centros activos, es decir, la capacidad que tienen unos -- compuestos adsorbibles para desplazar a otros, o mejor dicho, competir por los mismos centros activos. No debemos excluir otros efectos, como -- el impedimento estérico de las moléculas y otros ya comentados anteriormente. Un interesante experimento descrito por Hassler, 1945 <sup>(20)</sup>, fue la adsorción de azul de metileno de su solución acuosa por un carbón que

ya había adsorbido tetracloruro de carbono en fase gas, contrastando con el carbón original. El carbón adsorbió el Azul de Metileno, pero en menor grado que el carbón original; es decir, hubo un decremento en la adsorción. La isoterma mostrada en la figura 6 muestra esto, observando también un cambio en la pendiente de la recta. Este resultado es producto de que hubo una diferente forma de adsorción, por el cambio que hubo en la superficie y en los centros activos.



Un responsable de la formación de éstos centros activos es la activación, que es otro importante efecto en la adsorción. Como mencionamos más adelante, la activación tiene como variables importantes al tiempo, tipo de activante y temperatura de activación.

Un aumento en el tiempo de activación influye de manera positiva en el poder adsorbente del carbón activado, aunque depende del tipo de materia prima, y hay excepciones. Así, todo el proceso de activación es un importante responsable de su poder adsorptivo. Más adelante trataremos este punto.

Otro efecto interesante es el triturado. Un mayor triturado -- causa una pérdida en el poder adsorptivo<sup>(20)</sup>. Para Azul de Metileno y Ver de Malaquita se obtuvo :

Carbón	Condición	mmoles A. de Met. /g C	mmoles V. Malaq. /g C
A	original	0.84	1.07
A <sub>2</sub>	triturado 200 hs	0.64	0.74

(soluciones acuosas, referencia 20)

Se cree que un tiempo grande de trituración destruye varios -- poros capilares en los cuales reside mucho del poder adsorptivo.

#### 2.2.4 Métodos analíticos para determinar adsorción.

Como hemos venido tratando, la adsorción puede ser en fase gaseosa o en fase líquida. En ésta sección trataremos los métodos para determinar adsorción en fase líquida, ya que el carbón activado de éste trabajo es de los utilizados en fase líquida.

Un carbón utilizado como decolorante de soluciones, debe conocerse su capacidad adsorbente de algún soluto en particular como un colorante, o algún otro parámetro dependiendo del uso del cual se requiera; digamos, en la industria azucarera, se necesitaría conocer su número de Melaza; o para uso en eliminación de halógenos, su número de Yodo.

En general, una muestra de carbón activado previamente pesada se pone en contacto con la solución que contiene al soluto a adsorber (una alícuota), y después de un cierto tiempo, se separa la solución de éste por filtración ó centrifugación, y la concentración residual es medida por algún método analítico (volumetría, colorimetría, etc) dependiendo del tipo de soluto. La diferencia entre la concentración final de la inicial dividida entre el peso de muestra de carbón nos proporciona la cantidad adsorbida de soluto por gramo de carbón activado. La ASTM, - 1974 (22), recomienda varios cuidados que se deben tener en el análisis de carbón activado en fase líquida.

Así, las soluciones a probar, deben ser las apropiadas a la industria en la cual el carbón va a ser usado, cuando esa industria haya establecido una solución de prueba estándar ó por lo menos representativa de algún proceso de ésta.

En Laboratorios Industriales, éstos análisis tienen dos objetivos primarios (23): 1. Determinar las condiciones óptimas de aplicación del carbón. 2. Seleccionar el mejor tipo de carbón situado para cada proceso bajo condensación.

De aquí, cada industria puede seleccionar las pruebas que requiere el carbón para su proceso, utilizando como solución estándar los líquidos industriales propios del proceso, con las condiciones precisas de éste y encontrando una isoterma de adsorción que se acople mejor al proceso, con las respectivas relaciones cuantitativas de éste. En ocasiones

se encontrará uno con líquidos industriales que debido a su compleja -- composición, no puede medirse en alguna unidad de concentración, entonces se escojen ciertas escalas arbitrarias de color (como con la melaza) las cuales están relacionadas con otra unidad medible, como Absorbencia o las Unidades Klett, dependiendo del aparato a utilizar en la medición.

Se han utilizado también varios compuestos químicos en la evaluación de carbón, tales como Fenol, permanganato de potasio, yodo ó cloruro mercurico, éste último utilizado para medir actividades con fines farmacéuticos (un buen carbon tiene como mínimo 0.80 g de  $HgCl_2$  por 0.10 g de C <sup>(3)</sup> utilizados como antidotos en envenenamientos. Se han desarrollado métodos estandarizados para el análisis de los anteriores, -- que pueden consultarse en libros de Analisis.

Se ha extendido ampliamente el uso de colorantes sintéticos, para evaluación de carbonos activados, en las llamadas pruebas indirectas, ya que no son propias para un proceso industrial, pero si muy utiles como referencia directa del poder decolorante de un carbón. Algunas se han tomado como pruebas estandard para carbón activado. Los colorantes empleados en éstas determinaciones, el disolvente y condiciones se -- representan en la siguiente tabla : (23)

Disolvente	Soluto	Conc. g/l	g de Carbón por 100 ml	Otras condiciones
Agua	Azul de Metileno	0.6-0.8	0.15-0.50	
Agua	Verde Malaquita	0.91	0.10-0.50	
Agua	Rojo Alizarina	0.73	0.10-0.50	Bufeizada a pH 6.2
Agua	Rojo Ponceau	1.09	0.20-1.00	Bufeizada a pH 7.0
Etanol	Azul de Metileno	0.50	0.40-1.50	
Etanol	Verde Malaquita	0.43	0.60-8.00	

La medición de la concentración de éstos colorantes se determina mediante técnicas de colorimetría, colorimetría fotoeléctrica ó espectrofotometría visible, según el aparato con el que se cuente.

**Colorímetros.** El término colorímetro se aplica tanto a los dispositivos visuales simples como a los fotoeléctricos usados en la región del visible. Entre los colorímetros que tienen como detector a la vista humana se encuentran los tubos de Nessler y el Comparador Tuboscq que son económicos y permiten trabajar con una exactitud absoluta de  $\pm 5$  por ciento (24).

**Fotómetros.** Son colorímetros donde el detector es una Fotocelda de referencia y otra para medir acopladas a un registrador eléctrico, presentando entonces la señal enviada a una escala de medición. La mayor precisión posible en estos aparatos es de  $\pm 3$  a 4 por ciento. Ejemplo de estos son el fotocolorímetro de Klett-Summerson. Para seleccionar la longitud de onda de trabajo se utilizan filtros de vidrio, y estos obviamente no permiten rastrear la longitud de onda.

**Espectrofotómetros.** Estos aparatos pueden ser utilizados para trabajar en amplios intervalos de longitudes de onda, más específicos y permite rastrear regiones espectrales, desde el ultravioleta, pasando por el visible, hasta el infrarrojo cercano. Debido a las particulares características que presentan estos aparatos, estos tienen una alta precisión debido a su mayor poder de resolución y obviamente son de elevado costo. Un Espectrofotómetro muy utilizado por ser relativamente barato y de fácil manejo es el Spectronic 20 de la Bausch & Lomb. Este aparato de un sólo haz permite trabajar en el rango del visible de 340 a 625 nm, pudiéndose extender hasta 950 nm, por cambio del fototubo.

La escala de estos aparatos miden % de Transmítancia, Absorbancia ó ambas. Estas unidades, están relacionadas con la concentración mediante la expresión de Lambert-Beer que es :

$$\log \frac{1}{T} = A = abc$$

donde  $T$  es la transmitancia,  $A$  la absorbancia,  $a$  una constante conocida como coeficiente de absorción,  $b$  la longitud de la trayectoria y  $c$  la concentración dada en g/l. Vemos entonces que existe una relación lineal entre la Absorbancia  $A$  y la concentración, lo que nos permite graficar diversas lecturas de absorbancia respecto a sus correspondientes concentraciones, teniendo entonces una curva patrón o de calibración para la sustancia absorbida ( en nuestro caso el colorante ).

