

6 29.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN

"CARBON ACTIVADO: METODOS DE OBTENCION, REACTIVACION Y CARACTERIZACION"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO PRESENTA: HECTOR MENDEZ BIZARRO

ASESOR: M. en C. LUIS CEDERO CAERO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1998

TESIS CON FALTA DE CRICEN

262720.



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.

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION-ESCOLAR  
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO  
DIRECTOR DE LA F.E.S.-CUAUTITLAN  
P R E S E N T E .

U. N. A. M.  
FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLAN



ATN: Ing. Jaime de Anda Montañez, Jefe del Departamento de Exámenes Profesionales de la F.E.S.-C

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Carbón activado: Métodos de obtención, reactivación y caracterización"

que presenta el pasante: Héctor Méndez Bizarro,  
con número de cuenta: 8102369-7. para obtener el TITULO de:  
Ingeniero Químico

Considerando que dicho tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E.

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de México, a 27 de marzo de 1998

PRESIDENTE	<u>Dr. Adolfo Obaya Valdivia</u>
VOCAL	<u>M.enC. Guillermo Rodríguez Romero</u>
SECRETARIO	<u>M. en C. Luis Cedeño Caero</u>
RIMER SUPLENTE	<u>M. en C. Ricardo P. Hernández García</u>
SEGUNDO SUPLENTE	<u>I.Q. Gilberto A. Amaya Ventura</u>

A mis padres Guadalupe y Jesús

## ÍNDICE.

<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
<b>CAPITULO I. PERSPECTIVAS DEL CARBÓN ACTIVADO .....</b>	<b>7</b>
<b>a) Perspectivas del carbón activado: pasado, presente y futuro.....</b>	<b>8</b>
i) Carbón activado. Periodo correspondiente a 1909.....	8
ii) Carbón activado granular (1915).....	9
iii) Aplicaciones entre las dos guerras.....	10
iv) Desarrollo en la segunda guerra mundial.....	10
v) Desarrollo de aplicaciones en la posguerra.....	11
vi) Perspectivas a futuro.....	14
<b>b) Clasificación de los carbones activados.....</b>	<b>18</b>
i) Carbón activo pulverizado.....	19
ii) Carbón activado granular.....	19
iii) Carbón activado esférico .....	20
iv) Carbones impregnados.....	20
v) Carbones recubiertos con polímeros.....	20
<b>c) Conclusiones.....</b>	<b>20</b>
<b>CAPÍTULO II. TEORÍA DE LA ACTIVACIÓN.....</b>	<b>23</b>
<b>a) Teorías que explican la actividad superficial del carbón activado.....</b>	<b>24</b>
<b>b) Conclusiones.....</b>	<b>32</b>
<b>CAPÍTULO III. MANUFACTURA DEL CARBÓN ACTIVADO.....</b>	<b>35</b>
<b>a) Aspectos generales.....</b>	<b>36</b>
<b>b) Materias primas.....</b>	<b>39</b>
<b>c) Carbonización .....</b>	<b>40</b>
<b>d) Activación.....</b>	<b>43</b>
i) Activación física.....	45
ii) Activación química.....	49
<b>e) Estudio sobre otros agentes y procesos de activación.....</b>	<b>54</b>
i) Proceso de dolomita.....	54
ii) Proceso con sulfato.....	54
iii) Proceso con ácido fosfórico.....	54
iv) Procesos con cáusticos, tiocianato y sulfito.....	55
<b>f) Conclusiones.....</b>	<b>55</b>

## CAPÍTULO IV. MÉTODOS DE REGENERACIÓN DEL CARBÓN ACTIVO..59

<b>a) Regeneración térmica .....</b>	<b>60</b>
i) Pirólisis del adsorbato y oxidación del residuo.....	64
<b>b) Equipos para reactivar térmicamente al carbón activado .....</b>	<b>73</b>
i) Hornos de múltiple fogón.....	76
ii) Horno rotatorio de fuego directo.....	77
iii) Criterios de selección.....	78
iv) Problemas de flujo y transporte de materiales.....	80
<b>c) Regeneración por oxidación húmeda.....</b>	<b>80</b>
i) Principios de oxidación húmeda.....	81
ii) Oxidación húmeda de un sistema biofísico de lodos.....	82
iii) Rendimiento de un sistema biofísico .....	88
iv) Características de los adsorbentes recuperados.....	91
v) Análisis de superficie específica y volumen de poro.....	93
vi) Tamaño de partícula y densidad en helio .....	97
vii) Adsortividades.....	97
viii) Eficiencia de la regeneración mediante oxidación húmeda.....	99
ix) Efectos catalíticos .....	101
<b>d) Conclusiones .....</b>	<b>102</b>
<b>CAPÍTULO V. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO.....</b>	<b>105</b>

<b>a) Métodos de caracterización del carbón activado .....</b>	<b>106</b>
i) Método estándar para determinar la humedad del carbón activado .....	106
ii) Método estándar para determinar el contenido total de cenizas.....	110
iii) Método estándar para determinar la temperatura de ignición .....	112
iv) Método estándar para determinar la densidad aparente del carbón activado ...	117
v) Método estándar para determinar la distribución de tamaño de partícula .....	121
vi) Método estándar para determinar el pH del carbón activado.....	123
vii) Método estándar para determinar el número de yodo de un carbón activado ...	127
viii) Método estándar para determinar el índice de tetracloruro de carbono.....	134
ix) Método estándar para determinar la capacidad de adsorción del carbón activado en la eliminación de constituyentes indeseables del agua, mediante la técnica de la isoterma.....	138
x) Método estándar para determinar la capacidad de operación del carbón activado granular.....	143
xi) Método estándar (ball-pan) para determinar la dureza del carbón activado ....	147
<b>Conclusiones.....</b>	<b>151</b>
<b>CONCLUSIONES GENERALES.....</b>	<b>153</b>

## Introducción.

El tema que dio origen a la elaboración del presente trabajo de tesis es el proyecto de colaboración UNAM-CONACYT-CUBA-MES denominado "Obtención de carbón activado en lechos fluidizados a partir de materiales celulósicos". Nuestro objetivo es el de exponer un panorama general del carbón activado en el que se contemplen métodos y equipos usados para su obtención, su regeneración y por último su caracterización. Con dicha exposición se tiene la intención de aportar la información necesaria para que sea posible el análisis y comparación de las diversas rutas usadas para producir carbón activado y, en su caso, elegir el método y equipo que se considere más adecuado.

El término carbón activado comprende a toda una familia de sustancias, ninguno de cuyos miembros está caracterizado por una fórmula estructural definida y no pueden ser identificadas separadamente por análisis químico. Nuestra única base para su diferenciación son sus propiedades adsorptivas ya que como es bien conocido los carbones provenientes de distintas materias primas y/o elaborados por distintos procesos de activación tendrán distintas propiedades adsorbentes asociadas.

El carbón activado es un tipo de carbón con estructura no definida, amorfo, el cual ha sido preparado para exhibir un alto grado de porosidad y una extensa área superficial. Estos carbones activos se presentan generalmente en sus formas típicas: granular y pulverizado. La primera de éstas formas se caracteriza por una gran área superficial interna y poros pequeños, mientras que la segunda está asociada a un gran diámetro de poro pero con una pequeña superficie interna.

Los carbones activos comerciales más extensamente utilizados tienen un área superficial específica del orden de 800 a 1,500 metros cuadrados/g (1). Con el fin de crear un área específica tan grande se han ideado los llamados métodos de activación (tanto físicos como químicos), los cuales mediante diferentes mecanismos tienen como objetivo lograr la eliminación de materia volátil y alquitranosa que obstruye los poros del carbón primario por activar. Tales métodos de activación darán lugar a un estudio más detallado en el desarrollo del capítulo III.

El área superficial de un carbón activo está predominantemente contenida en los microporos, los cuales tienen un diámetro efectivo menor de 2 nm. De hecho, una partícula de carbón activo está constituida por una compleja red de poros los cuales han sido clasificados en microporos (con diámetros menores de 2 nm.), mesoporos (con diámetros entre 2 y 50 nm.) y macroporos (diámetros mayores de 50 nm.). Los macroporos no contribuyen mucho al área superficial total pero sirven como conductos que permiten el paso del adsorbato al área superficial de los mesoporos y microporos en donde la mayor parte de la adsorción toma lugar. La distribución del tamaño de poro en un carbón dado depende del tipo de materia prima usada y del método de manufactura empleado para su obtención, tal como se muestra en la figura 1.

Es necesario precisar que para una aplicación específica, el área superficial disponible para la adsorción depende no sólo del diámetro de poro del carbón sino también del tamaño molecular del adsorbato. Generalmente los carbones adsorbentes para fase líquida son caracterizados por un diámetro de poro promedio de más de 3 nm, mientras que los adsorbentes para fase gas son de 3 nm. ó menos.

Los adsorbentes para fase líquida requieren poros de mayor diámetro debido a que la magnitud molecular de algunos adsorbatos disueltos así lo ameritan y debido también a la necesidad de una mayor velocidad de difusión en la fase líquida.

Las pruebas utilizadas para caracterizar al carbón activado usan comúnmente sustancias de alto peso molecular. Los carbones para fase líquida son usualmente caracterizados por lo números ó índices de fenol, yodo y melaza, mientras que los carbones para adsorción en fase gaseosa lo son por los índices de beneceno y tetracloruro de carbono.

Los carbones activos son útiles y versátiles como adsorbentes debido a características tales como su extensa área superficial, estructura microporosa, efectos de adsorción universal, alta capacidad de adsorción y alto grado de superficie activa. Son extensamente usados para decolorar, desodorizar y eliminar residuos de cloro y otras múltiples toxinas de agua destinada al consumo humano. Se emplea para recuperar solventes y purificar aire en espacios habitados tales como restaurantes, procesadoras de alimentos e industrias químicas; en la purificación de productos químicos y alimenticios, y para una gran variedad de aplicaciones en fase gaseosa. Su importancia se incrementa en la hidrometalurgia para la recuperación de plata, oro y otros inorgánicos; en el tratamiento de aguas de deshecho de origen doméstico e industrial. Su uso en medicina para eliminar cierto tipo de bacterias, es bien conocido. Así, las aplicaciones de los carbones activados son de interés para varios sectores económicos que conciernen a diversas áreas de la industria como son la alimenticia, farmacéutica, química, petrolera, minera, automotriz, de tratamiento de aguas residuales y para purificación de gases y vapores (2).

Aproximadamente el 80% del carbón producido en EUA, es consumido para aplicaciones en fase líquida, en cuyo caso tanto la forma granular como la pulverizada son empleadas. El uso de carbón pulverizado es más antiguo y generalmente está involucrado en el procesamiento de alimentos y potabilización de agua. El consumo total de carbón activo en fase gaseosa es alrededor de 60,000 toneladas al año (en EUA) el cual incluye la forma granular del carbón activado, el que puede ser extruido ó machacado. Se utiliza principalmente en la purificación de aire, recuperación de oro y/o filtros de cigarras.

El consumo de carbón activado es alto en Estados Unidos y Japón, siendo tal consumo de dos a cuatro veces mayor que en los países de Europa del Oeste. El consumo percapita de carbón activado es de 0.5 kg en Japón, 0.4 kg en EUA, 0.2 en Europa y 0.03 en el resto del mundo.

En México se produce una cantidad de carbón activado tal que permite satisfacer parte de la demanda del mercado nacional e incluso se produce material de exportación. Puesto que algunos de los carbones activados que se utilizan en México son de importación, se imponen dos compromisos en el desarrollo de nuevos procesos para la producción de carbón activo, el primero es el tendiente a cubrir una demanda creciente de éste producto en la industria nacional y el restante el de sustituir al carbón de importación por una producción nacional satisfactoria en cantidad y en calidad. En este compromiso radica la importancia del presente trabajo de tesis.

## REFERENCIAS.

1. Basal, Roop Chand. "Active Carbón", Introducción. pag. VIII. Library of congress cataloging-in-publication data.
2. Ídem (1).



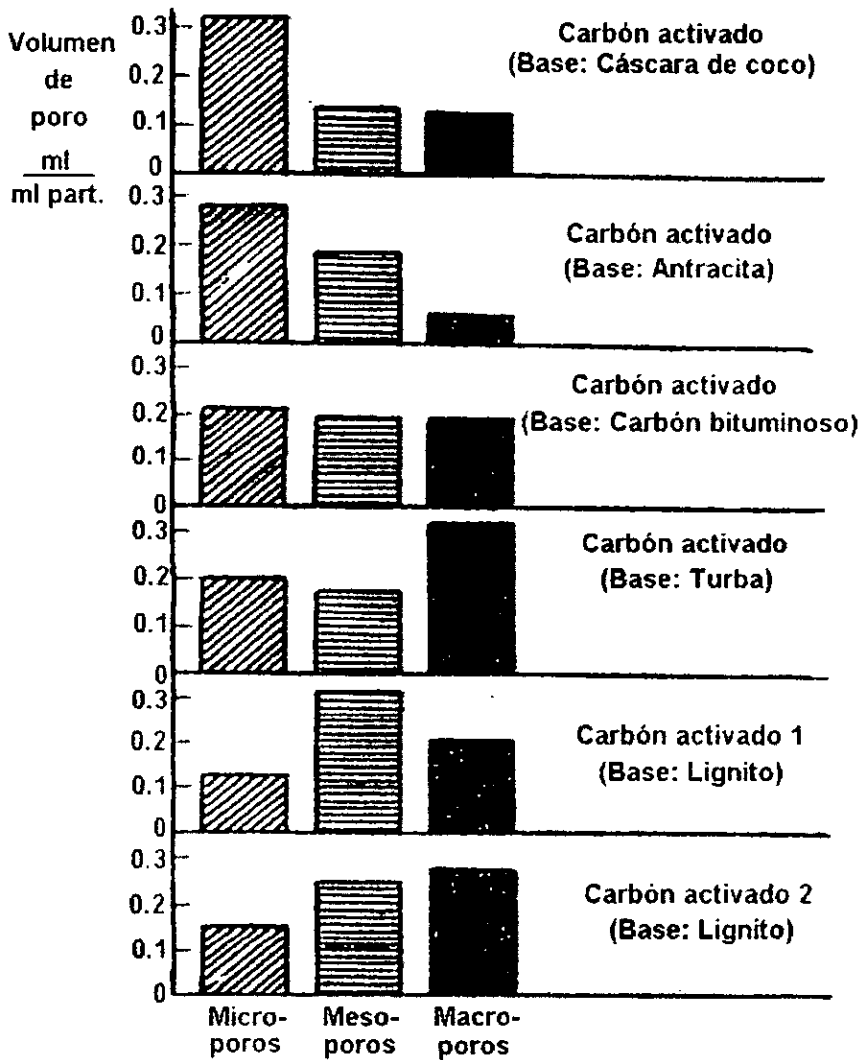


Figura 1. Distribución de tamaño de poro en algunos carbonos activados obtenidos de diferentes materias primas.

Resulta conveniente establecer en términos más específicos los objetivos a lograr en el desarrollo de esta tesis. En los dos primeros capítulos se tiene la intención de familiarizar al lector con conceptos básicos referentes al carbón activo, sus orígenes, historia y perspectivas futuras así como los aspectos más relevantes de la teoría que explica el origen de la actividad superficial del carbón activado, misma que hace de estos productos unos excelentes adsorbentes.

En el capítulo III se plantean las rutas industriales genéricas más comunes para la obtención del carbón activado, esto es, se establecen las etapas correspondientes a los métodos físicos y químicos de manufactura del carbón activado.

Considerando que el costo del carbón activado puede hacer que una operación de adsorción que sea factible técnicamente no sea rentable desde el punto de vista económico es que se plantea la necesidad de reutilizar el adsorbente ya agotado para lo cual se requiere del conocimiento de lo que son los métodos de regeneración. Este tema se desarrolla en el capítulo IV y en particular se hace referencia a la ruta conocida como regeneración térmica (y sus equipos de reactivación más comerciales) así como a la llamada oxidación húmeda.

Por último, dada la importancia del conocimiento del conjunto de características tanto físicas como químicas que son propias de un determinado carbón activado es que en el capítulo V se proporciona una serie de métodos estandarizados (normas ASTM) que tienen como finalidad caracterizar al carbón activado.

## CAPITULO I. PERSPECTIVAS DEL CARBÓN ACTIVADO.

### RESUMEN.

En este primer capítulo se tiene la intención de familiarizar al lector con los conceptos básicos referentes al carbón activado, sus orígenes, su historia así como sus perspectivas futuras. Se da una breve descripción de las diferentes etapas de la historia del carbón activado desde épocas remotas hasta el inicio del siglo XX abarcando principalmente las décadas recientes. También se hace referencia a los usos y aplicaciones del carbón activado desde sus orígenes; así como el impulso a su producción que es una respuesta al uso de gases venenosos durante la primera guerra mundial.

En el periodo comprendido entre las dos guerras mundiales se desarrollan nuevas aplicaciones, entre las cuales la más importante es el tratamiento de aguas. Otro aspecto que se menciona es el crecimiento debido a su utilización durante la segunda guerra mundial y la consecuente búsqueda de materias primas alternativas dado que el abastecimiento de éstos materiales, provenientes principalmente de Filipinas y la India, se vio interrumpido.

Posteriormente a la segunda guerra mundial se utiliza el carbón activado de origen vegetal para sustituir al carbón de huesos en la decoloración del azúcar; en la década de los 60's se empieza a utilizar como catalizador y como soporte de catalizadores y en los 70's debido a los problemas de contaminación ambiental se multiplica su uso como purificador de agua y aire contaminado. Por último, en la década anterior y en la presente la utilidad del carbón activado se canaliza más a separar que a purificar, lo cual se facilita con el desarrollo de las llamadas cribas ó mallas moleculares las cuales tienen como propiedad una alta selectividad en la adsorción de diferentes materiales. El desarrollo de mallas moleculares más selectivas para separar una mayor variedad de mezclas de componentes es una atractiva perspectiva a futuro.

Por último se establecen las diferentes formas de clasificar a los carbones activados. Este tipo de clasificaciones fueron elaboradas de acuerdo a diferentes criterios, por ejemplo, se ha clasificado a los carbones activos de acuerdo al origen de las materias primas carbonosas, tomando en consideración sus usos y aplicaciones y también dependiendo de sus propiedades ácidas ó básicas. No obstante la clasificación más general y moderna es la que se basa exclusivamente en el tamaño y forma de partícula. De acuerdo a esta clasificación existen carbones pulverizados, granulares y extruidos, en este último caso la forma es generalmente esférica pero no es la única.

## ASPECTOS GENERALES.

### a) Perspectivas del carbón activado: Pasado, presente y futuro.

El carbón activado ha sido usado desde épocas antiguas por varias civilizaciones; se sabe que la forma primitiva de este adsorbente representada por simple madera carbonizada era usada por los egipcios alrededor del año 1,500 a.C., como un agente purificador y como adsorbente para usos medicinales. Los antiguos habitantes de la India filtraban el agua para beber a través de lechos de carbón. Sin embargo las bases para el desarrollo de la producción industrial del carbón activado fueron establecidas entre los años 1900 y 1901 con la finalidad de reemplazar al carbón de huesos ó negro animal en los procesos de refinación del azúcar.

Es posible dividir la historia del desarrollo industrial del carbón activado en varios periodos, el primero de ellos corresponde a su comercialización (hasta 1909), el segundo a su empleo durante la primera guerra mundial (1915), el tercero comprende la época entre las dos guerras, el cuarto a la segunda guerra mundial (1949) y por último la etapa de la posguerra hasta la actualidad.

### i) Carbón activado. Período correspondiente a 1909.

El primer carbón activado comercial que salió a la venta fue un producto pulverizado, obtenido a partir de la madera; para su elaboración se utilizaron procesos de manufactura que aún en la actualidad son de importancia comercial. Tales procesos (1,2) son similares a aquellos con los que se obtuvieron los primeros carbones europeos llamados eponita (1909) y norit (1911) además del Filtcher (1919) que fue el primer y principal carbón activado en Estados Unidos (tabla 1.1).

TABLA 1.1

#### PRIMEROS CARBONES ACTIVADOS PULVERIZADOS

NOMBRE COMERCIAL	MATERIA PRIMA BASE	PROCESO DE ACTIVACIÓN.
Eponite	Madera ó carbón de madera	Vapor de agua ó bióxido de carbono
Carbosafin	Madera	Cloruro de zinc
Norit	Turba	Cloruro de Zinc
Filtchar	Sulfito proveniente de licores de deshecho	Combinación de activación química y activación térmica

Durante este periodo tanto la activación química (con cloruro de zinc ó con ácido fosfórico) como la activación física (utilizando una corriente de vapor de agua ó de CO) fueron empleadas. La primera aplicación del carbón pulverizado fue, junto con el carbón de hueso, en la decoloración del azúcar de caña; ésta aplicación es aún de importancia comercial en la actualidad.

La tabla 1.2 y la figura 1.1 proporcionan los datos de propiedades típicas de un carbón activado comercial que ha sido pulverizado a tal grado que resulta conveniente para la decoloración del azúcar. También son presentados los datos correspondientes a otros productos carbonosos incluyendo al lignito, del cual se ha especulado que es muy parecido a los carbones que han sido activados térmicamente y que además provienen de una materia prima carbonosa.

**TABLA 1.2**

**Características del carbón activado proveniente de diferentes materias primas carbonosas.**

Materia prima	Número de Yodo	Número de Melaza	Número de CCl <sub>4</sub>	Volumen de poro (ml/g de butano)	Aplicaciones.
Lignito	550	490	34	0.23	Fase líquida
Carbón bituminoso	900/1000	200/250	60	0.45	Fase vapor y líquida
Coque de petróleo	1150	180	59	0.43	Fase vapor
Coco	1350	185	63	0.49	Fase vapor
Carbón subbituminoso	1050	230	67	0.48	Fase vapor
Madera	1230	470	76	0.57	Fase vapor y líquida

### ii) Carbón granular (1915).

La segunda mayor innovación en el uso del carbón activado ocurre como una respuesta al uso de gases venenosos durante la primera guerra mundial. En esta época, las necesidades del carbón activado fueron satisfechas usando un carbón granular obtenido a partir de coco, el producto así obtenido se caracteriza por un alto volumen de poro asociado con una distribución específica del tamaño del mismo, ambas características hacen que este carbón activado sea capaz de adsorber un amplio espectro de agentes tóxicos de los gases venenosos. Estas mismas características permitan que sea posible emplearlo como soporte para reacciones catalíticas usando metales impregnados.

Las propiedades de estos carbones granulares contrastaron en forma clara con las características de aquellos carbones activos pulverizados que fueron sus contemporáneos, especialmente cuando se consideró su utilidad práctica.

Los carbones obtenidos de cáscara de nuez tienen como característica adicional una dureza intrínseca la cual tiende a dictar su uso, incluso hasta la actualidad; sus aplicaciones comunes incluyen el ser soporte de metales preciosos empleados como catalizadores y como un producto adecuado para adsorción en fase líquida. Un caso típico de adsorción en fase líquida es la recuperación de oro, en donde las pérdidas de material son un aspecto crítico (3).

### iii) Aplicaciones entre las dos guerras.

El uso de carbón activado pulverizado y granular posterior a la primera guerra mundial incluye un número significativo de nuevas aplicaciones. Hassler (4) reporta su utilización como decolorante en el proceso de refinación de azúcar y en la producción de jarabe de maíz. También se emplea para eliminar el color en aceites vegetales. En 1930 aparece el primer carbón activado granular utilizado para eliminar olor y sabor en el tratamiento y potabilización del agua.

Volumen al  
equilibrio  
(ml/100g c.)

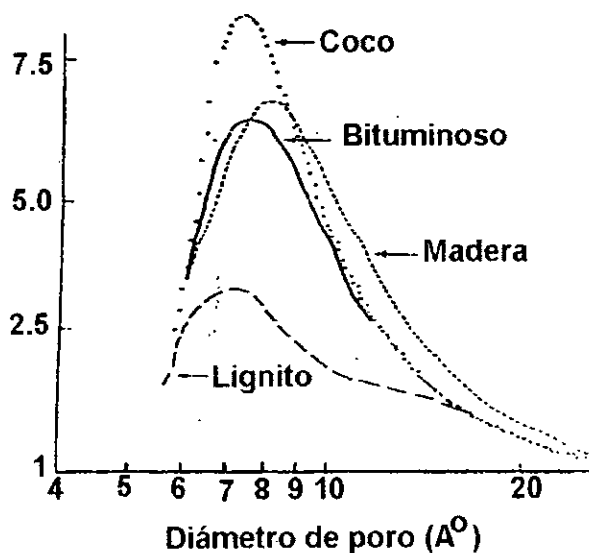


Figura 1.1 Distribución de tamaño de poro usando butano como adsorbato.

### iv) Desarrollo en la segunda guerra mundial.

En la segunda guerra mundial el abastecimiento de carbón de coco de la India y Filipinas fue cortado y en Estados Unidos apareció la necesidad de encontrar una fuente doméstica de carbón activado para ser usado en la protección contra gases venenosos.

La estructura de poro intrínseca del carbón activado obtenido de materias primas tales como coco y carbón vegetal es diferente al proveniente de carbón mineral, los primeros tienen geometría de macroporo del tipo abertura lineal, diferente al esencialmente tortuoso tipo de poro del carbón mineral base. Datos de laboratorio indican también la existencia de importantes diferencias en la región de los microporos.

Un carbón para adsorción en fase gaseosa fue producido utilizando carbón bituminoso como materia prima, el proceso de obtención correspondiente es descrito en la tabla 1.2 mientras que el tamaño de poro característico es mostrado en la figura 1.1

Existen ciertas diferencias entre el carbón activado obtenido a partir de la madera y del lignito pero cabe hacer mención que estas diferencias son resultado tanto de las diferentes materias primas elegidas como de los diferentes procedimientos de manufactura utilizados.

Previamente a la introducción de carbón activado bituminoso, diferentes materias primas carbonosas tales como madera, lignito, cenizas de sulfito, y arroz fueron utilizados para obtener carbón factible de usarse en la adsorción en fase líquida y en el caso de fase vapor se empleó como materia prima a la cáscara de coco y a la madera carbonizadas químicamente.

Los cuatro materiales mencionados además del coque de petróleo y el carbón subbituminoso fueron las principales fuentes domésticas de abastecimiento de materias primas para producir carbón activado. Las propiedades enlistadas en la tabla 1.2 son representativas de valores típicos en carbones comerciales importados, pero cada materia prima representa un potencial rango de propiedades. En el caso de los carbones activados provenientes del lignito se observa un rango en el número de yodo que va desde 300 hasta 750.

El número de yodo (5) se correlaciona aproximadamente con el área superficial y es una medida de la capacidad para adsorber moléculas de tamaño pequeño ó mediano.

Una comparación de los carbones obtenidos de coco, lignito y carbón mineral demuestra el impacto de la selección de materia prima. Cada carbón tiene distintas propiedades intrínsecas, por ejemplo, una activación adicional del lignito no produce propiedades equivalentes a los del carbón activado obtenido a base de carbón mineral. Simultáneamente, el bajo número de melaza del carbón proveniente de coco carbonizado se correlaciona con la pobre cinética con que propicia el fenómeno de decoloración.

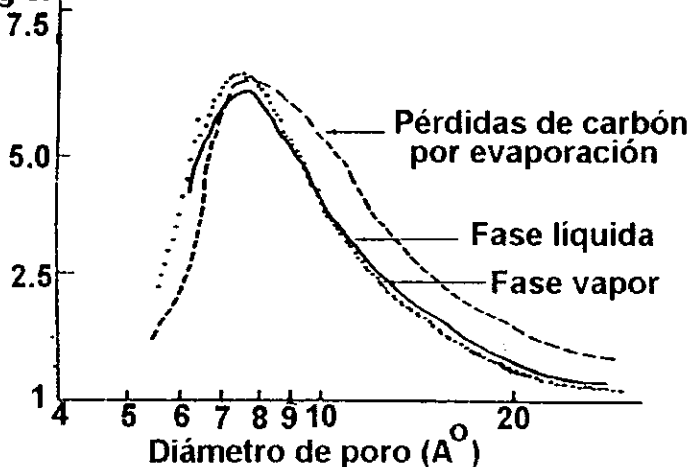
La activación química puede modificar las propiedades intrínsecas de la materia prima. Por ejemplo, el carbón proveniente de la madera produce una estructura de poro más fina de lo que podría esperarse. Esto se debe fundamentalmente a la contracción que sufren los poros mientras se realiza la carbonización en presencia de un agente deshidratante. Tal efecto da lugar a los correspondientemente altos números de melaza y de yodo. La existencia de los procesos continuos hace posible manipular la materia prima y las condiciones de proceso para modificar la estructura del carbón y encauzarlo a una aplicación específica. La tabla 1.4 enumera las propiedades para tres materias primas carbonosas y la figura 1.2 proporciona la distribución de tamaño de poro correspondiente. Algunos carbones convenientes para ser utilizados en fase gas y líquida son obtenidos por evaporación de soluciones químicas sobre el carbón base propiciando un cambio significativo en toda su lista de propiedades.

Los carbones para adsorción en fase líquida y en fase gaseosa difieren en varios aspectos, uno de ellos es la velocidad de difusión del adsorbato, ésta característica es importante si se trata de una aplicación en fase líquida pero no es relevante en el caso de una adsorción fase gaseosa. Uno de los parámetros en que se refleja la diferencia en la velocidad de difusión del adsorbato, es en el número de melaza (6), tal número se encuentra asociado a la distribución de tamaño de poro siendo ésta una propiedad termodinámica más bien que cinética. La diferencia es clara si comparamos las propiedades de los carbones para fase gas (figura 1.1) con los carbones para fase líquida (figuras 1.1 y 1.2) en donde la distribución de tamaño de poro para cada tipo de materia

carbonosa base resulta ser un buen criterio para la elección de la fase en que presenta mayor utilidad un carbón activo, este valor funciona únicamente como orientador ya que no llega a ser un parámetro de predicción definitivo ó cuantitativo.

**Volumen al  
equilibrio  
ml**

**100g c.**



**Figura 1.2** Distribución de tamaño de poro del carbón subituminoso usando al butano como adsorbato.

En general se puede concluir que al incrementarse el diámetro de poro se incrementa la capacidad de adsorción hasta alcanzar un máximo característico para cada materia prima carbonosa y posteriormente decrece dicha capacidad de adsorción al seguir aumentando el diámetro de poro .