Esta curva es válida en una solución homogénea, a una temperatura definida y constante y leídos los datos a una longitud de onda a la cual se absorba más la sustancia, que llamamos  $\lambda_{\max}$ . Esta longitud de onda de máxima absorción ( $\lambda_{\max}$ ) se encuentra obteniendo un espectro de absorción barriendo un amplio rango de  $\lambda$ , y de ahí se selecciona el máximo de la curva, figura 7.

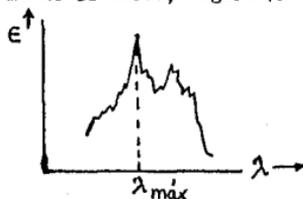


Figura 7

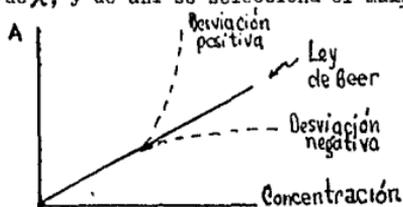


Figura 8

La forma de la curva lineal de  $A$  frente a concentración puede variar por ciertos cambios en la concentración, de una manera positiva o negativa, según la gráfica mostrada en la figura 8. Estas son las conocidas desviaciones de la Ley de Lambert-Beer. Soluciones muy concentradas o muy diluidas son factores importantes de éstas desviaciones, además de otros como una iluminación que no sea monocromática, desviaciones de tipo químico, entre otras posibles.

En general estos métodos son los más apropiados para realizar determinaciones de colorantes, existiendo métodos para evaluación de carbón activado, como los descritos por Fernandez Sánchez, 1982 (25) en su tesis de licenciatura y Gutierrez Bénitez, 1985 (26). Existen métodos para determinación de adsorción más complejos y más específicos que no trataremos aquí.

## 2.3 USOS DE CARBON ACTIVADO Y PRODUCCION EN MEXICO

### 2.3.1 Generalidades

La utilidad del carbón activado, como mencionamos en 2.2.3, ya era bien conocida en el siglo XVIII; y de ahí a nuestros días se le han encontrado variadas aplicaciones, tantas, que originó que varios autores clasificaran y sistematizaran el estudio de las aplicaciones del Carbón Activado.

En la sección 2.1.1 se dió una explicación acerca de la clasificación del Carbón Activado, y este mismo criterio puede aplicarse para el estudio de los usos del carbón.

Dependiendo de cada proceso, condiciones de operación y equipo, se dá la pauta para seleccionar el tipo de carbón activado así como exigir las cualidades que debe presentar éste.

En general, dos procesos importantes se presentan comunmente, teniendo entonces la siguiente clasificación :

. Carbones para procesos en Fase Gaseosa. Aunque no ahondaremos en este punto, podemos decir que su aplicación es muy amplia, abarcando su uso en la adsorción de gases, en procesos de desodorización, en máscaras antigases, gases disueltos en líquidos, procesos de recuperación de disolventes, en sistemas de control de evaporación de gasolina en auto móviles, adsorción de gases radioactivos en reactores nucleares, y una importante aplicación es en la obtención del alto vacío, por adsorción de gases que pueden estar presentes en el sistema. De acuerdo a ciertos centros activos bien específicos desarrollados para ciertos vapores, -- puede utilizarse para catalizar reacciones en fase gas. Es obvia su aplicación en sistemas de aire acondicionado y evitar malos olores en refrigeradores (2).

. Carbones para procesos en Fase Líquida. También tienen una muy amplia aplicación, que profundizaremos en la siguiente sección.

Si clasificamos en cuanto a su tamaño de partícula tenemos lo siguiente :

. Carbón utilizado en forma pulverizada. Generalmente usado así para carbones en fase líquida, y en especial de los carbones conocidos como decolorantes. Tamaño : 0.15 mm, Malla -100 a +300.

. Carbón granular. Actualmente es una forma muy utilizada y --  
 versátil, utilizada para procesos continuos en fase líquida, tal como la  
 percolación. También es un tamaño muy adecuado para sistemas en Fase Gas .  
 Su tamaño oscila entre 0.5 a 4 mm de diámetro promedio (Malla -4 a  
 + 10) ( 2, 3).

. Carbón Activado Prensado. Es una forma muy utilizada para --  
 sistemas gaseosos. Muy utilizadas para empaque de torres de adsorción.  
 Presentan una gran resistencia mecánica a la ruptura. El tamaño puede va-  
 riar bastante y estar por arriba de los 4 mm de diámetro promedio (Malla  
 -6 a +8) (2).

Otras propiedades pueden ser utilizadas para hacer otras clasi-  
 ficaciones dependiendo de los procesos y sus requerimientos.

Todas las clasificaciones mencionadas hasta ahora, son aplica-  
 bles a las necesidades de México respecto a éste material y los procesos  
 donde se puede aplicar.

### 2.3.2 Carbones para procesos en fase líquida.

Anteriormente vimos algunos re-querimientos que exigen para los  
 carbones en fase líquida. Y no es mero capricho. En ocasiones la expe-  
 riencia adquirida del proceso nos lo exige. Las pruebas practicadas en -  
 el laboratorio nos dan una orientación cercana al comportamiento real du-  
 rante el proceso. En general el proceso en Fase Líquida, se refiere a la  
 adsorción por una fase sólida (carbón activado) en el seno de una fase  
 líquida. En cuanto a equipo, estos procesos de purificación por carbón -  
 activado se siguen en sistemas de tipo Batch. Los tanques donde se lleva  
 a cabo la adsorción deben presentar un sistema de agitación para tener  
 una distribución de la partícula lo más equitativa en todo el sistema.  
 La temperatura es muy importante, según lo requiera cada proceso.

La separación de la partícula (Carbón Activado) de la fase ---  
 líquida se puede realizar por filtración (proceso muy utilizado) median-  
 te filtros prensa, que remueven al carbón en polvo después de cierta ope-  
 ración. Se tienen otras formas de separación como la decantación y cen-  
 trifugación.

La cantidad de carbón activado necesario para el proceso, es provista por las pruebas de laboratorio. En realidad las dosis requeridas para la operación son generalmente menores que las encontradas en el laboratorio (27).

El tiempo requerido para estar en contacto el adsorbente y el adsorbato puede variar entre los 10 minutos a 1 hora, dependiendo de las otras condiciones de operación.

La temperatura requerida es en general baja, aunque en sistemas donde los líquidos son viscosos o tienden a solidificarse (purificación de gelatina, por ejemplo) se requiere una elevación de la temperatura.

El proceso de Percolación, es un proceso continuo de carga y -descarga, con mayores ventajas que los sistemas Batch en los procesos de adsorción, llegando a una máxima eficiencia en procesos a contracorriente. La partícula utilizada aquí es de forma granular, empacadas en torres por donde a través de ellas el líquido es percolado.

En la siguiente tabla (28), se resumiran algunas aplicaciones del carbón activado, para fase líquida :

PRODUCTO	MATERIAL REMOVIDO	OBSERVACIONES
Bebidas y alimentos		
Agar-Agar	Color y olor	Permite obtener un producto comestible
Cerveza	Sabor	Corrección de sabor y olor
Gelatina	Color, olor y sabor	Mejoramiento de la apariencia
Jugos de fruta	Color y sabor	Clarificación y sabor uniforme
Mantecquilla	Color y Sabor	
Pectina	Color y Sabor	Mejorar producto
Sidra	Color y olor	Dar mejor sabor
Vinagre	Color y olor	Mejorar producto
Vinos	Color, olor y bacterias	Desodorización y clarificación
Whisky	Color	Acorta el tiempo de envejecimiento.