#### v) Desarrollo de aplicaciones en la posguerra.

Al concluir la segunda guerra mundial había ya una importante industria productora de carbón activado granular teniendo como su principal aplicación la eliminación de gases tóxicos, aunque es justo mencionar que la plataforma para que surgiera la primera aplicación para el carbón activo a base de carbón mineral fue la purificación de la penicilina.

Durante la década de los 50's una de las aplicaciones más antiguas llegó a ser un mercado importante para el carbón activado. Puesto que el carbón de hueso había sido ya utilizado en la decoloración del azúcar de caña, surgió ahora la idea de usar el carbón activo pulverizado en combinación con el carbón de hueso para purificar el azúcar de caña. El desarrollo de nuevas resinas de intercambio iónico empleadas junto con el carbón activado granular, representó la



oportunidad para la creación de un proceso continuo en la industria de la caña de azúcar. Desde entonces, la tecnología ha evolucionado hasta incluir medios para manipular y transportar el carbón activo, aumentado la eficiencia en su utilización vía adsorbedores de lechos pulsantes y regenerando térmicamente el carbón granular para su reutilización.

En la década de los 60's los métodos de impregnación en el carbón activo dirigieron su uso como catalizador ó como soporte químico extendiendo así las aplicaciones de éste producto. Tal aplicación aprovecha su área superficial y su relativa reactividad tanto para adsorber moléculas orgánicas de alto peso molecular como para descomponer catalíticamente al ácido cianhídrico a altas velocidades espaciales.

Un ejemplo del uso del carbón en aplicaciones de fase gaseosa, se encuentra en el carbón impregnado de azufre, el cual es usado para eliminar el mercurio de corrientes de hidrógeno y de otros flujos adyacentes de gas a muy bajas concentraciones (ppm ó menores). El carbón sirve como un lecho fijo de alta área superficial cuando está seco, en este medio se dispersa el azufre el cual es convertido en sulfuro mercurioso en el curso del proceso.

La década de los 70's fue un periodo de desarrollo de nuevos productos asociados con las necesidades ambientales (tales como purificación de aire y agua). Algunas de las aplicaciones en ésta década son especialmente dignas de mención.

La necesidad de controlar vapores de hidrocarburos generados por la evaporación de gasolinas en carburadores de automotores y tanques de combustible llevó al desarrollo de una clase especial de carbones activados. Estos fueron hechos para adsorber vapores de gasolina de alta eficiencia y con capacidad de liberarla durante la purga en el ciclo de regeneración. Este ciclo puede ser repetido algunos cientos de veces, por lo tanto el carbón normalmente no es reemplazado durante toda la vida útil del automóvil.

Otro significativo mercado de tipo ambiental está en el tratamiento de aguas para remover agentes químicos, pesticidas y otras impurezas en corrientes de deshecho industriales. Las fuertes regulaciones ambientales actuales hacen necesario adsorber una amplia variedad de impurezas y en todas ellas es necesaria una alta selectividad. El uso de carbón activado combinado con la reactivación térmica a altas temperaturas suministra un tratamiento ampliamente efectivo para adsorber y eliminar eficientemente materiales tóxicos.

Durante la década de los 80's los problemas ambientales continúan impulsando innovaciones en el uso y regeneración del carbón activado. Estas nuevas aplicaciones incluyen carbones para eliminar disolventes volátiles clorocarbonados que son contaminantes comunes en el agua municipal, industrial y para riego, además de los más recientes carbones impregnados con cáusticos para eliminar olor en aguas residuales de origen municipal.

Los adelantos en la tecnología para ésta década permiten lograr nuevos productos los cuales se unen a las más recientes aplicaciones en las que la capacidad de adsorción del carbón es usada para separar mas que para purificar. La recuperación de oro es un ejemplo corriente de un proceso comúnmente utilizado. En la industria del petróleo se ha utilizado carbón para aplicaciones en fase gaseosa junto con sistemas de adsorción con presión oscilante para recuperar y purificar hidrógeno en purgas de gases provenientes de refinerías. Es claro que en las décadas recientes su uso se ha extendido significativamente, sobre todo como producto del avance tecnológico el cual ha permitido diseñar sofisticados sistemas de adsorción y regeneración que hacen que el futuro del carbón activado sea prometedor.

## vi) Perspectivas a futuro (7).

Las perspectivas para la industria del carbón activado son alentadoras, este optimismo está basado en las nuevas aplicaciones derivadas de un mejoramiento que es producto del desarrollo tecnológico que se refleja en una mejor comprensión del fenómeno de adsorción y de un incremento en la sofisticación de los diseños de los sistemas de adsorción.

En corto plazo, los esfuerzos académicos e industriales se han enfocado a los principios para correlacionar y predecir la conducta del carbón activo en sistemas multicomponentes. Una considerable variedad de técnicas (8,9,10,11) han sido usadas para la adsorción en fase gaseosa. Para la adsorción en fase líquida los modelos de correlación son a menudo excesivamente dependientes de los datos experimentales; se emplean solamente unos cuantos compuestos líquidos y por lo tanto los resultados no son derivados de principios generales.

Durante algunos años diversas columnas de adsorción a escala completa fueron simuladas usando réplicas de columnas de diámetro reducido, estas pruebas han adolecido de la necesidad de llevar a cabo prolongados ensayos. Rivalizando con estos métodos, los sistemas miniaturizados de adsorción han proporcionado una solución factible para permitir el diseño ingenieril (12,13). La reducción de los tiempos de saturación de la columna en un factor de 20 son típicas.

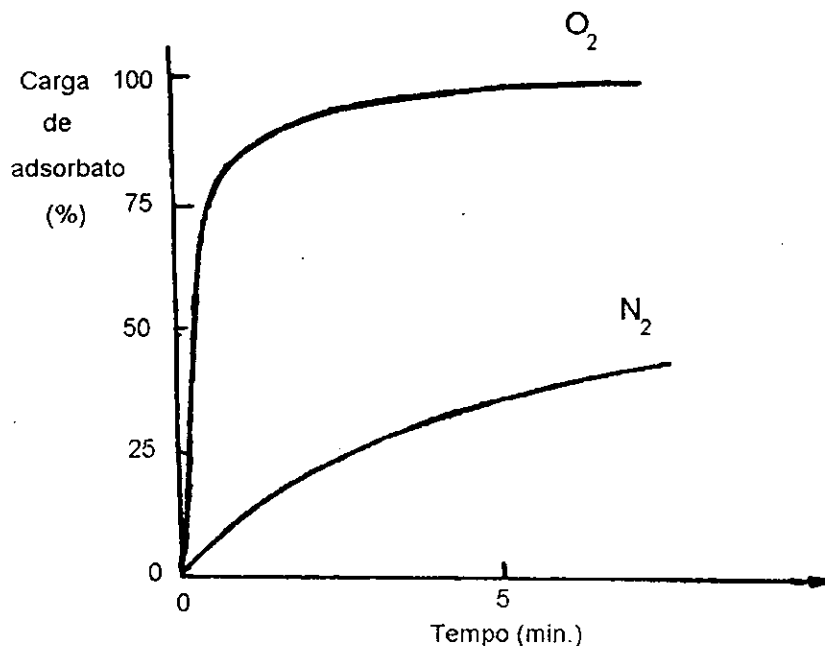
Con el desarrollo industrial, la necesidad de producir carbones activados para una determinada aplicación específica hizo patente la gran importancia de los trabajos relacionados con el estudio de las propiedades estructurales y su uso final. Un problema que aún necesita ser resuelto es el de conocer el grado en que el modelo basado en la teoría de la solución describe mejor el proceso de la adsorción en comparación con aquellos modelos basados en la teoría de poro lleno ó en la del potencial. Para producir carbones que sirvan a aplicaciones específicas tales como catalizadores ó algún otro, se requiere de un más cercano y profundo conocimiento de la estructura superficial de los carbones activados en general.

Las recientes innovaciones en la preparación y uso del carbón activado son punto de partida para el desarrollo, en nuevas direcciones, de la industria del carbón activo. Wennerberg y O'Grady (14) han reportado la factibilidad de producir un carbón activo de área superficial extremadamente alta pulverizando adecuadamente carbón activado, mientras que Barton y Knebel (15) demostraron que es posible un mejoramiento en el proceso de purificación de la caña de azúcar utilizando carbón mezclado a mitades con otro adsorbente para mejorar sus propiedades intrínsecas.

La nueva tendencia en la industria de los procesos químicos da mucha importancia a lograr una alta eficiencia energética en las separaciones gaseosas. Las membranas de separación, los sistemas de extracción y criogénicos entre otros, son tecnologías existentes y activamente utilizadas. El carbón activado y más específicamente las mallas moleculares de carbón activado crearon expectativas importantes en los 80's.

Desde la década de los 70's un gran número de revisiones académicas e industriales tuvieron como objetivo investigar la preparación de cribas moleculares utilizando gran variedad de materias primas. Nadi y Walker (16) reportaron la preparación de carbón capaz de separar aire utilizando tanto polímeros calcinados como carbón de cáscara de coco y carbón mineral. En 1976

Grant (17) reportó la preparación de mallas moleculares de carbón que podían ser usadas para separar grandes moléculas orgánicas. Juntgen et al (18) describieron un proceso para la manufactura de cribas de carbón con alta selectividad para separar el nitrógeno del aire.



**Figura 1.3 Mallas de carbón activado (Calgon) para separación de aire.**

La selectividad desarrollada en las mallas moleculares de carbón es extraordinaria para ciertos productos orgánicos naturales. Por ejemplo las figuras 1.3 y 1.4 describen las separaciones potenciales en nuevas cribas de carbón preparados en diferentes laboratorios. En la figura 1.3 una malla de carbón RSM fue expuesta primeramente a desorción en vacío para posteriormente permitir la adsorción de nitrógeno del cual se conoce el volumen y se monitoreó la presión. La disminución de la presión en función del tiempo es una medida del porcentaje de adsorción a cada tiempo calculado; simultáneamente una prueba similar fue corrida para el oxígeno existiendo una clara diferencia entre la cinética de la adsorción del oxígeno y del nitrógeno. Este comportamiento es un claro ejemplo de una potencial separación selectiva. Solamente a tiempo infinito el porcentaje adsorbido de los dos gases es similar.

Un segundo carbón RSM fue utilizado para evaluar la posibilidad de separar mezclas de metano y bióxido de carbono (figura 1.4). Una vez más, los efectos de la malla molecular son dramáticos y las diferencias en la cinética de adsorción de ambos compuestos es cercana a 1,000.

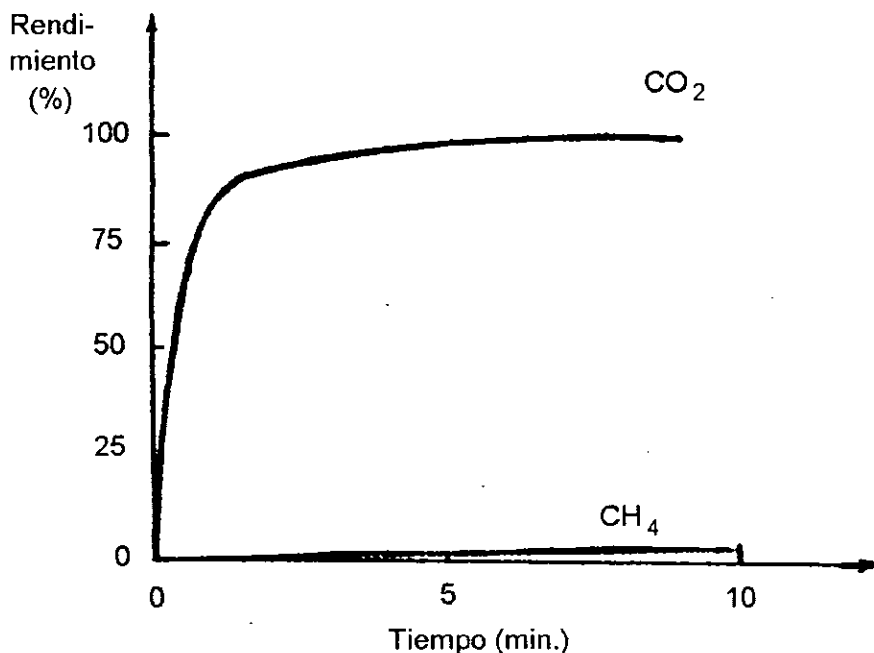
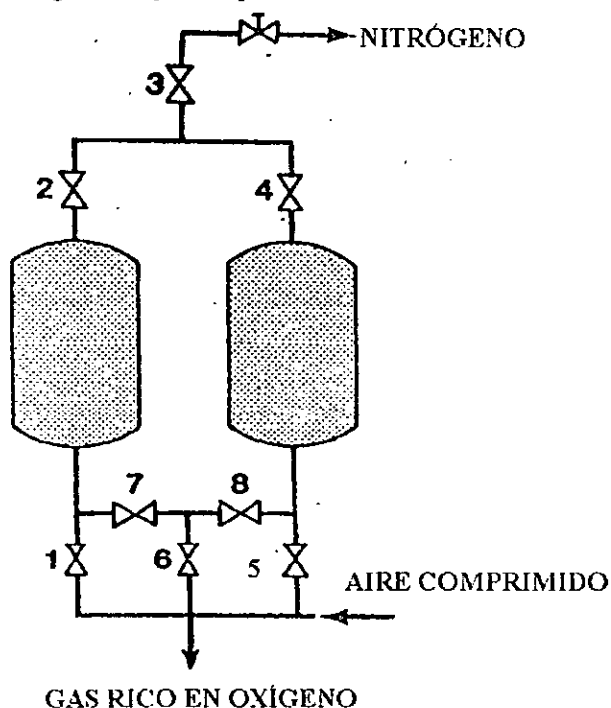


Figura 1.4 Mallas de separación de carbón activado calgon RSM.

Se han utilizado mallas moleculares de carbón activado en separaciones de gases que emplean adsorbedores de presión oscilante. La figura 1.5 muestra un esquema simplificado de un adsorbedor típico. En este diagrama dos adsorbedores son requeridos para una separación continua de aire, con uno es efectuada la separación y con el otro es regenerado el carbón. Una corriente de aire es transportada a través del adsorbedor A, siendo adsorbido preferentemente el oxígeno, mientras el 99% del nitrógeno ó más sale de la columna. Una vez que el adsorbedor A muestra agotamiento respecto a la adsorción del oxígeno, la corriente de aire es cambiada al adsorbedor B y el adsorbedor A es regenerado vía disminución de la presión. Una corriente enriquecida en oxígeno es producida durante el proceso de regeneración. Una adsorción con presiones oscilantes puede ser usada tanto en la recuperación del metano de ciertos gases como para recuperar y reciclar bióxido de carbono mezclado con aceite mediante la inundación que se hace en algunos adsorbedores para mejorar la eficiencia de la recuperación. Esta nueva tecnología de cribas moleculares de carbón es característica del avance tecnológico en el tratamiento del carbón de hulla logrado en la época de los 80's. Tal tecnología logra la combinación exacta entre las materias primas y los métodos de procesamiento para producir de manera precisa las estructuras necesarias para una separación específica. Estos productos son entonces utilizados bajo condiciones de flujo transiente en adsorbedores los cuales deben corresponder a los modelos

matemáticos de los fenómenos termodinámicos y de transporte relacionados con la separación, esto permitirá lograr una óptima separación.