## Líquidos Limpiadores

Nafta, Gasoli na, $CCl_4$	Color, olor, grasa y coloides	Purificación
------------------------------	----------------------------------	--------------

## Compuestos Inorgánicos

Borax	Color	Purificar el producto
-------	-------	-----------------------

Ac. Bórico	Color	Purificar el producto
------------	-------	-----------------------

Ac. Fosfórico	Color	Purificar el producto
---------------	-------	-----------------------

Cloruro de So dio, $NaCl$	Bromo	Recuperación de Bromo
------------------------------	-------	-----------------------

Cloruro de Plomo, $PbCl_2$	Color	Purificar el producto
-------------------------------	-------	-----------------------

Sulfato de Magnesio	Color	Purificar el producto
------------------------	-------	-----------------------

Sulfato de Sodio	Color	Purificar el producto
---------------------	-------	-----------------------

Sulfato de Zinc	Color y olor	Purificación del producto
--------------------	--------------	---------------------------

Yodo		Yodo a partir de salmuera y agua de mar.
------	--	---------------------------------------------

## Aceites, grasas y ceras

Aceites esen ciales	Color y olores extraños	Purificación del producto
------------------------	----------------------------	---------------------------

Aceites Medi- cinales	Color, olor y saber	Hacerlos gratos al paladar
--------------------------	---------------------	----------------------------

Aceites de Pescado	Color y olor	Mejoramiento del producto
-----------------------	--------------	---------------------------

Aceites usa sades	Color y coloides	Recuperación de productos de- teriorados
----------------------	------------------	---------------------------------------------

Aceites Vege tales	Color y olor	El Carbón es usualmente usado junto con gredas o arcillas b blanqueaderas en la refina- ción del aceite.
-----------------------	--------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Aceites Vege tales Crudos	Coloides, resinas fosfátidos, etc.	El Carbón es usualmente emplea do con tierras de diatomáceas dando un aceite de mejor cali dad
------------------------------	---------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------

Ceras	Color y resinas	Limpieza de las ceras
Manteca	Color y olor	El carbón es usado con tierra de diatómaceas
Compuestos Orgánicos		
Ac. Citrico	Color y coloides	Facilita la cristalización
Ac. Gálico	Color y coloides	Facilita la cristalización
Ac. Láctico	Color	Mejoramiento de la apariencia del producto
Compuestos Biológicos	Hormonas, vitaminas y enzimas	Facilita el aislamiento
Drogas: ac. salicílico, salicilato, quinina y sales, acetanilida, cafeína y teina, alcaloides.	Color, varias impurezas, coloides y gomas	Productos purificados
Glicerina	Color y coloides	Elimina destilación, previene espuma cuando la glicerina es usada como anticongelante
Líquidos Orgánicos		
Alcoholes, acetona, aceites, espíritus y colonias	Color y olores extraños	Mejoramiento de productos
Fenol	Color, olor y tiorfeno	
Productos químicos fotográficos	Color, etc.	
Aguas y soluciones		
Agua de caldera, industria alimentaria	aceites	Reduce corrosión, mejoramiento de coagulación
Agua industrial	Anilina, benceno, fenol, alcanfor	Recuperación para reutilización.

Agua potable	Color, olor y sabor	Particularmente se remueven sabores producidos por pequeñas cantidades de impurezas
Agua residual	Olor	Malos olores del proceso
Soluciones electroquímicas	Aceites y grasas	Mejora la calidad de los electrorrecubrimientos
Azúcares (29)		
Azúcar de caña	Color, coloides y ceniza	Reemplaza al carbón de hueso
Azúcar de remolacha	Color y coloides	Refinación
Caramelos	azúcar	recuperación
Glucosa	Color, olor y ceniza	Reemplaza al carbón de hueso
Jarabe de maíz	Color, olor y ceniza	Purificación de licores después de la concentración y evaporación
Jarabe de maple	Color y olor	Uniformidad del producto
Jarabe de sorgo	Color, coloides y gomas	Producto uniforme
Jarabe usado para preservar	Color, olor y gomas	Devolverle valor para reuso
Miel	Color y Sabor	Producto uniforme y de suave sabor dulce
Soluciones endulzantes	Sustancias extrañas	Soluciones para ser reusadas
Otros		
Fármaco	Compuestos tóxicos	Conocido como carbón activo medicinal, se usa en antidotos en caso de envenenamientos (3)

Reacciones en fase líquida		Catalizador de reacciones en fase líquida
Filtros para acuarios	Olor	Elimina malos olores del agua de los acuarios

### 2.3.3 Producción y aplicación en México

Debido a las amplias aplicaciones que tiene el carbón activado, es importante fijar nuestra atención a la producción y aplicación que existe en nuestro país.

En México, el carbón activado es fabricado por Polifos, S.A. de C.V. (subsidiaria de Química Hooker, S.A.), Clarificantes de México S.A. y Nobrac, S.A. (creada en 1979)<sup>(30)</sup>, utilizando como materia prima aserrín de madera y ácido fosfórico como activante. La producción de carbón activado en México fué de 5 500 toneladas en 1979, según datos de la ANIQ. Las necesidades de carbón activado en México para un periodo comprendido de 1985 a 1990 es :

Año	Tons requeridas
1985	5 130
1986	5 330
1987	5 530
1988	5 530
1989	5 630
1990	5 860

según estimaciones expuestas por Sapien Guillón, 1983<sup>(30)</sup>

Por otro lado, la aplicación del carbón activado en México se orientaba principalmente al proceso de refinación del azúcar, actualmente se ha extendido a otros usos, tales como :

- . Exportación
- . Refinación de Fármacos
- . Azúcar
- . Glucosa
- . Anticontaminantes (automóviles)
- . Tratamiento de agua
- . Destufador de alcohol

- . Refinador de caprolactamas
- . Refinador de Disolventes
- . Aceites y Parafinas
- . Fabricación de Cerveza
- . Glicerina
- . Purificación de agua. (potable)

fabricándose varios tipos de carbón activado para cada aplicación.

De lo encontrado hasta ahora, no se ha utilizado desecho de -  
café como materia prima, siendo una materia prima potencial, como vere--  
mos más adelante.

CAPITULO TRES

METODOS DE PREPARACION  
DE  
CARBON ACTIVADO

### 3.1 MATERIAS PRIMAS

#### 3.1.1 Origen y cualidades de las materias primas

La mayoría de los materiales carbonáceos pueden ser utilizados para la fabricación de carbón activado. Esta es la cualidad más importante. Podemos clasificar a estas materias primas por su origen, a saber :

- . Origen Natural. Son aquellas materias primas que provienen directamente de la naturaleza.
  - . Origen Artificial. Son aquellas materias primas que han sufrido cambios debido a algún proceso industrial, como pueden ser los desechos orgánicos industriales.
- Otro criterio en cuanto al origen de las materias primas es :
- . Origen Vegetal
  - . Origen Animal
  - . Origen Mineral (minerales de carbón)

Estos criterios de clasificación nos pueden dar una idea de la gran variedad de materias primas que se pueden seleccionar para preparar el carbón activado que se requiera; y también nos orienta acerca de las cualidades que tienen estas, como tamaño de partícula, propiedades para ser convertido en carbón para fase gas o fase líquida, etc.

Además, es importante señalar que factibilidad existe de obtener la materia prima en cantidades apreciables para la fabricación, y -- otros criterios que se van formando con la experiencia.

#### 3.1.2 Materias Primas

Entre los materiales carbonáceos que se pueden utilizar, enlistaremos ( 1, 2):

- . Algas, Aserrín, Agave, Asfalto
- . Bazazo
- . Cachaza, café, carbohidratos, carbón, cáscara de coco, cáscara de nuez, cáscara de arroz, celulosa, cereales, conus, coque de petróleo
- . Grafito
- . Huesos, hulla, huesos de frutas
- . Lignina, lignito, Lodo ácido de petróleo

- . Madera
- . Negro de humo
- . Olate de maíz, Olivo (residuos)
- . Pescado (residuos), Pulpa (residuos), Piel (residuos)
- . Remolacha, residuos de destilería, residuos de petróleo  
residuos de hule
- . Sangre, semilla de algodón (cáscara)
- . Turba

En general se han publicado varios trabajos con diferentes materias primas; México por ejemplo ha desarrollado investigaciones con cachaza, bagazo de caña, residuos de ágave, hueso de dátil, cáscara de coco y nuez y aserrín ( 19, 3, 31, 32).