**Figura 1.5** Representación esquemática de un sistema de separación de aire.

A manera de resumen podemos decir que desde hace 75 años el carbón activado ha entrado al mercado como producto comercial, su crecimiento ha sido estimulado por su aplicación en la decoloración del azúcar y por una serie de eventos que incluyen dos guerras mundiales y más recientemente, serios problemas ambientales. Los primeros años se caracterizaron por las importantes innovaciones logradas en la selección de materias primas, así como en la invención de una amplia gama de procesos de activación. Posteriormente los descubrimientos sobre nuevas aplicaciones y la capacidad para modificar las condiciones de procesamiento han dado lugar a la creación de productos de aplicación más efectiva y que requieran más selectividad.

Las perspectivas a futuro para el carbón activado son incentivadas por un incremento en la producción de tamices, cribas ó mallas moleculares y de otros productos derivados del carbón activado así como la capacidad para diseñar complejos sistemas de adsorción basándose en una mejor y más clara comprensión de los procesos básicos del fenómeno de adsorción (19).

## b) Clasificación de los carbones activados.

Existe una gran variedad de maneras de clasificar a los carbones activados, cada una de ellas considera diferentes propiedades del carbón activo como características distintivas. Se ha clasificado a los carbones activos de acuerdo a su origen, de acuerdo a su estructura física, considerado sus propiedades y también sus usos. Existe sin embargo una clasificación más moderna la cual solo considera al tamaño y a la forma de partícula como característica distintiva (20). Mencionaremos brevemente en que consiste cada una de las clasificaciones que se han mencionado anteriormente.

Se ha clasificado a los carbones activados comerciales de acuerdo a su origen en carbones activos animales y vegetales; los primeros de ellos se obtiene fundamentalmente de huesos y sangre (negro animal), mientras que los segundos se obtienen principalmente de desperdicios vegetales como pueden ser la madera, el aserrín, y la cáscara de coco ó de nuez. Se ha llegado a utilizar también como materia prima vegetal a las aguas residuales provenientes de la industria del papel y la celulosa.

Otro tipo de clasificación de los carbones activos comerciales está basada en sus usos y aplicaciones; de acuerdo a ésta clasificación existen cuatro clases de carbón, el primero de ellos comprende a los carbones que se utilizan como decolorantes, el segundo está compuesto por los carbones adsorbentes de gases, el tercero está formado por los carbones adsorbentes de metales y el último grupo corresponde a los carbones medicinales. Ningún tipo de carbón puede utilizarse universalmente, ni ser eficaz para todos los fines. Los carbones granulares activados son mecánicamente resistentes, relativamente densos y muy activos, éstos resultan ser muy útiles en la adsorción industrial de gases y vapores, aplicación para la cual son inútiles los generalmente eficaces carbones activos decolorantes finamente pulverizados y muy porosos.

Dos carbones activados pueden contener el mismo porcentaje de carbón activo y uno de ellos puede ser valioso para adsorber vapores mientras que el otro lo es como decolorante del azúcar, pero ambos podrían ser inútiles si se intentara intercambiar intercambiar sus aplicaciones.

Las propiedades ácido-base de los carbones activados comerciales dan lugar a una forma más de clasificación, en ésta los carbones activos se dividen en ácidos, alcalinos ó neutros. Esta propiedad puede establecer la diferencia en la efectividad correspondiente a diferentes aplicaciones.

Se han hecho intentos para evaluar la utilidad práctica generalizada de diferentes carbones activados comerciales, sin embargo los datos relativos a la acción de los carbones sobre una solución no pueden aplicarse a otra distinta y para cada solución que se deba de decolorar se debe realizar el ensayo de manera independiente y específica. Por lo tanto los llamados métodos normalizados de estimación tienen poco valor práctico, puesto que se ha demostrado una y otra vez que la adsorción del color por el carbón es una reacción definida de equilibrio en la que intervienen ó ayudan otros materiales distintos de las materias colorantes para alcanzar el equilibrio.

Por lo expresado hasta el momento podemos deducir que los carbones activados son unos productos complejos, difíciles de clasificar en base a su conducta, características superficiales y propiedades. Por ejemplo, el área específica determinada por el método BET no es una manera

definitiva de representar el área superficial disponible para la adsorción de diferentes tipos de moléculas; conviene recordar que el método BET se basa en la adsorción de nitrógeno cuyas moléculas presentan una dimensión característica y debido a ella pueden introducirse dentro de poros cuyas dimensiones no permiten el paso a moléculas más grandes. El único parámetro que puede dar una idea de la funcionalidad de un carbón es su capacidad de adsorción y ésta, determinada únicamente en el caso de una aplicación en particular.

Es por todo lo anteriormente explicado que resulta conveniente adoptar una clasificación basada únicamente en el tamaño de partícula y en la forma de la misma. Así pues, existen los carbones granulados, pulverizados y extruidos, en estos últimos la forma es generalmente esférica.

#### **i) Carbón activado pulverizado.**

El carbón activado pulverizado tiene una fina granulometría, menor de 100 micras y por lo tanto presenta una gran área superficial y una pequeña distancia de difusión. La velocidad de adsorción es muy alta y los problemas relacionados con la transferencia de masa son pocos. Estos materiales son usados preferentemente para adsorción en fase líquida en donde su aplicación es muy simple, se agregan a la solución directamente, se agita y después se deja en contacto con la solución por un corto tiempo (de 5 a 10 minutos generalmente) y por último es separado mediante filtración.

Para reducir el consumo de carbón el tratamiento es algunas veces llevado a contracorriente, pero este tipo de proceso implica una fuerte inversión. A este grupo de carbones pertenecen aquellos empleados en la decoloración y en la medicina.

Los carbones en polvo se preparan generalmente por activación química utilizando aserrín como materia prima (21).

#### **ii) Carbón activado granular**

Los carbones activados granulares tienen un tamaño de partícula relativamente grande en comparación con el carbón pulverizado y consecuentemente presenta un área superficial más pequeña; la difusión del adsorbato será entonces un factor importante a considerar. Estos carbones son por lo tanto preferidos para la adsorción de gases y vapores, cuyas velocidades de difusión son mayores. La adsorción en fase gaseosa es llevada a cabo casi invariablemente bajo condiciones dinámicas por el flujo de la mezcla gaseosa a través del lecho de carbón. El tamaño de gránulo del carbón es también un factor importante. Debe tomarse en cuenta que éste no ha de ser demasiado pequeño para evitar un excesiva caída de presión en el lecho, ni para ser arrastrado por la corriente gaseosa. Así el tamaño de grano es elegido dependiendo de la altura del lecho en que va a ser usado. A una mayor altura del lecho corresponderá un mayor tamaño de gránulo. El carbón granular es actualmente usado en el tratamiento de aguas residuales y algunas veces para decolorar y separar componentes de corrientes fluidas.

Estos productos pueden ser también preparados por medio de los llamados métodos físicos de activación, usando una gran variedad de materiales carbonosos los cuales incluyen al

lignito, carbones bituminosos y subbituminosos (22,23); petróleo, aceites pesados y residuos pesados (24); caucho natural (25) y desechos de neumático de hule (26).

### iii) Carbón activado esférico.

Katori et al (27) y Nagal et al (28) desarrollaron un proceso para la preparación de carbón esférico utilizando resinas como materia prima, en este caso la resina es fundida en presencia de naftaleno o tetralin y convertida posteriormente en esfera. Estas esferas están en contacto con naftaleno como solvente, el cual es extraído posteriormente creándose una estructura porosa. Estas esferas porosas son entonces calentadas a temperaturas entre 100 y 400°C en presencia de un gas oxidante que contenga aproximadamente el 30% de oxígeno en peso. Las esferas de resina adsorben algo del oxígeno, aproximadamente el 10%. Un calentamiento posterior entre 500 y 700°C es efectuado en presencia de amoníaco para introducir nitrógeno en ellas y por último son activadas en una corriente de bióxido de carbono. El carbón activado así obtenido tienen una alta resistencia mecánica y excelente poder de adsorción para el bióxido de nitrógeno o para el bióxido de azufre. En este caso el carbón activado puede ser producido como esferas muy pequeñas (29) ó como pellets esféricos granulares (30).

### iv) Carbones impregnados (31).

Algunos carbones contienen diferentes tipos de impregnantes inorgánicos los cuales son adicionados intencionalmente con la finalidad de producir activación. Los impregnantes más comunes son el yodo (32) la plata (33) y cationes tales como el aluminio, manganeso, zinc, hierro y calcio (34) mientras que los compuestos orgánicos más utilizados son las piridinas (35), cetonas (36) y aminas terciarias (37). Algunos impregnantes tienen usos más específicos, por ejemplo, cuando un carbón ha sido impregnado con yodo puede ser usado como catalizador en la eliminación de bióxido de azufre y ácido sulfhídrico en corrientes de vapor, así como en la eliminación de yoduro de metilo gaseoso de los efluentes de reactores.

### v) Carbones recubiertos con polímeros.

Fennimore et al (38) describieron un proceso por medio del cual un carbón poroso puede ser recubierto con un polímero biocompatible para dar un delgado, uniforme y permeable recubrimiento sin bloquear los poros. El carbón resultante es utilizado para hemoperfusión.

## c) CONCLUSIONES.

Podemos concluir diciendo que si bien la industria del carbón activado se ha desarrollado desde inicios de este siglo es en las décadas recientes en que ha tenido su auge, principalmente a raíz de la diversificación de sus usos y aplicaciones los cuales estuvieron en primera instancia ligados estrechamente a la industria azucarera y aceitera como decolorantes. Esta diversificación de los usos y aplicaciones estuvo directamente relacionada con los problemas de contaminación de agua y aire que son característicos de esta década y de la inmediata anterior. Más



recientemente se han desarrollado las llamadas mallas ó cribas moleculares de carbón activado las cuales mediante un proceso de adsorción selectiva tienen como utilidad primordial el separar más que purificar a los componentes que se encuentran mezclados en corrientes gaseosas (como en el caso de la separación de nitrógeno del aire). El desarrollo de cribas ó mallas moleculares con mayor selectividad aplicables a un mayor número casos es una interesante perspectiva en el desarrollo de la industria del carbón activado. Un aspecto de no menor importancia en el desarrollo de nuevos tipos de carbón activado es el conocimiento más extenso y preciso de los aspectos esenciales de la adsorción y de su teoría correspondiente, la cual puede ser ubicada en un contexto más general.

## REFERENCIAS.

1. Dietz, Víctor R., "Bibliography of solid adsorbents", V.S Cane sugar Refiners and Bone char manufacturers, National Bureau of Standards (1944).
2. Wijnberg, A, and Saver, JNA, "Process and apparatus for manufacturing with sugar Direct from Raw Sugar Juices", Brit. Patent No. 21, p.204 (1911).
- 3 R.V. Carruba, J.E. Uranic; N.J. Wagner and R.H. Zanitsch. "Perspectives of Activated Carbon past, present and future". Calgon Corporation, Calgon Center. Pittsburgh, Pennsylvania 15260. AICHE Symposium Series, pag.77 No. 233 vol. 80.
4. Hassler, J.W., "Active Carbon" Chemical Publishing Co. Inc. Brooklyn, N.Y. p.30 (1951).
5. Calgon Test Method TM-4.
6. Calgon Test Method TM-3.
7. R.V. Carruba, J.E. Uranic; N.J. Wagner and R.H. Zanitsch. "Perspectives of Activated Carbon past, present and future". Calgon Corporation, Calgon Center. Pittsburgh, Pennsylvania 15260. AICHE Symposium Series, pag.78 No. 233 vol. 80.
8. Lewis, W.K., Gilliland, E.R., Chertov, B, Cadgon, W.P Ind. Eng. Chem. 42, 1329 (1950).
9. Dubinin. M.M., Chem. Revs.,60, 235 (1960).
10. Myers, A.L., Prausnitz; J.m. A.I.Ch.E. J. 11 p. 121 (1965).
11. Grant, R.J. Manes, M., Ind. Eng. Chem. Fundamentales, s,p. 490 (1966).
12. Rossene, M.R., Lutchko, J.R., Deithorn, R.T., and Wagner, N.J. "High pressure Technique for the rapid screening of activated carbon for U.S. in potable water", ACS National Meeting, Miami, FL, september 1978.
13. Rosene M.R. "Controlling Mechanism for Granular Activated Carbon adsorption columns in the Liquid Phase" presentation before American Chemical Society, March, 1981.
14. Wennerbag, A.N. and O'Grady, T.M-U.S. Patent 4082694 (1978)
15. Barton N.I. and Knebal, W.J., "The first process implementation of the canesorb carbon/Bone char System; Atlantic Sugar," 41st Annual meeting, Sugar Industry Technologists, Inc.
16. Nandi, S.P: and Wlaker, P.I., Jr. Fuel, 54 p. 107 (1975) "Carbon Molecular Sieves for the concentration of oxygen from Air."
17. Grant P.J.-U.S Patent 3, 884830 (1975).
18. Jüntgen, H. Carbon 15273 (1977), "New application for Carbonaceous adsorbents".

- 19.R.V Carruba, J.E. Uranic; N.J. Wagner and R.H. Zanitsch. "Perspectives of Activated Carbon past, present and future". Calgon Corporation, Calgon Center. Pittsburgh, Pennsylvania 15260. AICHE Symposium Series, pag.80 No. 233 vol. 80.
- 20.Bansal, Roop Chand."Active carbon". Library of Congress Cataloging-in-Publication Data. Capítulo I. Página 23.
- 21.Bansal, Roop Chand. "Active carbon" .Library of Congress Cataloging-in-Publication Data. Capítulo I. Página 24.
22. Johnson, B.C., Sinha, R.K., and Urbanic, J.E.,U.S.Patent 4,014,817, Mar. 29,1977.
23. Murthy, H.N., U.S. Patent 4,032,476, June 28, 1977.
24. Yokogawa, A., Mitooka, M., and Shima, K., U.S. Patent 3,940,344, Feb. 24, 1976.
25. Devong, G.J.,u.S. patent 3,886,088, May 27, 1975.
26. Watanabe, Y. and miyajina, T., U.S. Patent 4,002,587, June 11, 1977.
27. Katori, K.,Nagai, H.,and Shūki, Z., U.S. Patent 4,045,368, Aug. 30, 1977.
28. Nagai, H., Katori, K., Shūki, Z., and Amagi, Y., U.S. Patent 3,909,449, Sept. 30, 1975.
29. Kobayashi, K., Watari, S., Watari, S., Kato, T., Shiraishi, M., and Kawana, Y., U.S. Patent 3,891,574, June 24, 1975.
30. Voet, A. and Lamond, t.g., U.S. Patent 3,533,961, Oct. 31, 1970.
31. Sterp, K., Wirth, H., Rottinger, G., and Hohmann, V., U.S. Patent 4,075,282, Feb. 21, 1978.
- 32 Piccione, S. and Urbanic, J.E., U.S. Patent 3,294,572, Dec.27, 1966.
- 33 Zall,D.M., U.S. Patent 3,876,451, Apr. 8, 1975.
- 34 Dolian, F.E. and Hormats, S., U.S. Patent 2,963,441, Dec. 6, 1960.
- 35 Urbanic, J.E. and Sutt, R.F., U.S. Patent 3,778,387, Dec. 11,1973.
- 36 Dietz, V.R. and Blachly, C.H., U.S. Patent 4,040,802, Aug. 9, 1977.
- 37 Fennimore, J., Ruder, G., and Simmonite, D., U.S. Patent 4,076,892, Feb. 28, 1978.

## CAPÍTULO II. TEORÍA DE LA ACTIVACIÓN.

### RESUMEN.

En este capítulo se tiene como intención dar conocer al lector los aspectos más relevantes de la teoría que explica el origen de la actividad superficial del carbón activado. En primer lugar sabemos que la extensa área específica de un carbón activado es la característica que hace de estos productos unos excelentes adsorbentes, pero dado que existen métodos diferentes para lograr crear esa extensa área específica y además considerando que dentro de cada método existen distintas condiciones de operación para crear características específicas de adsorción, no es de extrañar que no se tenga un conocimiento cabal de la manera en que un carbón activado llega a serlo. Lograr este conocimiento significa conocer con exactitud cual ó cuales son los mecanismo de activación.

La extensa área específica de lo carbones activados está contenida en su estructura porosa la cual está formada por microporos, mesoporos y macroporos. La diferencia entre cada uno de estos tipos de poros es la dimensión de su diámetro; los microporos son aquellos que tienen el diámetro menor y por lo tanto contribuyen en mayor medida al área específica total; los macroporos contribuyen en mucho menor medida al área pero su importancia radica en que sirven de conducto a las moléculas de adsorbato para que éstas puedan difundirse hasta llegar a los mesoporos y microporos que son los lugares en que la adsorción toma lugar.

Una dificultad adicional para explicar cual es el mecanismo por medio del cual un carbón llega a ser activado es el hecho de que las características finales de un producto que ha sufrido un proceso de activación dependen de su historia previa y por lo tanto son función de los otros procesos activantes a los que haya sido sometido, aunque es justo mencionar que es poco común que se combinen diferentes métodos de activación para lograr algunas características específicas.

Para poder explicar en que consiste la diferencia entre un carbón activado y uno que no lo es se necesita considerar la forma en que cada uno de ellos está estructurado a nivel microscópico. A los carbones activados se les conoce genéricamente como carbones amorfos debido a que su estructura no llega a ser definitivamente cristalina, como lo es por ejemplo la del grafito. Es en base a la estructura microscópica de los carbones activados que se llega a explicar el origen de sus capacidades adsorbtivas tanto generales como específicas. Lograr tal descripción es el objetivo que se persigue en este capítulo.

## CAPITULO II. TEORÍA DE LA ACTIVACIÓN.

### a) Teorías que explican la actividad superficial del carbón activado.

Las propiedades adsorbentes de los carbones activados son esencialmente atribuidas a su extensa área específica, a su alto grado de reactividad y a su adecuado tamaño de poro. Esta última característica (tamaño de poro) es muy importante ya que hace más accesible al adsorbato el área específica interna del carbón activo, aumentando por una parte la velocidad de adsorción y por otra confiriéndole una resistencia estructural específica. Los carbones activados comerciales más ampliamente utilizados tienen un área específica del orden de 800 a 1,500 m<sup>2</sup>/gramo. Esta área total está contenida predominantemente en los microporos, los cuales tienen un diámetro efectivo menor de 2 nm. Es conveniente recordar que una partícula de carbón activo está formada de una compleja red de poros los cuales han sido clasificados en microporos, mesoporos y macroporos (1). Los macroporos no contribuyen significativamente a la magnitud total del área específica pero actúan como los conductos por donde se difunde el adsorbato hacia el área interna de los microporos y mesoporos que es donde la mayor parte del proceso de adsorción toma lugar. La distribución de tamaño de poro de un carbón activado depende de diversos factores, entre los más importantes se encuentra el tipo de materia prima del cual proviene y el método de manufactura que se eligió para su obtención.

Con la finalidad de lograr formar esa extensa área específica que es rasgo distintivo de los carbones activados es que se han ideado los diferentes métodos de activación, mediante éstos la materia prima carbonizada, que inicialmente posee una pequeña área total interna, es oxidada en una atmósfera controlada (la cual puede ser de aire, bióxido de carbono ó vapor de agua) y a temperaturas entre 800 y 900°C; estas condiciones propician la oxidación selectiva en algunas regiones del carbón que se está activando y el resultado es el desarrollo de una extensa área específica interna. En algunos casos ésta área puede llegar a un máximo de 2,500 m<sup>2</sup>/g (1).

Se está lejos de tener una idea clara de lo que sucede durante el proceso de activación, pero se sabe que la manera en que este proceso incrementa el área específica es induciendo el desarrollo de la estructura porosa del carbón. Esta falta de conocimiento no es sorprendente si tomamos en cuenta la gran variedad de métodos por medio de los cuales un carbón puede ser activado. Es a menudo difícil establecer lo que se logra en cada etapa de la activación, especialmente si consideramos que alguna de éstas etapas es indispensable en un proceso determinado y puede ser omitida en otro. Una explicación aceptada para tal conducta es que el efecto de cada etapa de activación depende tanto de la historia previa del material carbonizado como del tipo de tratamiento que se está llevando a cabo. Así, cada etapa del proceso de activación deja impresas ciertas características sobre el poder de adsorción específico del carbón, sin embargo es poco común combinar diferentes procesos para lograr determinadas propiedades en un producto (2).

Los carbones, coques y carbones activados son llamados genéricamente carbones amorfos, esto debido a que mediante estudios de rayos X se ha demostrado que si bien tales sustancias

tienen ciertas características estructurales propias, éstas no llegan a convertirse en definitivos rasgos distintivos, tales como serían los ángulos entre caras que son exclusivos del estado cristalino.

Se ha establecido que un carbón amorfo pulverizado puede estar compuesto de cristales de dimensiones submicroscópicas llamados cristalitas. Estudios efectuados por Riley (3,4), Warren (5), Berl (6), Hoffman (7) y otros han esparcido mucha luz sobre la estructura de tales cristalitas. Aunque la interpretación de los patrones de difracción de rayos X obtenidos no está libre de ambigüedades hay acuerdo general en el hecho de que los carbones amorfos consisten en placas planas hexagonales (figura 2.1) en las que cada átomo, excepto aquellos de la orilla, tuvieron la opción de enlazarse a otros tres átomos de carbono. Los cristalitas son formados por dos ó más de estas placas amontonadas una sobre otra.

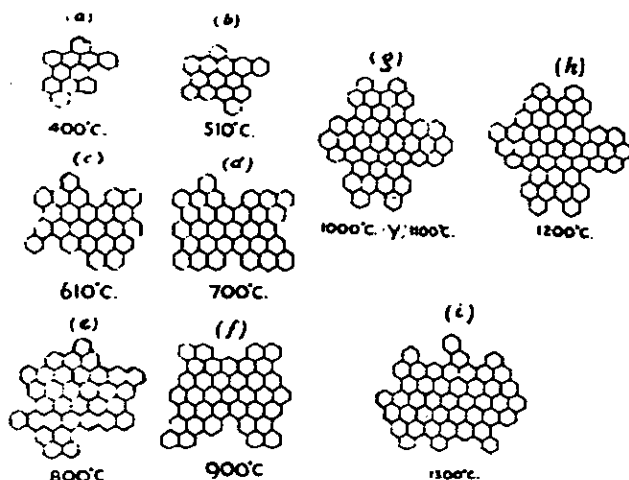
La estructura de los carbones activados ha sido repetidamente comparada con el grafito y se había llegado a considerar que era microcristalina. Sin embargo, los más recientes estudios de microscopía de transmisión electrónica para materiales carbonosos han mostrado que la analogía con el grafito es muy pobre y que la estructura del carbón activado puede ser interpretada más adecuadamente como un montón de placas aromáticas hexagonales enlazadas aleatoriamente.

En resumen, se puede decir que si bien los patrones de difracción de rayos X no proporcionan resultados que puedan considerarse como definitivos por lo menos sirven para establecer que los carbones amorfos en general tienen un arreglo estructural a manera de rejilla hexagonal en la que cada átomo de carbono, a excepción de aquellos que se encuentran en los bordes, están ligados covalentemente a otros tres átomos (también de carbono). Los cristalitas están formados por dos o más de estas placas amontonadas una sobre otra. En el grafito, las placas son más cercanas y la manera en que están apiladas, unas sobre otras, sigue un patrón definitivamente cristalino el cual es un rasgo ausente en los cristalitas del carbón activado. Las diferencias mostradas por los exámenes con rayos X han sido corroboradas mediante métodos químicos (8,9); por ejemplo los carbones y coques reaccionan con oxígeno gaseoso a temperaturas más bajas que el grafito, mientras que el grafito es oxidado mucho más rápidamente que los carbones amorfos con una mezcla de ácido crómico y ácido fosfórico a temperaturas de alrededor de 100°C. Esta diferencia en su conducta química es un claro reflejo de su diferencia estructural a nivel atómico.

Estudios de resonancia electrónica han revelado que las placas aromáticas en el carbón activado contienen estructuras con radicales libres ó electrones no apareados. Estos electrones no apareados son estabilizados por resonancia y atrapados durante el proceso de activación como resultado del rompimiento de las ligaduras en el bordes de las placa aromática creando así un átomo de carbón en la orilla. Este átomo de carbono tiene valencias no satisfechas y puede así interactuar con heteroátomos tales como oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre dando lugar a diferentes tipos de grupos funcionales superficiales. Es necesario resaltar la importancia de la presencia de elementos diferentes al carbón en un carbón activado, baste hacer mencionar que la composición elemental de un carbón activado típico, ha sido establecida como 88% de carbono, 0.5% de hidrógeno, 0.5% de nitrógeno, 1% de azufre y 6-7% de oxígeno; el resto representa cenizas inorgánicas (10).

La temperatura a la que se lleva a cabo el proceso de activación tiene una influencia significativa en la naturaleza de los complejos carbono-oxígeno que durante esta etapa se forman

en la superficie carbonosa. A bajas temperaturas de activación el complejo formado es menos estable y es eliminado con relativa facilidad como bióxido de carbono por calentamiento en vacío ó en atmósfera de nitrógeno. Por otro lado, cuando la temperatura de activación es alta el grupo funcional es más estable y solamente puede ser eliminado como bióxido de carbono mediante condiciones más drásticas.



**Figura 2.1 Estructuras de átomos de carbono en placas planas de cristalitas formados a diferentes temperaturas.**

Extensas investigaciones usando diferentes técnicas de activación tanto físicas como químicas han sido reportadas por varios laboratorios. Los carbones activados a baja temperatura desarrollan grupos superficiales ácidos los cuales tienen carácter hidrofílico y poseen un potencial Z negativo. Estos grupos ácidos superficiales han sido identificados como fenólicos, carboxílicos, lactónicos, peróxidos cíclicos y grupos carbonilo. Los grupos carboxílicos y lactónicos confieren una superficie polar al carbón y tienden a disminuir la adsorción de compuestos aromáticos. Esta adsorción de compuestos aromáticos se realizaría a través de la formación de un complejo donador-receptor de electrones. El carbón activado a altas temperaturas (de 800 a 1000°C) desarrolla compuestos oxidados con carácter básico y exhibe un potencial Z constante y positivo (10).

El tamaño del cristalito es influenciado por la temperatura de carbonización y en algunos casos por la composición y estructura de la materia prima. En carbones preparados a partir de sustancias tales como la celulosa, la dimensión C (altura del cristalito) muestra solo un pequeño cambio cuando una temperatura de 1,300° C es alcanzada, mientras que la dimensión A (diámetro de cada placa) muestra un continuo crecimiento a temperaturas mayores de 700°C (3). Este último hecho es de interés porque algunas propiedades tales como la conductividad eléctrica y la facilidad de subsecuente activación muestran un cambio a esta temperatura. Es también

posible que un núcleo factible de crecer inicie su correspondiente crecimiento en el momento en que la rejilla hexagonal incrementa gradualmente su magnitud a expensas de la sustancia original. Esta transformación es raramente completa y quedan cadenas y anillos de hidrocarburos remanentes. Estos hidrocarburos residuales no pueden ser extraídos con solventes ó eliminados por degasificación ya que se considera que están unidos, mediante enlaces químicos, a los átomos de los bordes de los cristalitos. Una hipotética estructura es mostrada en la figura 2.2. Debe notarse que el término hidrocarburo usualmente aplicado a sustancias aglutinantes, puede también abarcar compuestos que contienen otros elementos además de carbono e hidrógeno como puede ser, por ejemplo, el oxígeno. Se cree que los hidrocarburos pueden aglutinar a los cristalitos en núcleos para formar estructuras secundarias. Las diferencias en el tamaño, forma y arreglo de los cristalitos en las estructuras secundarias pueden afectar el poder de adsorción y otras propiedades del carbón (7).

El tener una idea acerca del motivo por el cual un carbón activo es diferente de un material no activado nos obliga a cuestionarnos sobre como se desarrollan las propiedades específicas que cada tipo de carbón posee.

La eliminación de materia volátil alquitranosa incrementa el área superficial y el volumen de poro en el carbón que se está activando y la eliminación de dicha materia volátil se realiza mediante dos vías:

- a) Por eliminación de átomos de carbono de las paredes del poro abierto.
- b) Por formación de poros inicialmente cerrados.

Estas dos rutas explican el incremento en la capacidad total de adsorción pero deja sin explicar el desarrollo de diversas capacidades específicas de adsorción debidas a diferentes condiciones de activación. Ante esta situación sería lógico preguntar porqué es distinta la capacidad de adsorción específica de un carbón que ha sido activado con vapor a 850°C, de la de otro carbón pero que ha sido activado con aire a 450°C.

Una comprensión más clara del fenómeno involucrado en la oxidación selectiva es dificultada por las reacciones químicas laterales que ocurren y que incluyen una interfase sólida. Las condiciones de equilibrio que gobiernan la composición final del producto son bien conocidas pero esto esperece muy poca luz para definir la ruta de la reacción. Aun así, debemos considerar que es cuestionable que el conocimiento de la ruta de reacción nos proporcione un conocimiento cabal sobre el desarrollo del poder de adsorción específico, pero la incapacidad para obtener información de este tipo aclara porque es difícil interpretar la relación existente entre las condiciones de activación y los poderes específicos de adsorción que dicha activación desarrolla.

El desarrollo de propiedades específicas en el carbón es afectado en gran medida por la presencia de sales minerales y otros elementos no carbonosos. Una tentativa para la comprensión de la influencia que los constituyentes no carbonosos ejercen sobre la activación debe distinguir los efectos producidos durante la subsecuente oxidación (11).

Se piensa que la acción de los ingredientes minerales durante la carbonización consiste en formar la estructura básica sobre la cual el carbón es depositado. Si esto es así, el carbón recién formado (durante la etapa de carbonización) llegaría a estar unido mediante enlaces covalentes a los diferentes elementos minerales (6,7,8,9,10,11,12) que hayan sido impregnados.