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

### 3.2 DESECHO DE CAFE PERCOLADO COMO MATERIA PRIMA

#### 3.2.1 Generalidades de Café.

Del árabe qahwah, pasando por el turco kahveh, derivó el vocablo café. El tan conocido café, proviene del cafeto que tuvo su origen en la Alta Abisinia y posteriormente se propagó a Arabia, de ahí al resto del mundo. A México llegó de las Antillas a fines del siglo XVIII, cultivándose por primera vez en Córdoba, Veracruz.

El cafeto es una planta que pertenece a la familia de las Rubiáceas, tribu Coffiáceas en la que se encuentra el género Coffea, donde las especies que producen el café son Coffea arábica, Coffea robusta y Coffea libérica, siendo la primera de éstas la más cultivada, y principal en México y el mundo.

Después de cosechado el café, se somete a una remoción de las envolturas que trae el grano, limpieza, y clasificación, proceso conocido como beneficio.

El cafeto se cultiva en México en la Región Central de Veracruz región de Tabasco y Chiapas, Región de las Huastecas, Región de Pochutla y Región de Playa Vicente; siendo los centros más productores Coatepec, Córdoba, Urusapan y Soconusco en el estado de Chiapas. (33)

#### 3.2.2 Desecho de café Percolado.

Podemos definir a un Café Percolado, como al café que se usa - tostado y molido para bebidas, así como extractos solubles en agua, llamados café soluble o instantáneo. Este se extrae en forma continua mediante el proceso de percolación, donde el café permanece estacionario y el agua en forma móvil.

El desecho de café percolado es el residuo que después de la percolación queda en el percolador y ha sido agotado por la extracción (generalmente acuosa)<sup>(34)</sup>

De hecho, al prepararnos un simple café en una cafetera de filtro ó en algunos procesos tal como la fabricación del café soluble, nos dá ejemplos de lo dicho anteriormente.

Al descargar el residuo de las columnas percoladoras de café, obtenemos entonces, el desecho de café percolado. Como podemos ver, - las fuentes de esta materia prima pueden ser :

- . Industrias que fabrican el café soluble ó instantaneo.
- . Restaurantes donde el consumo de café es importante.
- . Otras fuentes menores (caseras, cafés de Universidad, Empresas, Instituciones de gobierno, oficinas en general y --- otras)

Realizando algunos acuerdos con las posibles fuentes de la materia prima, pueden obtenerse importantes cantidades de desecho para --- ser beneficiadas.

El beneficio del residuo de la percolación, no solamente puede ir orientado hacia la fabricación de carbón activado, sino a un segundo proceso de extracción con disolventes orgánicos, obteniendo grasas, ceras y otras sustancias químicas de utilidad. Aún despues del desgrasado, este desecho puede utilizarse para fabricar el carbón activado, como veremos durante el desarrollo de este tema.

Esta materia prima proviene de un material vegetal manufacturado (es decir hasta el tostado y percolado) por lo que, ya ha cambiado su composición química originalde cuando es café verde. Se ha detectado un 16 % de pérdidas por tostación y merma en la fibra cruda del 27.45 % al 15.5 % de café verde a tostado respectivamente. Otros constituyente orgánicos presentes también cambian su porcentaje en composición. (33) Esto es importante, ya que es precisamente la materia carbonizable y que se llevará a desarrollar actividad. Pero aún debemos tomar en cuenta las - pérdidas por percolación. Se ha determinado que el percolado acuoso está formado por el extracto pesado y materia orgánicas ligeras. Sin ahondar más, esta merma es relativamente baja (un 25 % como base el café tos tado, de acuerdo con los datos de la ref. 33)

Su relación con otras materias primas, es tal vez un poco difícil, así que la experimentación nos dará las particularidades del carbón obtenido a partir de esta materia prima, sujeto de este tema.

### 3.3 PREPARACION DE CARBON ACTIVADO

#### 3.3.1 Generalidades

La fabricación del carbón activado implica varias operaciones desde las más importantes como la activación y la carbonización, y otras menores, pero necesarias, como molienda, selección del tamaño de partícula, lavado, secado, y empaquetado.

Dependiendo del tipo de materia prima, del tipo de propiedades que se desea impartir al carbón activado, son importantes criterios de selección del método en particular para la fabricación de éste.

En general, los métodos de fabricación de carbón activado se pueden dividir en dos grupos según el medio de activación : (3)

- . Métodos que emplean gases para la activación, como  $CO_2$ ,  $N_2$  vapor de agua, aire, óxidos de nitrógeno; es decir, una ACTIVACION GASEOSA.
- . Métodos que emplean sustancias químicas que son impregnadas a la materia prima cruda, o sea una ACTIVACION QUIMICA.

Los carbones para fase líquida emplean por lo general para su manufactura métodos de activación química, en materiales de baja densidad tales como aserrín (2, 30), y otros desperdicios vegetales (2, 19, 26, 31, 32).

En algunos casos el carbón activado químicamente, es llevado a una segunda activación con vapor, para impartirle propiedades no desarrolladas por la activación química (35).

En general, la activación química se lleva a cabo antes de la carbonización (36, 37, 38, 39); y la activación gaseosa después de esta (40, 41, 42, 43), y ciertos casos durante la carbonización (44).

Así, si definiéramos una técnica general para obtener carbón activado, nosotros propondríamos los siguientes esquemas generales de acuerdo a diversos procesos ya establecidos, y en todo caso, puede haber excepciones :

## METODO 1 (ACTIVACION GASEOSA)

1. Tratamientos previos de la materia prima
2. Carbonización (puede ser ya carbón de alguna fuente)
3. Activación con el gas precalentado sobre el material carbonizado a tiempos y temperaturas seleccionados.
4. Lavado del carbón activado y molido según se requiera
5. Secado y Empaquetado.

## METODO 2 (ACTIVACION QUIMICA)

1. Tratamientos previos de la materia prima
2. Activación por impregnación de la sustancia activante a un tiempo y temperatura seleccionados, sobre la materia prima.
3. Carbonización del material impregnado con el activante a temperatura y tiempo seleccionados.
4. Molido y lavado del carbón obtenido, según se requiera.
5. Secado y Empaquetado.

Estos procesos generales se pueden adaptar o variar según cada caso y las variables óptimas de cada proceso se pueden encontrar mediante la realización de experimentos fijando algunos parámetros.

La selección del equipo para cada caso es sujeto a diferentes diseños y criterios, que se salen del alcance de este trabajo.

## 3.3.2 Activación y activantes

En la manufactura del carbón activado, el proceso de activación se refiere a la capacidad de desarrollar propiedades específicas que proporcionan al carbón la capacidad de adsorber gran variedad de sustancias en fase gaseosa ó líquida. Estas propiedades desarrolladas durante la activación son la formación de centros activos, definidos en 2.2.3. Estos centros activos formados en la activación dependen de variables tales como el tiempo, el tipo de activante y la temperatura de activación.

Según lo expuesto en 3.3.1, existen activación gaseosa y química, lo que hace suponer de activantes gases y activantes químicos, a saber : ( 1, 2, 3)

## Activantes Gaseosos

Dióxido de Carbono

Nitrógeno

Hidrógeno

Oxígeno

Agua (vapor)

Óxidos de Nitrógeno

Bromuro y Cloruro de

Hidrógeno (44)

## Activantes Químicos

Acido Sulfúrico

Acido Fosfórico

Acido Nítrico

Acido Clorhídrico

Fosfatos

Hidróxido de Calcio, y su óxido

NaOH

Azufre

Sulfuros

Boratos

Cianuros

Sales de Amonio

Cloruro de Zinc

 $AlCl_3$ 

NaCl

Sulfatos

Compuestos Ferrosos y Férricos

Dióxido de Manganeso

Agua oxigenada

Sales de Niquel

Tiocianatos

Existen otra gran variedad de activantes que se han informado, y cada caso requiere de una selección muy particular para el carbón que se quiera fabricar, además de asequibilidad de éste.

En general el tamaño de partícula requerido para la activación suele ser discreto ( Malla -8 a +30), de acuerdo al estado de la materia prima.

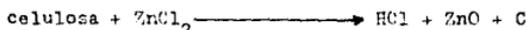
El tiempo para la impregnación del activante químico sobre el material orgánico, puede variar desde los 15 minutos <sup>(45)</sup> en el caso del material celulósico activado con  $ZnCl_2$ , otros ejemplos informados utilizan 1, 2 ó 3 hs para materiales de origen vegetal (19, 20, 26, 32, 46, 47, 48). En general éste se determina experimentalmente y en parte también la práctica diaria ayuda.