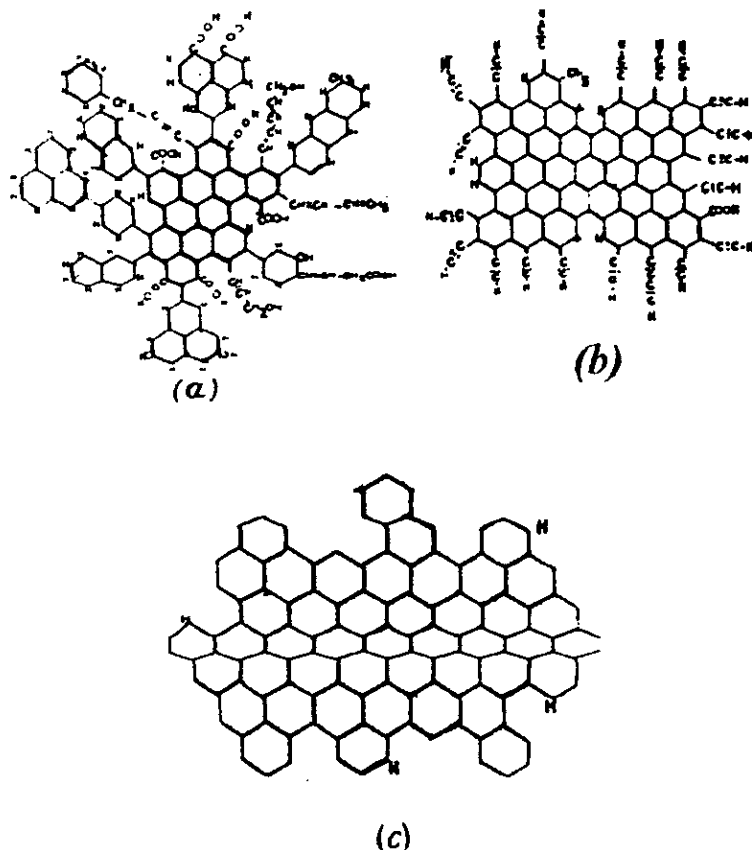


Figura 2.2 Estructuras teóricas de cristalitos.

Evidencias de la fuerza de tales enlaces son mostradas cuando alguna sustancia carbonosa es quemada sobre utensilios de acero al carbón ó sobre válvulas en motores de gasolina, tal carbón es difícil de eliminar por medios mecánicos. Como expresan McBain y Alexander (13) "Si observamos el nacimiento de los enlaces, éstos aparecen cuando el más o menos profundo cambio químico es efectuado y tienden a ser satisfechos con lo que se encuentra más cercano".

Cuando el ingrediente mineral es subsecuentemente disuelto por agua ó ácido, la superficie del carbón expuesta llega a estar libre para atacar o ser atacada por otras sustancias. La presencia de ciertas sustancias inorgánicas incrementa el rendimiento del carbón (14). Esto sugiere que tales sustancias pueden alterar el curso de la pirólisis retardando la formación de ciertos productos. Esto parece suceder cuando son utilizadas sales deshidratantes (15). El cloruro



de zinc causa que los átomos de hidrógeno y oxígeno sean eliminados de la materia prima como agua y como hidrocarburos oxigenados.

Si bien los mecanismos que han sido mencionados con anterioridad indican cuales ingredientes no carbonosos pueden mejorar el poder de adsorción en general, falta aún explicar los efectos específicos para poder tener la comprensión cabal de porqué un carbón preparado con cloruro de calcio es más efectivo para adsorber melaza mientras que el carbón preparado con cloruro de zinc es mejor para la adsorción de yodo (2). Una interpretación conveniente es que cada compuesto ejerce una influencia específica sobre la estructura molecular de la superficie que es formada (algunos ingredientes inorgánicos alteran, por ejemplo, el tamaño de los poros formados durante la activación). Debemos conservar en mente que aunque un mecanismo propuesto explique un proceso, éste no es necesariamente el que ocurre en la realidad.

Algunos ingredientes no carbonosos ejercen influencia específica durante la etapa de oxidación ya sea con vapor o con aire. Se sabe que los efectos resultantes pueden ser debidos a la influencia sobre la temperatura a la cual la activación ocurre. Por ejemplo, el carbón es oxidado a baja temperatura cuando se le agrega carbonato de potasio mientras que en el caso de que se le agregue ácido ortofosfórico el proceso se realiza a temperaturas más elevadas. La diferencia en las propiedades impartidas a un carbón activado por la adición de carbonato de potasio comparada con aquellas que imparte el ácido ortofosfórico es indicativa de esta influencia.

Otra posibilidad es que los átomos no carbonosos son adsorbidos ó retenidos sobre ciertas áreas de la superficie y así influyen en las posiciones en las cuales los átomo de carbono se aglutinan durante el proceso de oxidación. La activación involucra una oxidación en la que los átomos de carbono serían enlazados con ingredientes inorgánicos siendo esto ilustrado por el hecho de que sustancias inorgánicas normalmente solubles llegan a ser enlazadas al carbón durante la pirólisis y no pueden ser extraídas con agua hasta después de la activación.

---

**Tabla 2.1 Secuencia para la activación de antracita.**

---

- a) Activación con vapor de la antracita (malla 20x60) a temperatura de 850°C.
  - b) Mezcla del carbón residual con sulfato de sodio.
  - c) Calcinación a temperaturas entre 850 y 900°C
  - d) Lavado del carbón residual con agua y después con ácido.
  - e) Activación con vapor a 750°C.
- 

Una experiencia con antracita es de interés para establecer la conexión con la influencia de los ingredientes inorgánicos (16). Su activación con vapor produce un carbón con poder de adsorción para sustancias tales como el yodo y fenol, pero éste método fracasa si se quiere desarrollar un poder decolorante, por ejemplo, para la melaza. El procedimiento mostrado en la tabla 2.1 fue, no obstante, factible para producir un carbón con gran poder decolorante. Las condiciones durante la etapa de quemado son cuidadosamente controladas. Si la temperatura de carbonización fuera menor de 850°C, el carbón no desarrollaría poder decolorante cuando es activado posteriormente con vapor. Por otro lado, una carbonización a temperaturas de aproximadamente 910°C causaría que los componentes inorgánico se enlacen de tal manera con el carbón que no pueden ser eliminados en la etapa de lavado. El resultado es un carbón que contiene demasiada ceniza cuando es activado.

Otro mecanismo posible es sugerido por el trabajo de Beerl (6) quien establece evidencias de que algunos elementos como el potasio puede penetrar entre las placas hexagonales de los cristalitos y los extiende debido a que su presencia tiende a separarlos, haciendo factible la adsorción en superficies que de otra manera no estarían expuestas.

Hasta ahora la influencia de los ingredientes minerales ha sido señalada haciendo énfasis en la manera en que alteran el mecanismo del proceso de activación. Además de ayudar a que se lleve a cabo un arreglo estructural y espacial más efectivo en los átomos de carbón. Algunos elementos no carbonosos llegan a ser parte de la estructura molecular del carbón activado. Esto es indicado por la tenacidad con la cual algunos elementos extraños son retenidos por el carbón (17,18,19,20). Hay considerables evidencias de que el oxígeno puede estar unido por un enlace covalente a la estructura del carbón para formar óxidos superficiales estables.

Cuando el azufre es calentado con carbón ambos componentes se unen y si se pretende separarlos solo una parte de dicho azufre puede ser separado, ya sea mediante extracción con tolueno, por medio de una oxidación con bromo ó por calentamiento a 900°C en corriente de nitrógeno. De la misma manera solo puede ser eliminada una parte del azufre cuando el carbón es calentado en una corriente de hidrógeno (en este caso el azufre es eliminado como ácido sulfhídrico). Todo esto indica una que se establece una unión química entre los átomos de carbono y azufre, una unión que Wibaut (21) sugiere ser similar a la de los óxidos superficiales. Ley y Wibaut (22) establecieron evidencias de que el nitrógeno es combinado con carbón en la forma sugerida de grupos nitrilo. Miller (23) estudió un carbón comercial del cual repetidas ebulliciones con ácido no fueron suficientes para extraer cantidades apreciables del ingrediente mineral pero cuando el carbón fue quemado, las cenizas se disolvieron rápidamente y los componentes minerales fueron extraídos en su totalidad.

Una pequeña cantidad de éstos elementos extraños fuertemente retenidos mejora los enlaces que se establecen durante la adsorción. Este punto de vista está basado en el hecho de que se han reconocido capacidades catalíticas y adsorptivas en átomos no carbonosos tales como oxígeno, hierro y nitrógeno. La influencia de átomos no carbonos puede extenderse a los átomos de carbón adyacentes de la misma manera en que un grupo polar induce en un compuesto orgánico ciertas propiedades químicas en átomos lejanos.

En una determinada época el poder de adsorción de un carbón animal fue atribuido a la presencia de nitrógeno retenido (17, 24), sin embargo cuando fueron producidos algunos carbones muy activos a partir de materias primas libres de nitrógeno, la importancia de tal elemento fue desacreditada (25). Sin embargo, en algunos trabajos de investigación se ha observado que carbones provenientes de materias primas libres de nitrógeno pueden fijar dicho elemento durante el proceso de activación.

La materia prima carbonizada, antes de ser activada, contiene hidrógeno el cual se encuentra formando cadenas y anillos de hidrocarburos enlazados a los átomos de carbono que se localizan en las orillas de las placas hexagonales. Mucho de éste hidrógeno es eliminado durante la activación a temperaturas de alrededor de 950°C, pero una parte de éste hidrógeno es aun retenido después de la activación y no es liberado a menos que sean alcanzadas temperaturas mucho más altas (26). Debe notarse que la evolución de ésta última porción de hidrógeno a muy altas temperaturas es paralela con una simultánea disminución del poder de adsorción.

Así pues, al lado del oxígeno el carbón activado está invariablemente asociado al hidrógeno, el cual está presente tanto en el oxígeno del grupo funcional como combinado con átomos de carbón dispersos en los gránulos de las partículas de carbón. El hidrógeno es enlazado más fuertemente que el oxígeno y no puede ser eliminado completamente ni aún mediante vacío a temperaturas de 1,200°C, en estas condiciones solo aproximadamente el 30% del hidrógeno total abandona el carbón. Estudios de infrarrojo en algunas antracitas han mostrado que el hidrógeno está presente tanto en la forma alifáticas como la aromática. El hidrógeno aromático está enlazado covalentemente con los átomos de carbono de la periferia de la placa aromática mientras que el hidrógeno alifático puede estar presente en cadenas alifáticas y grupos alicíclicos unidos a anillos aromáticos periféricos (27).

Paralelamente a su estructura física, los carbones activados tiene una determinada estructura química. La capacidad de adsorción del carbón activo es determinada en última instancia por su estructura física (porosidad) pero está fuertemente influenciada por la forma en que está estructurada químicamente su área superficial. En los grafitos, los cuales tienen una altamente ordenada estructura cristalina, la capacidad de adsorción es determinada principalmente por la manera en que se dispersa el adsorbato en la estructura porosa, pero el amontonamiento aleatorio de las placas aromáticas que lo forman causa variaciones en la disposición de los electrones en la estructura carbonosa y tiene como resultado la existencia de electrones no apareados y valencias no satisfechas, las cuales tienen influencia indiscutible en la conducta adsorptiva.

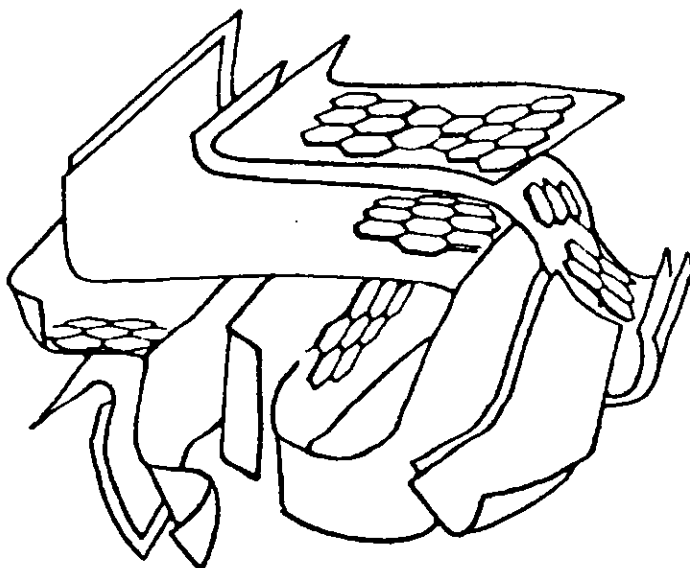
Los carbones activados se caracterizan también por una alta capacidad de adsorción, la cual varía de 0.6 a 0.8 centímetros cúbicos/g y, como sabemos, ocurre principalmente en los microporos. El correspondiente proceso de adsorción es descrito cuantitativamente por Dubinin's en la teoría de "los microporos llenos" (28).

Dependiendo de su preparación, los carbones activados (28) contienen también grandes poros, conocidos como mesoporos y macroporos. De acuerdo a la clasificación propuesta por Dubinin's (y que ha sido adoptada por la "International Union of Pure and Applied Chemistry") la definición de los diferentes tipos de poros está basada en el parámetro  $w$  (amplitud) el cual representa la distancia entre las paredes de un poro que tiene forma de rendija ó el radio de un poro que tenga forma cilíndrica. Así pues, existe una distinción cuantitativa entre los microporos (para los cuales su amplitud  $w$  no excede 2nm), los macroporos (para los cuales la dimensión  $w$  es de más de 50nm) y los mesoporos con tamaño intermedio ( de 2.0 a 50 nm).

La clasificación ya mencionada no es enteramente arbitraria y toma en cuenta diferencias explícitas en la conducta de las moléculas adsorbidas. En el caso de la adsorción se sabe que para poros con un ancho de 1.5 a 2.0 nm, el adsorbato condensa en un forma muy similar al estado líquido incluyendo la formación de un menisco. Cuando se estudió el proceso de desorción se detectó la existencia de una curva de histéresis. La explicación a la existencia de dicha curva de histéresis implica que la distribución del adsorbato en los mesoporos se realiza en fase sólida. Esta histéresis se detiene a una presión relativa ( $P/P_0$ ) de aproximadamente 0.4. Además, en el caso de los microporos la adsorción debería ser -en principio- reversible, pero una histéresis a baja presión ha sido observada en ciertos carbones activados. Everet y colaboradores (29) y más recientemente Linares-Solano et al. (29) han mostrado que la accesibilidad del sistema

microporoso podría incrementarse a bajas presiones, después de un repetido ciclo de adsorción-desorción.

El límite entre mesoporos y macroporos (de 50 nm) es más artificial y corresponde al límite práctico del método para la determinación del tamaño de poro basado en el análisis de las curvas de histéresis.



**Figura 2.3** Representación esquemática de la microestructura de un carbón activado.

Recientemente se ha postulado una estructura para carbones activos típicos; dicha estructura es mostrada en la figura 2.3 y está de acuerdo con las observaciones directas producto de estudios de microscopía de transmisión electrónica (TEM). Esta representación esquemática resulta ser el caso límite del modelo propuesto por Oberlin et al. (30) quienes investigaron materiales carbonosos típicos pero no activados. Tal como es sugerido por los experimentos de adsorción con moléculas planas y no planas se puede asumir que los microporos son en su mayoría espacios en forma de abertura que se encuentran entre placas aromáticas.

La forma en que se determinan ciertos valores características de diferentes carbones activados (como es el área específica y la capacidad de adsorción) dará lugar a un estudio más extenso en el capítulo IV.