Las temperaturas de activación química varía según el tipo de materia prima y el método empleado, pero no debe sobrepasar los 100 - 150 °C, ya que se observa un descenso considerable en la actividad a consecuencia de un cambio rápido de la estructura y la configuración del carbón mismo o de los complejos polimerizados acompañantes (49), aunque existen las excepciones. Esta variable también se determina experimentalmente.

En el caso de la Activación Gaseosa, los tiempos de activación oscilan entre los 40 minutos a 5 hs y las temperaturas entre los 600 a - 900 °C, según cada proceso en particular.

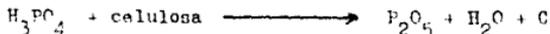
La acción del activante en general es proveer al carbón la capacidad adsorptiva, por generación de conformaciones específicas en la estructura del carbón activado (en la actividad gaseosa) y por deshidratación de las estructuras orgánicas, así como su oxidación y orientación a formar la estructura que con la carbonización adquirirá el carbón activado (activación química).

Por ejemplo, el  $ZnCl_2$  sobre materiales celulósicos (en general los de origen vegetal) efectúa sobre este una deshidratación (50) y durante el calentamiento hace que se verifique una carbonización completa de las sustancias orgánicas, bajo las siguientes reacciones (51) :

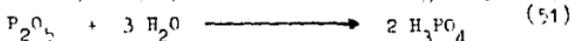


el óxido de zinc formado se introduce a la red molecular del carbón al llegar a su punto de fusión, durante la formación del carbón activado.

El ácido fosfórico, ataca a la celulosa o a la materia orgánica en general, produciendo  $P_2O_5$ , agua y carbón activado, de acuerdo con la siguiente reacción :



El Pentóxido de Fósforo ( $P_2O_5$ ) se puede recuperar al tratar el carbón obtenido por agua, de acuerdo con la siguiente reacción :



Después de este importante proceso, en el caso de la activación química, se continúa con el proceso de carbonización que ampliaremos en la siguiente subsección.

### 3.3.3 Carbonización

La formación del carbón se logra por pirólisis de la materia prima (cruda o previamente activada, según el caso) aumentando la temperatura de manera gradual hasta la deseada. La temperatura de carbonización es un parámetro encontrado experimentalmente y es particular para cada materia prima y tipo de carbón a obtener; así tenemos que, las temperaturas de carbonización están por debajo de los 600 °C en carbones activados con gases (52, 53, 54), aunque no debe considerarse como una regla, aunque se puede realizar entre 600-900 °C, según el caso.

La temperatura de carbonización de un material previamente activado varía desde los 400 a 900 °C, siendo las más comunes entre los 600-700 °C (52, 55, 56, 57, 47), según varios procesos informados. La influencia de esta variable en la capacidad decolorante del carbón activado obtenido depende del proceso y materia prima usados, así en algunos casos no influye mucho (32), y en otros sí; presentamos una gráfica de  $\text{cm}^3$  de azul de metileno adsorbido frente a la temperatura de activación, informada por Erdős, 1960 (3); en la figura 9.

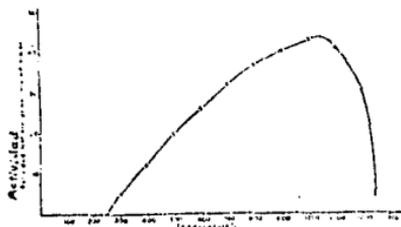


Figura 9

Otros factores importantes son el tiempo de carbonización, la presión, que son obtenidas también experimentalmente.

### 3.3.4 Procesos de terminado

Los siguientes pasos después de haber obtenido el carbón activado son la Eliminación de Cenizas, Lavados, Secado, Molienda, Selección de partícula y Empaquetado, entre los más significativos.

La Eliminación de cenizas tiene como finalidad, separar las sales inorgánicas, algunos iones como Zn, Fe, provenientes de los activantes, usando frecuentemente soluciones de HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> diluidas según sea el caso (58, 59, 60). Es un parámetro muy importante ya que influye bastante en la calidad del carbón activado.

La molienda es otro factor muy importante, ya que al moler el carbón activado por bastante tiempo destruye varios sitios capilares, -- restando poder adsortivo.<sup>(61)</sup> Posteriormente se selecciona la partícula deseada, según el tipo de carbón y uso a que se destine.

El Secado del producto final, generalmente se realiza a 110-150 °C, según sea el caso y empaquetado en bolsas de polietileno, cunietes o frascos de acuerdo a la cantidad con la se quiera presentar.

CAPITULO CUATRO

PARTE EXPERIMENTAL

#### 4.1 PREPARACION DE CARBON ACTIVADO

##### 4.1.1 Tratamientos previos a la materia prima

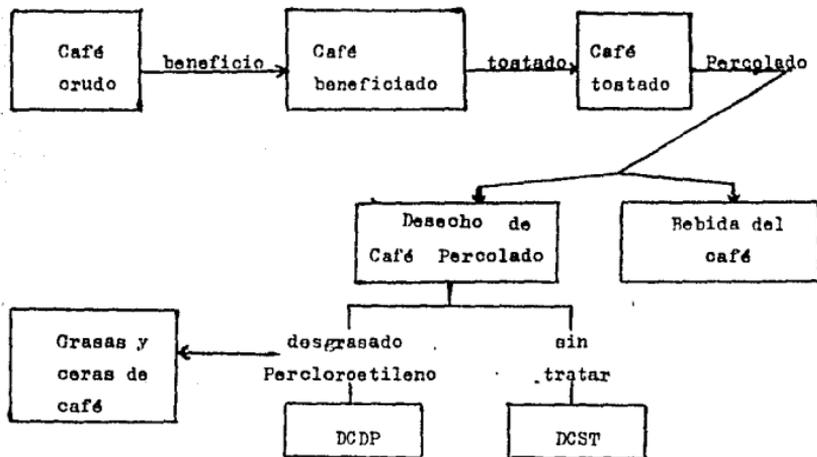
Teniendo como materia prima al desecho de café percolado, se sometió una parte a un proceso de desgrasado con el disolvente Percloroetileno ( $C_2Cl_4$ ), para aprovechamiento de las grasas extraídas, motivo de otro trabajo. De ésta forma se contó con dos sustratos a experimentar :

. Desecho de Café Sin Tratamiento (DCST)

. Desecho de Café Desgrasado con Percloroetileno (DCDP)

En sí, nuestro desecho es producto de los siguientes tratamien

tos :



##### 4.1.2 Selección de partícula a activación y carbonización

Las muestras DCDP y DCST se tamizaron entre los tamices de Malla 10 y 16, seleccionándose partículas con Malla -10 a +16.

##### 4.1.3 Activación.

Después de seleccionar la partícula, a 10 g de materia prima se impregnaron con 15 ml de solución activante ( Soluciones acuosas de Cloruro de Zinc ( $ZnCl_2$ ) 65 % ó Acido Fosfórico ( $H_3PO_4$ ) 1:1). Se pasaron a una estufa para ser sometidos a la activación a temperatura constante y tiempo definido, según lo requirió cada experimento.

#### 4.1.4 Carbonización

Ya activada la materia prima, se carbonizó ésta en una mufla subiendo gradualmente hasta la temperatura deseada, en recipientes refractarios, el tiempo que según requiera el experimento.

#### 4.1.5 Procesos de terminado

Al carbón obtenido se trató como sigue :

- . Se lavó con agua para eliminar algo de ceniza
- . Se sometió a secado por 30 minutos a 120-130 °C
- . Se molió manualmente por medio de un mortero de porcelana.
- . Se tamizó, colectando la parte que pasó por malla 200.
- . El carbón ya molido y tamizado, se trató con 25 ml de solución acuosa de HCl 10 % y calentada durante 20 minutos.
- . Después se sometió a decantación para eliminar el líquido y fue lavado después con agua destilada hasta obtener pH de 7. En uno de los experimentos una muestra se lavó únicamente con agua destilada.
- . El Carbón Activado obtenido se secó en estufa a 110-130 °C durante 4 hs, y guardados en frascos viales en desecador para su análisis.

#### 4.1.6 Esquema general de preparación de Carbón Activado.

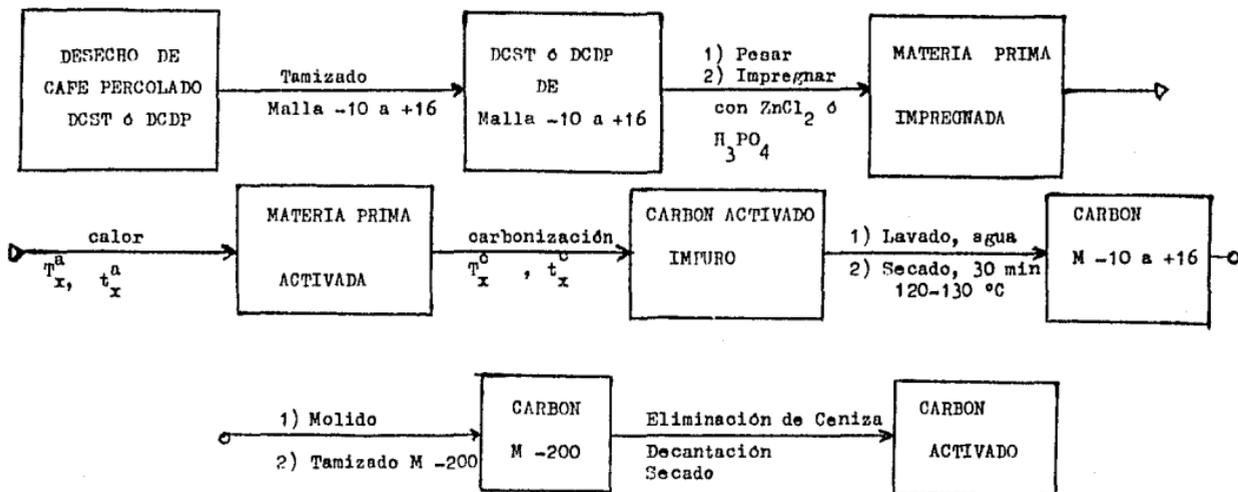
( Expuesto en la siguiente página )

#### 4.1.7 Experimentos realizados

Con objeto de encontrar las condiciones óptimas para la elaboración de carbón activado, se realizaron 7 experimentos, donde fueron variados los siguientes parámetros :

- Experimento 1 : Activante ( $ZnCl_2$  y  $H_3PO_4$ ) con DCDP  
2 : Activante ( $ZnCl_2$  y  $H_3PO_4$ ) con DCST  
3 : Tiempo de activación  
4 : Temperatura de activación  
5 : Tiempo de carbonización  
6 : Temperatura de carbonización  
7 : Método para eliminar ceniza

#### 4.1.6 Esquema general de preparación de CARBON ACTIVADO



Cada carbón de cada experimento fue realizado por triplicado - para observar reproducibilidad en los datos.

Los experimentos 1 y 2 en conjunto forman el experimento que contrasta la diferencia de sustrato, a saber, DCST y DCDP.

Así, los experimentos realizados fueron :

Activantes ( Z =  $ZnCl_2$ , H =  $H_3PO_4$  ) Sustratos ( DCDP, DCST,  $S_x$  )

Tiempo de activación ( $t_x^a$ ), Temperatura de activación ( $T_x^a$ )

Tiempo de Carbonización ( $t_x^c$ ), Temperatura de carbonización ( $T_x^c$ )

Eliminación de Ceniza (HCl 10 %,  $H_2O$  Destilada )

Ex- Peri- mentos	Varia- bles		$t^a$	$T^a$	$t^c$	$T^c$	E.C.
Exp. 1	DCDP	Z	3 hs	90 °C	8'	700 °C	HCl 10 %
Exp. 2	DCST	H Z H	3 hs	90°C	8'	700°C	HCl 10 %
Exp. 3	$S_x$	$A_x$	30' 1 h 2 hs 5 hs 24 hs <sup>1</sup>	90°C	8'	700°C	HCl 10 %
Exp. 4	$S_x$	$A_x$	$t_x^a$	80°C 100°C 110°C	8'	700°C	HCl 10 %
Exp. 5	$S_x$	$A_x$	$t_x^a$	$T_x^a$	4' 6' 10' 12'	700°C	HCl 10 %
Exp. 6	$S_x$	$A_x$	$t_x^a$	$T_x^a$	$t_x^c$	500°C 600°C 800°C 900°C	HCl 10 %
Exp. 7	$S_x$	$A_x$	$t_x^a$	$T_x^a$	$t_x^c$	$T_x^c$	HCl 10 % $H_2O$ D

1 : Se llevó a cabo a temperatura ambiente.

Las variables fijas se seleccionaron en función de intervalos apropiados y reportados en la literatura; así por ejemplo, ya que las carbonizaciones se llevan por lo regular a 700 °C, se fijó este parámetro - en esa temperatura, para llevar a cabo los experimentos mientras se fijaba esta variable, ya sea por el óptimo experimental u otro fijado arbitrariamente.

Las condiciones en las que se llevaron los experimentos, después de haber fijado las variables indicadas con una "x", son :

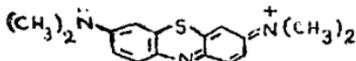
EXP.	S	A	t <sup>a</sup>	T <sup>a</sup>	t <sup>o</sup>	T <sup>o</sup>	E.C.
1	DCDP	v	3 hs	90 °C	8'	700 °C	HCl 10 %
2	DCST	v	3 hs	90 °C	8'	700 °C	HCl 10 %
3	DCDP	H	v	90 °C	8'	700 °C	HCl 10 %
4	DCDP	H	3 hs	v	8'	700 °C	HCl 10 %
5	DCDP	H	3 hs	90 °C	v	700 °C	HCl 10 %
6	DCDP	H	2 hs	90 °C	8'	v	HCl 10 %
7	DCDP	H	2 hs	90 °C	8'	700 °C	v

v : parámetro variado, según cada experimento.

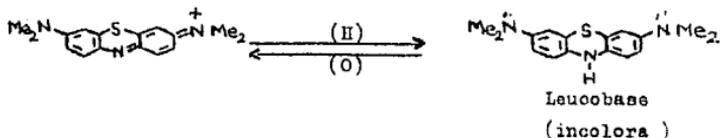
## 4.2 ANÁLISIS DEL CARBÓN ACTIVADO

### 4.2.1 Azul de Metileno

Colorante derivado de la Fenotiazina, el azul de metileno tiene por fórmula :



Nuestro análisis consiste en cuantificar la capacidad de adsorción del azul de metileno en solución acuosa. La reducción del azul de metileno produce la leucobase incolora (62),



Por ser un compuesto colorido, es útil en determinaciones cuantitativas por colorimetría y fotocolorimetría.

### 4.2.2 Determinación de $\lambda_{\text{max}}$ y curva de calibración.

- Solución de Azul de Metileno  $6 \times 10^{-4}$  g/ml. Se pesó 0.6 g de azul de metileno disolviéndose en 50 ml de Ácido Acético conc. Esta solución se aforó a 1000 ml con agua destilada.
- Determinación de la  $\lambda_{\text{max}}$  de absorción. Una alícuota de 1 ml de solución de azul de metileno  $6 \times 10^{-4}$  g/ml fué diluida con 100 ml de agua destilada para obtener una solución de conc.  $6 \times 10^{-6}$  g/ml. Con esta solución se llevó a cabo la lectura de absorbencia a diferentes longitudes de onda (600 a 690 nm) en un aparato Spectronic 20 con celdas de B & L. La longitud de onda a la cual se logró la máxima absorción fue 650 nm.