## CONCLUSIONES.

Podemos decir que el parámetro que finalmente hace la diferencia entre un carbón activado y otro que no es activado, es su microestructura porosa. Mientras que los materiales no

activados tienen estructuras constituidas por átomos de carbono que pueden ser consideradas como no características, el caso de los carbones activados es diferente puesto que en ellos existen estructuras llamadas cristalitos y que pueden considerarse como un cierto rasgo distintivo aunque no definitivo. Estos cristalitos son estructuras que están formadas de agrupaciones de una ó más placas planas aromáticas que a su vez se encuentran constituidas por átomos de carbono. Tales cristalitos poseen en gran medida átomos de carbono que al encontrarse en las orillas de las placas planas aromáticas están unidos únicamente a otros tres átomos teniendo así una valencia insatisfecha. Dichas estructuras son en gran parte responsables de la actividad superficial de los carbones activados.

Una vez establecido lo anterior resulta conveniente resumir brevemente la manera en que es posible describir la creación de la estructura porosa en los carbones partiendo de la existencia de lo que definimos como cristalitos. Podemos describir la formación de la correspondiente estructura porosa si consideramos que los carbones activados son preparados de manera casi exclusiva mediante la pirólisis de compuestos orgánicos a temperaturas menores de 1,000°C y que durante el proceso de pirólisis parte de los elementos no carbonosos tales como el oxígeno, hidrógeno y nitrógeno son eliminados como productos en estado gaseoso. De ésta manera, los átomos de carbón elemental que quedan como residuos se encuentran agrupados en placas planas aromáticas amontonadas de manera aleatoria. El arreglo de estas placas aromáticas es irregular y por lo tanto deja intersticios libres entre las capas, los cuales pueden estar llenos por materia alquitranosa, por productos de la descomposición térmica ó simplemente pueden estar bloqueados parcialmente por átomos de carbono que no estén formando parte de las placas planas hexagonales. Estos intersticios dan lugar a la formación de una rudimentaria estructura porosa la cual deberá ser desarrollada y mejorada adicionalmente durante el proceso de activación. Esta última es la etapa en la cual los espacios entre las placas aromáticas son aumentados por eliminación de diversos componentes carbonosos. También se mencionó el hecho de que diversos estudios de resonancia electrónica han demostrado en los carbones activados existen estructuras con radicales libres ó electrones no apareados, de tal manera que los átomos de carbono que presentan éstas estructuras pueden interactuar con átomos de oxígeno, hidrógeno, nitrógeno ó azufre, creando así diferentes grupos funcionales superficiales mismos que determinan en parte la afinidad que muestran estos productos activados para adsorber diferentes tipos de compuestos. Esto último se puede resumir diciendo que si bien es la estructura porosa la que en última instancia determina la actividad superficial de un carbón activado, es necesario tomar en cuenta la estructura química de la superficie debido a que ésta influye también tanto en la selectividad como en la capacidad de adsorción. Lo anteriormente mencionado explica, por lo menos en parte, la manera en que los diferentes componentes inorgánicos utilizados para activar a una materia prima carbonosa pueden influir en la creación de la estructura porosa y como su presencia direcciona la preferencia en la adsorción de determinados componentes.

## REFERENCIAS.

- (1) Bansal, Roop Chand. Active Carbon. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data. Introduction pag. VIII (1988).
- (2) Hassler, J.W., and Mc minn, N.E., Ind. Eng. Chem., 37:645 (1945).

- (3) Blayden, H.E., Riley, H.L., and Taylor, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 62:180 (1949). Riley, H.L., *Quarterly Review Chemical Society*, 1:59 (1947)
- (4) Riley, H.L., *Trans. Faraday Soc.*, 34:1011 (1938). Baltour, A.E., Blayden, H.E., Carter, A.H., and Riley, H.L., *J. Soc. Chem. Ind.*, 57:1T (1938)
- (5) Biscoe, J., and Warren, B.E., *J. Applied physics*, 13:364 (1942)
- (6) Berl, E., *Trans. Faraday Soc.* 34:1040 (1938).
- (7) Hofmann, U., *Wien. Chem. Ztg.*, 46:97 (1943).
- (8) Bhatnagar, S.S., Kapur, P.I., and luthra, R.K., *Kolloid z.*, 80:265 (1937).
- (9) Thiele, H., *Elec. Rev. (Japan)*, 19:419,493,690,726,824 (1931).
- (10) Bansal, Roop Chand. *Active Carbon. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data. Intr. Pag. X (1988).*
- (11) Mckee, R.H., and Horton, P.M., *Chem. and Met. Eng.*, 32:13 (1925)
- (12) British Patent 133,759.
- (13) Mc Bain, J.W., and Alexander, J., in *colloid chemistry*, vol.3 (Edited by J. Alexander), Chemical Catalog Company, New. York 1931,p.14 .
- (14) Balyden, H.E., Gibson, J. Riley, H.L., and Taylor, A., *Fuel in Science and Practice* 19:24 (1940).
- (15) Herbst., H., *Kolloid-Beihefte*; 42:184 (1935).
- (16) Hassler, J.W., *proceedings of the Anthracite Conference, Pennsylvania State University*, oct. 18, 1956.
- (17) Bancroft; W.D., *J.Phys. Chem.*, 24:127,201,242 (1920).
- (18) Day, Jesse E., *Ind. Eng. Chem.* 28:234 (1934).
- (19) Emmett, P.H., *Chem. Revs.* 43:69 (1948).
- (20) Oswald, M., *Chemie et Industrie, Special No. 251-66 (March 1931).*
- (21) Witbaut, J.P., *Z., Anorg. allgen. Chem.*, 211:398 (1933); *proc. Acad. Sci. Amsterdam*, 24:92 (1921).
- (22) Ley, P.H, Van der, and Witbaut, J.P. *Rev. trav. Chem.*, 51:1143 (1932).
- (23) Miller, E.J., *Mich. Agr. Exp. Sta. Techn. Bull.* 73 (1925).
- (24) Zerban, F.W., and Freeland, E.C., *Ind. Eng. Chem.*, 10:812 (1918).
- (25) Honig, P., *Kolloid Chem. Beihefte*, 22:345 (1926).
- (26) Lowry, H.H., *J. Phys. Chem.* 33:1332 (1929); 34:63 (1930).
- (27) Bansal, Roop. Chand. *Active Carbon. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data. intr. pag. XI (1988).*
- (28) Bansal, Roop. Chand. *Active Carbon. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data. Capitulo 3 pag. 121 (1988).*
- (29) Bansal, Roop. Chand. *Active Carbon. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data. Capitulo 3 pag. 119 (1988).*
- (30) Bansal, Roop. Chand. *Active Carbon. Library of Congress Cataloging-in-Publication Data. Capitulo 3 pag. 120 (1988).*

### CAPITULO III. MANUFACTURA DEL CARBÓN ACTIVADO.

#### RESUMEN.

En este capítulo se tiene como objetivo establecer las rutas industriales más comunes para la obtención del carbón activado. Es bien sabido que existen dos rutas generales para obtener carbón activado, la primera de éstas es conocida como método físico y la segunda es llamada método químico. Cada uno de dichos métodos se caracteriza por utilizar diferentes principios para lograr la oxidación selectiva la cual es, en última instancia, la etapa más relevante en el proceso de activación. Cuando se utiliza un método químico, la carbonización de la materia prima y la activación se desarrollan en un solo paso, mientras que con los métodos físicos la carbonización y la activación se efectúan en dos etapas subsecuentes.

Es de primordial importancia tener presente que la elección de un determinado método de producción de carbón activado debe estar estrechamente ligado a la elección de la materia prima y a su vez estos dos factores son función prácticamente exclusiva de los usos y aplicaciones que tiene destinado el carbón a producir.

Es nuestra intención dar a conocer los lineamientos generales para poder conocer la ruta más conveniente en el caso de que se quiera preparar un carbón activado para una aplicación específica, adicionalmente se proporcionan algunos métodos que son de interés debido a que son comercialmente utilizados.

### CAPITULO III. MANUFACTURA DEL CARBÓN ACTIVADO.

#### a) Aspectos generales.

Al discutir sobre la manufactura del carbón activado es importante conservar en mente que éste término comprende a toda una familia de sustancias, que ninguno de los miembros de dicha familia está caracterizada por una fórmula estructural definida y que no pueden ser identificados separadamente si se utiliza únicamente al análisis químico como medio de identificación. La manera más común de diferenciar a cada producto que forma parte de ésta familia de sustancias es a través de sus propiedades catalíticas y adsorptivas. Como es bien conocido, los carbones activados provenientes de diferentes materias primas ó que fueron preparados mediante distintos procesos de activación se caracterizan por tener diferentes propiedades adsorptivas y catalíticas; no se conoce por completo el significado de esta diversidad en sus propiedades, pero de manera tentativamente podemos considerar que tipifican a diferentes variedades de carbón activado. Una manera de explicar la existencia de diferentes propiedades tanto catalíticas como adsorptivas en carbones producidos por medio de distintos métodos de manufactura, es suponer la existencia de diversas variedades de carbón activado, no obstante, ésta aseveración no es necesariamente verdadera. Se podría considerar que esta situación es análoga a la formación de los colores, en la cual unos pocos colores primarios pueden ser combinados para producir toda una gama de diferentes colores. De manera similar, las variaciones detectadas en las características propias de diferentes carbones activos podrían ser debidas a las combinaciones de algunas pocas propiedades básicas de adsorción.

El carbón activado puede ser obtenido fundamentalmente por dos rutas: la química y la física. En la primera, la carbonización y activación se efectúan en una sola etapa, en la segunda se pueden distinguir dos etapas, la primera de ellas es la carbonización de la materia prima y la segunda es la etapa de activación. Mediante ambas rutas se tiene la intención de crear una extensa área superficial que necesariamente se reflejará en una apreciable capacidad de adsorción. Sin embargo, es justo mencionar que la producción de carbón activo tiene un mayor alcance que la creación exclusiva de aquellas extensas áreas específicas que se reflejen en las propiedades adsorptivas correspondientes. La razón de la mayor complejidad en la manufactura de carbón activo consiste esencialmente en que las propiedades de adsorción que deben ser creadas tendrán como finalidad ser útiles en una aplicación determinada; solo basándose en un conocimiento profundo de los procesos de producción es factible elegir de la manera más adecuada una materia prima y un proceso de activación que permitan obtener un producto con las características específicamente deseadas.

Una utilidad más directa del conocimiento de los procesos de producción está asociado con el cada vez mayor número de aplicaciones que requieren regeneración in-situ.

Muchos datos publicados sobre la manufactura del carbón activado están disponibles (1,2,3,4,5) y varias rutas específicas están descritas en otras tantas patentes (6,7). Sin embargo, la mayoría de los métodos patentados son solo permutaciones de un proceso básico de manufactura. Este proceso que corresponde a la ruta física, consiste en la carbonización de la materia prima



bajo condiciones apropiadas y posteriormente el carbón resultante es sujeto a una oxidación en atmósfera controlada.

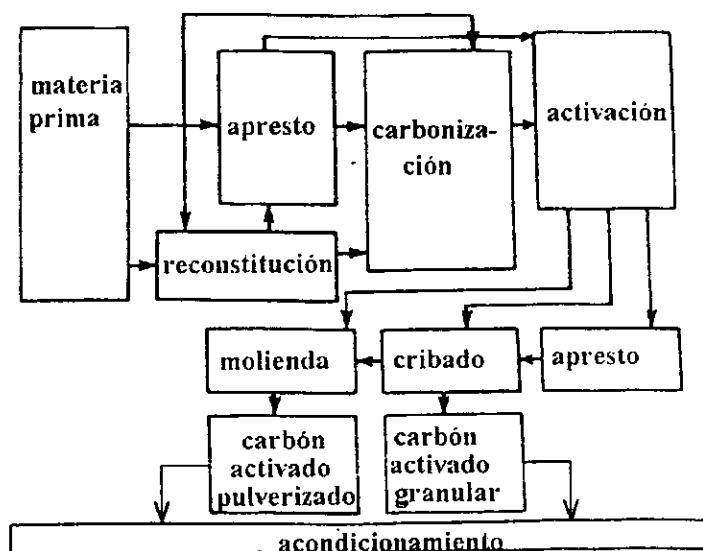
Las condiciones específicas bajo las cuales la carbonización y activación son conducidas pueden tener mucha influencia sobre el tipo de capacidad adsorptiva que es formada. Este aspecto es importante ya que dependiendo de las condiciones de carbonización y activación es posible producir carbones activos con características necesarias para ciertas aplicaciones pero que no son útiles en otras. Existen, por ejemplo, carbones activos preparados especialmente para ser utilizados en la refinación del azúcar, mientras que otros carbones, producidos mediante diferentes condiciones de manufactura son efectivos únicamente para la adsorción de yodo ó fenol. Algunos materiales tienen características intrínsecas que los hacen más convenientes para ciertas aplicaciones, por ejemplo, la cáscara de coco encoge durante la carbonización dando lugar a un carbón factible de ser utilizado para adsorber gases y vapores, mientras que los huesos animales son rápidamente convertidos en carbón útil para refinar azúcar. No obstante, es importante tener presente que ciertas características inherentes pueden ser modificadas en cierta medida empleando un procesamiento adecuado.

Como ya se ha mencionado, la ruta física de producción del carbón activado involucra dos etapas principales: la carbonización de la materia prima carbonosa (generalmente a temperaturas cercanas a los 800°C y en ausencia de oxígeno) y la activación posterior del producto carbonizado. De esta manera, prácticamente todas las materias primas orgánicas pueden ser convertidos en carbón activado, si bien las propiedades del producto final serán diferentes dependiendo de diversos factores, los cuales incluyen la naturaleza de la materia prima usada, la naturaleza del agente activante y las condiciones del proceso de activación. Durante la carbonización la mayoría de los elementos no carbonosos tales como oxígeno e hidrógeno son eliminados como gases producidos por la descomposición pirolítica del material inicial. Los grupos de átomos de carbono residuales se ordenan por sí mismos en sistemas formados por placas de anillos aromáticos condensados con un cierto grado de estructura planar. El acomodo de éstas capas aromáticas es irregular y por ello dejan intersticios libres los cuales pueden llegar a ser ocupados con materia proveniente de los productos de descomposición o pueden ser bloqueados parcialmente por aquellos átomos de carbono que no se encuentran formando parte de las placas aromáticas. Estos intersticios darán lugar posteriormente a la formación de la estructura porosa. Esta característica es la que hace del carbón activado un excelente adsorbente (8).

Como sabemos, la simple carbonización de la materia prima no produce un carbón que tenga alta capacidad de adsorción (debido a su poco desarrollada estructura porosa y a su pequeña área específica). Esta estructura porosa es mejorada durante el proceso de activación en el cual el material carbonizado desarrolla el mayor número posible de poros de diversas formas y tamaños, distribuidos aleatoriamente.

La figura 3.1 representa el diagrama de flujo más general para la manufactura del carbón activado a partir de la materia prima. En la figura, la selección por tamaño implica rompimiento de la materia prima en terrones ó gránulos del tamaño adecuado, los cuales pueden ser manipulados más efectivamente en las subsecuentes operaciones. La reconstitución involucra pulverización de la materia prima y la posterior aglomeración por extruido, ladrillado ó tableteado. En la etapa de carbonización la materia prima es calentada durante un tiempo programado con la finalidad de eliminar compuestos volátiles y dar lugar a la formación de una

masa fija de carbón, el cual posee una rudimentaria estructura porosa. Esta estructura porosa será desarrollada durante la activación (9).