$\lambda$ (nm)	A
600	0.165
610	0.185
620	0.19
630	0.195
640	0.195
650	0.2
660	0.19
670	0.175
680	0.13
690	0.09

. Obtención de la curva de calibración de sol. de Azul de Metileno  $6 \times 10^{-6}$  g/ml. Se toman 1, 2, 4, 5, 8 y 10 ml de la solución de Azul de Metileno y se colocan respectivamente en sendos matraces aforados de 10 ml, se aforan hasta la marca con agua destilada y se leen las absorbencias de cada solución en el espectrofotómetro Spectronic 20 a 650 nm, frente a un blanco de agua destilada. Se grafican Absorbencias frente a las concentraciones de las soluciones para obtener la curva de calibración. (Datos y curva de calibración se se presentan en el capítulo siguiente)

#### 4.2.3 Capacidad decolorante de Azul de Metileno

Se pesaron 0.1 g de Carbón Activado en un matraz Erlenmeyer - previamente tarado en balanza analítica, con exactitud de 0.0001 g. Se agrega entonces un volumen (V) de solución de azul de metileno  $6 \times 10^{-4}$  g/ml (en nuestro caso 50 ml es lo ideal) y se colocaron en una parrilla de agitación con calentamiento, manteniendo la muestra durante 20 min. - con agitación turbulenta. Pasado el tiempo, la solución se filtró y se tomó 1 ml de filtrado que se aforó a 100 ml en un matraz aforado. Con esto se efectuaron 100 diluciones. Se determina la absorbencia de la solución diluida en el espectrofotómetro Spectronic 20 y con la curva de calibración se determina la concentración final de la solución.

La capacidad adsorbente del carbón activado( mg de Azul de Metileno por g de carbón activado) se determina mediante la siguiente fórmula :

$$C_{ad} = \frac{V(C_i - EC_f) \cdot 1000}{P}$$

Donde :

- Cad = Peso adsorbido de Azul de Metileno en mg por g de Carbón
- V = Volumen de solución de Azul de Metileno (50 ml)
- Ci = Conc. inicial de la Sol. de A. de Metileno ( $6 \times 10^{-4}$  g/ml)
- Cf = Conc. final de Azul de Metileno en g/ml (leído de la curva de calibración)
- D = No. de Diluciones = 100
- P = Peso en g de carbón activado

Cada carbón se analizó por triplicado, para tener seguridad en cuanto a la repetitividad de los resultados.

#### 4.2.4 Superficie Especifica

De acuerdo con lo dicho al final de la subsección 2.2.2, al graficar datos de azul de Metileno adsorbido/g de C activado frente a superficie específica ( $m^2/g$  de C)<sup>(19)</sup>, se utilizaron los datos de Chao, et.al., 1980<sup>(32)</sup> y utilizando la ecuación linealizada de esos datos encontrada por Gutierrez Benítez, 1985<sup>(26)</sup>, se utilizó la siguiente relación :

C ad	$m^2/g$ de C
137	547
146	616
178	853

$$\text{Superficie Especifica} = 7.44831 \text{ C ad} - 472.557$$

De esta forma, entonces fueron calculadas las superficies específicas para cada carbón activado obtenido.

C A P I T U L O      C I N C O

R E S U L T A D O S

Y

D I S C U S I O N

### 5.1 CURVA DE CALIBRACION

Resultados obtenidos para azul de metileno, en lecturas hechas en el aparato Spectronic 20 a 650 nm con celdas B & L :

Concentración $\times 10^6$ g/ml	Absorbencia A
0.6	0.045
1.2	0.08
2.4	0.139
3.0	0.155
4.8	0.19
6.0	0.20

La gráfica de la curva de calibración con estos datos se muestra en la figura 10 ( en la siguiente página).

Como se observa, la curva no es lineal y no se cumple con la ley de Lambert y Beer; sin embargo, al prepararse una solución de concentración conocida y leerse su absorbencia en el aparato, la transformación de la absorbencia leída a concentración utilizando nuestra curva, nos proporciona un resultado bastante preciso, por lo que consideramos correcta para el desarrollo de los experimentos.

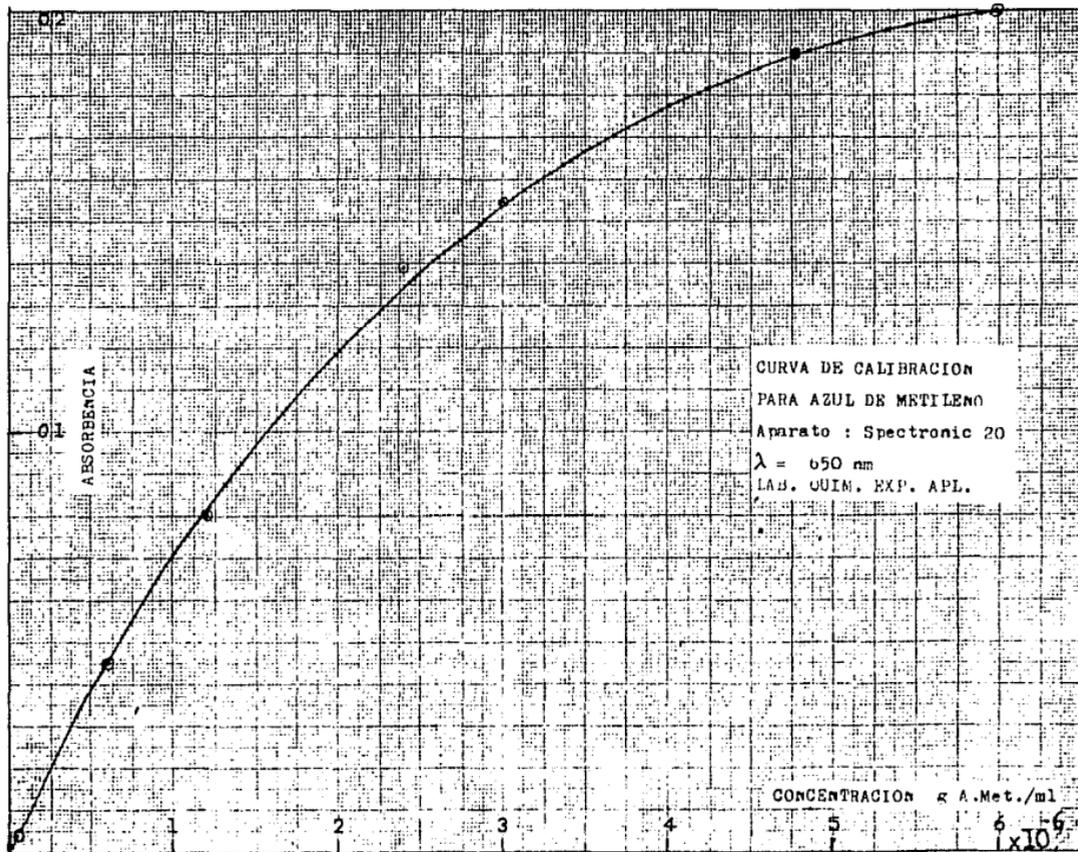
### 5.2 CAPACIDAD ADSORBENTE Y SUPERFICIE ESPECIFICA

Los resultados presentados son el promedio de resultados unitarios producto de experimentos por triplicado.

Cada experimento, como lo mencionamos en el capítulo anterior, fué realizado con parámetros fijos e iguales para estudiar con mayor precisión el parámetro variado.

Finalmente, se informan los resultados de dos carbones activados comerciales ( Merck y Sigma ) para comparación con los obtenidos, al analizarlos con el método descrito en este trabajo.

Se observan algunos resultados repetidos, ésto es con la finalidad de hacer más fácil la tarea de comparación de los resultados.



## R E S U L T A D O S

Experi mento	Parámetro variable	CARBON ACTIVADO	Capacidad Adsorbente mg A. de Met./g de C	Superficie Especifica m <sup>2</sup> /g de C
1	Sustrato-	DCDP Z	208.767	1082.7755
	Activante	DCDP H	218.210	1152.0777
2	Sustrato-	DCST Z	142.582	589.4466
	Activante	DCST H	205.488	1057.9836
3	tiempo de activación	30'	120.000	421.2402
		1 h	193.590	969.3365
		2 hs	224.205	1197.4790
		3 hs	218.210	1152.0777
		5 hs	209.310	1086.4660
		24 hs <sup>1</sup>	182.476	882.4220
4	Temperatura de activación	80 °C	131.016	503.3000
		90 °C	218.210	1152.0777
		100 °C	151.520	656.0360
		110 °C	130.820	501.8200
5	tiempo de carboniza ción	4'	93.332	222.6186
		6'	178.650	858.1099
		8'	218.210	1152.0777
		10'	201.570	1028.7889
		12'	202.220	1033.6568
6	Temperatura de carboniza ción.	500 °C	101.060	280.2300
		600 °C	145.420	610.5530
		700 °C	224.205	1197.4790
		800 °C	233.943	1269.9236
		900 °C	238.530	1304.1132
7	Eliminación de ceniza	HCl 10 %	224.205	1197.4790
		H <sub>2</sub> O D	177.500	819.4914
8	ninguno	Merck	158.750	709.8622
		Sigma	237.790	1298.6015

Nota 1 : Este experimento fue realizado a temperatura ambiente.

## D I S C U S I O N

Experimento	Parámetro	Optimo	Comentario
1 y 2	Sustrato	DCDP	Se observa que tambien en DCST el activante ideal es $H_3PO_4$
3	tiempo de activación	2 hs	Podemos considerar de 2 a 3 hs, debido a la pequeña variación - que existe entre las diferentes capacidades adsorbentes de cada una de ellas.
4	Temperatura de activación	90 °C	El aumento en la temperatura de activación decrementa la capacidad adsorbente.
5	tiempo de carbonización	8'	
6	Temperatura de carbonización	900 °C	Puede considerarse entre 800-900 °C dada la cercanía entre las diferentes Cap. adsorbtivas respectivas.
7	Eliminación de ceniza	HCl 10 %	
8	ninguno, sólo comparación con un carbón comercial	Sigma	Muy cercano al óptimo encontrado experimentalmente.

CAPITULO SEIS

CONCLUSIONES

## 6. CONCLUSIONES

I. Es posible obtener carbón activado de desperdicio de café.

II. En el presente trabajo se abre una alternativa para la --  
obtención de carbón activado con materias primas naciona-  
les y de muy bajo costo. (63)

III. Se desarrolló un proceso para la obtención de carbón ac-  
tivado de buena calidad.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) Hassler, J.W. "Active Carbon" Chemical Publishing Co. Inc. N.Y. (1951)
- (2) Kirk, R.E. y Othmer, D.F. Encyclopedia of Chemical Technology V. 4 3a. Ed. John Wiley & Sons (1979) pp 561-570
- (3) Erdon, J. Rev. Soc. Quim. Méx. IV (4), 112 (1960)
- (4) Annual Book of ASTM Standards. Parte 30. Philadelphia, Pa. (1974) ASTM D 2652
- (5) Blayden, H.E., Riley, H.L., y Taylor, A., J.Am.Chem. Soc. 62 180 (1940)
- (6) Cotton, F.A.y Wilkinson, G. "Química Inorgánica Avanzada" 1a. Ed., 8a. Reimp., Ed. Limusa, México (1981) p. 312
- (7) Riley H.L. Chemistry and Industry 58 (17) 391 (1939)
- (8) King, A.J. Chem. Soc. 22 (1934)
- (9) ASTM D 3838
- (10) Hassler, op. cit., pp. 359-60
- (11) Glasstone S. "Tratado de Química Física" 7a. Ed. 4a. Reimp. Ed. Aguilar, Madrid (1979)
- (12) Guerasimov, Ya., et.al. "Curso de Química Física" 2a. Ed. Tomo I Ed. Mir-Moscu, Moscu (1977)
- (13) Hassler, op. cit., p. 45
- (14) Smisek, M. y Cerny S. "Active Carbon. Manufacture, properties and applications " Elsevier Publishing Co. Amsterdam (1970) pp 90-103
- (15) Glasstone, op. cit., p 1077
- (16) Brunauer, S., Emmett, P.H., y Teller, E. J. Am. Chem. Soc. 60, 309-19 (1938)
- (17) Guerasimov, op. cit., p. 457
- (18) Emmett, P.H. Ind. Eng. Chem. 37, 639 (1945)
- (19) Cetina, R., Chao, O., Cuervo, L. Rev. Soc. Quim. Méx. 17, (6), 237 (1973)
- (20) Hassler, J.W. y Mc Minn, W.E. Ind. Eng. Chem. 37, 645 (1945)

- (21) Hassler, op. cit. 1, cáp. 4, pp 60-61
- (22) ASTM D 2355-70 "Standard Recommended Practice for LIQUID PHASE EVALUATION OF ACTIVATED CARBON.
- (23) Hassler, op.cit. 1, cáp. 33, pp. 236, 340
- (24) Ewing, G.W. "Métodos Instrumentales de Análisis Químicos" Ed. Mc Crow Hill México (1978)
- (25) Fernandez Sánchez, S. "Estudio sobre Medición de superficies en C activado" TESIS Fac. de Quím. UNAM, Méx. (1982)
- (26) Gutierrez Benitez, J. "Elaboración de Carbón Activado a partir de cáscara de coco y otras nueces" TESIS Fac. de Quím. Méx. (1985)
- (27) Hassler, op.cit. 1, cáp. 13
- (28) Mantell, C.L. "Industrial Carbon. Its Elemental, Adsorptive, and Manufactural Forms" 2a. Ed., 2a. Reimp. D Van Nostrand Co. N.Y. (1946) cáp. IX
- (29) Harris, E.W. Ind. & Eng. Chem. 34, 1057 (1942)
- (30) Sapien Guillén, F.A. "Instalación de una planta de carbón activado a partir de Cloruro de Zinc y aserrín de madera" TESIS Fac. de Quím. UNAM, Méx. (1983)
- (31) Rubio, M., Chao, O., León, S., Cordero, L.E. y Cetina, R. Rev. Soc. Quím. Méx. 26 (2) 69 (1982)
- (32) Chao, O., Cetina, R., Rubio, M., y Cordero, L.E. Rev. Soc. Quím. Méx. 24 (2) 65 (1980)
- (33) Corlay Pérez, C. "Anteproyecto de una planta semi-comercial para la obtención de café preparado y aprovechamiento del café agotado por desdoblamiento hidrolítico" TESIS Fac. de Quím. UNAM Méx. (1955)
- (34) Kirk y Othmer, op. cit., V. 6, 3a. Ed. pp.513-522
- (35) Hassler, op.cit. 1, p. 562
- (36) C.A. 95 : 49 957 t (1981)
- (37) C.A. 90 : 56 690 a (1979)
- (38) C.A. 74 : 14 638 d (1971)
- (39) C.A. 59 : 9 615 e (1963)
- (40) C.A. 74 : 14 636 b (1971)

- (41) C.A. 82 : 127 431 q (1975)
- (42) C.A. 86 : 123 841 h (1977)
- (43) C.A. 91 : 93 287 r (1979)
- (44) C.A. 74 : 66 156 q (1971) Carbonización de material vegetal con vapor de HCl y HBr.
- (45) Yehaskel, A. "Activated Carbon. Manufacture and Regeneration" Noyes Data Co. N.J. (1978) p° 48
- (46) C.A. 83 : 198 156 k (1975)
- (47) C.A. 89 : 7 890 m (1978)
- (48) C.A. 86 : 19 081 z (1977)
- (49) Erdos, op.cit., p.113
- (50) Smisek y Cerny, Op. cit., p. 31
- (51) Gutierrez Benítez, op.cit., p 47
- (52) Hassler, op. cit., pp. 174-5
- (53) Yehaskel, op. cit., p 66
- (54) C.A. 90 : 73 538 z (1979)
- (55) Smisek y Cerny, op. cit., p 31
- (56) Rubio, et. al., op. cit. 31
- (57) Gutierrez Benítez, op.cit.
- (58) C.A. 83 : 208 082 z (1975)
- (59) C.A. 83 : 198 156 k (1975)
- (60) C.A. 62 : 15 989 d (1965) Elim. de Ceniza con  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- (61) Hassler y Mc Minn, op. cit., p 648
- (62) Smith, L.O.Jr. y Cristol S.J. "Química Orgánica" Vol. II Ed. Reverté, España (1970)
- (63) Anuario Nacional de la Industria Química. Directorio ANIQ (1986)