**Figura 3.1 Diagrama de flujo de un proceso de manufactura de carbón activado.**

El proceso de activación se puede definir como una reacción de oxidación a elevadas temperaturas, en la cual el agente oxidante es usualmente vapor de agua ó dióxido de carbono; solo en contadas ocasiones se utiliza aire como agente activante.

Las etapas de activación y carbonización son algunas veces llevadas a cabo simultáneamente utilizando agentes químicos activantes, tales como son el ácido fosfórico, el cloruro de zinc y el ácido sulfúrico. Estos agentes activantes actúan como deshidratantes y como oxidantes de tal manera que la carbonización y la activación toman lugar de manera simultánea.

La misma figura 3.1 es además, la ruta más directa y económica para la obtención de carbón activado. Es evidente que, en primera instancia, el tipo de carbón producido es función del tipo de materia prima carbonosa utilizada, sin embargo, la naturaleza del producto puede ser modificada por reconstitución de la materia prima carbonosa ó por carbonización parcial y posterior reconstitución; incluso se puede utilizar la compresión durante la carbonización ó inmediatamente después de la activación, esto último en el caso específico de que el cloruro de zinc sea el agente activante (10). La velocidad de calentamiento durante la carbonización, la temperatura final y la duración del periodo de activación son algunos de los otros factores que pueden cambiar el volumen de poro, el área superficial y también el diámetro medio de poro del producto final.

## b) Materias primas.

Algún material barato con alto contenido potencial de carbón y bajo contenido de inorgánicos puede ser usado como materia prima para la producción de carbón activado. En los primeros procesos de producción se tuvo preferencia por materiales tales como la madera, la turba y los deshechos de origen vegetal tales como semillas de frutas, cáscaras de nuez y aserrín. Los carbones así obtenidos pueden ser activados fácilmente y producir carbones activados de alta calidad. La tendencia actual es incrementar el uso de varios carbones naturales los cuales son baratos y están fácilmente disponibles. También se considera de interés la utilización de diferentes deshechos tales como el lignito y deshechos del procesamiento del petróleo e industrias de aceites lubricantes. Los siguientes criterios deben ser considerados cuando se eligen materias primas carbonosas:

- 1.- Potencial para la obtención de carbón activo de alta calidad.
- 2.-Mínima presencia de inorgánicos.
- 3.-Volumen y costo de la materia prima.
- 4.-Tiempo durante el cual el material puede ser almacenado sin deteriorarse.
- 5.-Facilidad de manipulación.

En el caso de materia prima de origen vegetal ó fósil, la cantidad de ceniza no deberá exceder el 3% y en el caso de carbón mineral y carbón de madera será preferiblemente del 2%. En el caso de la turba el porcentaje de cenizas deberá estar entre el 1 y 2%. En la práctica han sido usado cinco tipos diferentes de materiales para la producción de carbón activo a escala industrial. Las materias primas en orden de importancia y en términos de su capacidad de producción de carbón activado (11) están reportadas en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1 Materias primas usadas en la producción de carbón activo a escala industrial.**

Madera	130,000 ton/año
Carbón mineral	100,000 ton/año
Lignito	50,000 ton/año
Cáscara de coco	35,000 ton/año
Turba	35,000 ton/año
Otros	10,000 ton/año

Si se utiliza madera como materia prima, el pino representa el mayor porcentaje en la producción de carbón activo, con aproximadamente 70,000 ton/año en E.U.A (1988) mientras que los otros tipos de madera contribuyen con aproximadamente 60,000 toneladas al año. Aproximadamente 50,000 toneladas en forma de aserrín se obtienen tanto de madera suave como de madera dura. Más del 90% de los carbones minerales usados en la producción de carbón activado son de la variedad bituminosa y subbituminosa (12).

Las propiedades de algunas materia primas y el uso más general del carbón activado obtenido son mostradas en la tabla 3.2. Las propiedades requeridas en un carbón activado y por lo

tanto de la materia prima varían según las nuevas aplicaciones. Una baja cantidad de inorgánicos es esencial para conservar un bajo contenido de cenizas en el producto final, debido a que el porcentaje total de cenizas se incrementa muchas veces después de la activación. En resumen, una alta densidad y suficiente contenido de volátiles en la materia prima son características consideradas como de gran importancia.

Una alta densidad contribuye al mejoramiento de la resistencia estructural del carbón, de tal manera que pueda retardar al desmoronamiento excesivo producido durante su uso. El contenido de volátiles junto con la densidad son algunas de las características que determinan el uso más adecuado de un carbón activo y en ocasiones los diferentes métodos de obtención son utilizados para modificar de manera específica estas características.

Los materiales con baja densidad como la madera y el lignito, los cuales tienen un alto contenido de volátiles producen carbones activos con gran volumen de poro pero baja densidad. Estos carbones son usados generalmente en algunas aplicaciones en fase líquida y no son adecuados para ser usados en adsorción de vapores. Sin embargo la calidad de éstos carbones puede ser mejorada durante el procesamiento utilizando una ruta que produzca menos pérdidas durante la carbonización y por incremento en la densidad del carbón a través de la reconstitución ó compresión durante la carbonización. La cáscara de coco, semillas de frutas y cáscaras de nuez, son materiales que tienen mayor densidad que la madera y cuentan además con un alto contenido de volátiles lo cual produce carbón granular con alta resistencia estructural y altos volúmenes de microporo que son adecuados tanto para el uso en fase vapor como en fase líquida (13).

El lignito así como la madera también pueden producir carbones duros pero con pequeño volumen de microporo. Los carbones provenientes de éstos materiales son generalmente preferibles para el tratamiento de aguas residuales. Los carbones suaves también son también útiles en el tratamiento de aguas pero deben ser reconstituidos antes de la activación.

Aquellos carbones activos obtenidos a partir de carbón mineral suave tienen densidad y dureza intermedia entre el carbón obtenido de cáscara de coco y lignito, es por ello que pueden ser utilizados tanto en aplicaciones para fase líquida como para fase vapor.

Los carbones activos producidos a partir de coque de petróleo son similares a aquellos obtenidos de carbones minerales suaves, mientras que los producidos a partir de carbones minerales duros y semiduros son parecidos a los carbones obtenidos de cáscara de coco.

### **c) Carbonización**

La carbonización involucra descomposición térmica de los materiales carbonosos, eliminando especies no carbonosas y produciendo una masa fija de carbón con una rudimentaria estructura de poro. El proceso es efectuado usualmente en hornos rotatorios o en hornos de múltiple fogón a temperaturas de alrededor de 800°C, en una corriente continua de gas inerte. El carbón producido de ésta manera es algunas veces calcinado adicionalmente a 1,000°C en ausencia de aire. Los parámetros más importantes que determinan la calidad y el rendimiento del producto carbonizado son la velocidad de calentamiento, la temperatura final alcanzada, el tiempo en que es mantenida dicha temperatura final así como la naturaleza y el estado físico de la materia prima.

Una baja velocidad de calentamiento durante la pirólisis provoca una lenta volatilización y por consiguiente un más alto rendimiento del carbón (14). Este mayor rendimiento es debido a que se incrementa el proceso de deshidratación y se logra una mejor estabilización de los componentes poliméricos formados durante la pirólisis.

**Tabla 3.2. Propiedades de materias primas usadas en la manufactura de carbón activado.**

Materia prima.	(%) Carbón	(%) Volátiles.	Densidad (kg./litro)	(%) Cenizas	Textura.	Aplicaciones.
Madera suave	40-45	55-60	0.4-0.5	0.3-1.1	Suave. Gran volumen de fase acuosa. poro.	Adsorción de fase acuosa.
Madera dura	40-42	55-60	0.55-0.80	0.3-1.2	Suave. Gran volumen de fase acuosa. poro.	Adsorción de fase acuosa.
Lignina	35-40	58-60	0.3-0.4	-----	Suave. Gran volumen de fase acuosa. poro.	Adsorción de fase acuosa.
Cáscara de nuez	40-45	55-60	1.4	0.5-0.6	Duro. Gran volumen de fase vapor microporo	Adsorción de fase vapor
Lignito	55-60	25-40	1.00-1.35	5-6	Duro. Pequeño volumen de poro.	Tratamiento de aguas.
Carbón suave	65-80	20-30	1.25-1.50	2-12	Dureza media Volumen medio de microporo.	Adsorción de fase líquida y vapor.
Coque de petróleo	70-85	15-20	1.35	0.5-0.7	Dureza media Volumen medio de poro.	Tratamiento de aguas.
Carbón semiduro	70-75	10-15	1.45	5-15	Duro. Gran volumen de poro.	Adsorción de gas-vapor.
Carbón duro	85-95	5-10	1.5-1.8	2-15	Duro. Gran volumen de poro	Adsorción de gas-vapor.

Es conveniente recordar que se ha establecido que la microporosidad del carbón activado es independiente de la composición precursora de la materia prima y de la velocidad de calentamiento durante la pirólisis. La microestructura carbonosa se forma a los 500°C, si bien, algunos de los poros son bloqueados por los productos de la pirólisis y pueden estar disponibles únicamente cuando un tratamiento a alta temperatura es dado (14). Estos factores también tienen una marcada influencia sobre la activación y la calidad del producto final (15). Cuando los

carbones fueron preparados a temperaturas menores que la temperatura de activación, éstos sufrieron una descomposición pirolítica adicional durante la activación, dicha descomposición pirolítica tiene como resultando una pérdida de peso durante ésta etapa lo que implica un menor rendimiento. Se ha logrado establecer que esta pérdida de peso es independiente de la naturaleza del gas activante. La reactividad oxidativa del gas activante depende fuertemente de varios parámetros de proceso, entre ellos están la velocidad de calentamiento a temperaturas menores de 500°C, la duración de la exposición a temperaturas cercanas a los 900°C durante la pirólisis y por último de la naturaleza de la atmósfera oxidante. Los carbones obtenidos a partir de materias primas carbonizadas a bajas temperaturas gasifican a una velocidad mucho mayor en las etapas iniciales del proceso de activación. Cuando la pérdida de peso alcanzada durante la etapa de activación está por encima del 20-30%, los carbones obtenidos a baja temperatura gasifican casi a la misma velocidad que los obtenidos a altas temperaturas. No obstante, dentro del mismo rango de gasificación los carbones preparados a bajas velocidades de calentamiento gasifican a las velocidades límite inferiores.

En el caso de la carbonización de la madera (16), este material logra estar esencialmente libre de humedad a temperaturas mayores de 170°C. La degradación parcial del material inicia aproximadamente a ésta temperatura con la evolución de dióxido y monóxido de carbono entre otros compuestos. Cuando la temperatura alcanza los 270-280°C la descomposición exotérmica toma lugar y libera una considerable cantidad de alquitrán, metanol y otras sustancias. La carbonización es casi completa entre los 400 y 600°C. El contenido de carbón del producto durante este proceso alcanza a ser del 80%. En éste momento, la carbonización es generalmente llevada a cabo a una velocidad suficientemente alta para minimizar el contacto entre el producto carbonizado y los productos volatilizados. La velocidad de la pirólisis es influenciada significativamente por el contenido de humedad y por la temperatura de carbonización.

La carbonización involucra dos etapas importantes que determinan fuertemente las propiedades del producto final. La primera etapa es el periodo de "ablandamiento", durante el cual el control de temperatura tiene una importante relación con el tipo carbón obtenido. Después del periodo de "ablandamiento" el carbón empieza a endurecerse y a encoger. Este encogimiento del carbón también juega un importante papel en el desarrollo de la porosidad. En el caso de que se active carbón suave, el incremento en la temperatura durante la etapa de ablandamiento debe ser muy lento para que los gases puedan escapar a través de los poros sin derrumbe ó deformación de los gránulos. Cuando se trata de la madera, lignito, coco y coque de petróleo, la etapa de ablandamiento no debe producir problemas en particular, pero una baja velocidad de calentamiento puede dar como resultado carbones más duros y más densos. Para materiales con baja densidad intrínseca (tales como la madera) la compresión debe ser aplicada durante la etapa de ablandamiento (10) para obtener un carbón activado con volumen de microporo comparable al obtenido de carbón de coco (tabla 3.3). No obstante una baja velocidad de calentamiento puede promover encogimiento el cual reduce el volumen de poro. Tratándose de carbón de madera una velocidad de calentamiento constante y baja propicia un volumen de poro suficiente, el cual puede ser desarrollado durante la etapa de activación. El problema es, sin duda, más agudo en el caso de carbones duros y semiduros en donde el encogimiento puede reducir enormemente el volumen de poro. En tales situaciones es ventajosa una comunicación natural de la etapa de lenta

carbonización con la activación de manera inmediata para alargar los poros antes que el encogimiento ocurra (17).

**Tabla 3.3 Propiedades físicas y adsorbentes de carbones provenientes de madera antes y después de la compresión y la extrusión.**

Materia prima	Densidad aparente (kg./lt.)	Vol. total de poro (ml/g)	Capacidad de adsorción (%CCl <sub>4</sub> )
Madera	0.27	1.13	36.5
Madera comprimida	0.47	0.81	81
Madera extruída	0.48	0.77	88
Cáscara de coco	0.48	0.75	72

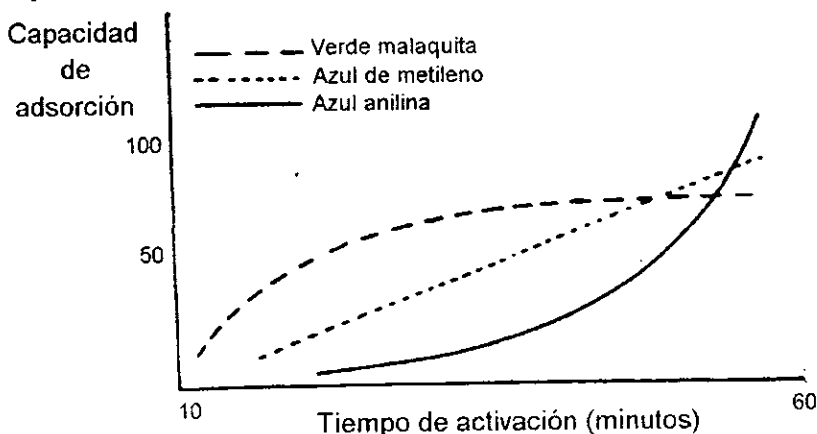
La efectividad de la carbonización es mejorada cuando la materia prima carbonosa es impregnada con una solución de cloruro metálico (1,6,7,18,19,20,21). Los cloruros de calcio y magnesio fueron los primeros en ser utilizados. El cloruro de zinc ha sido empleado en Europa y Japón. En éste proceso una parte de la materia prima carbonosa es mezclada con 1 ó 4 partes de cloruro de zinc en solución. Después de seca, la mezcla es carbonizada a temperaturas de 600 a 700°C (aunque también han sido reportadas temperaturas entre 400 y 900°C). El carbón final después de lavado con agua y ácido tiene capacidad de adsorción aceptable para algunas aplicaciones. La sal de zinc es recuperada por extracción para ser reutilizada posteriormente.

Una menor capacidad de adsorción ha sido observada cuando el carbón previamente lavado ha sido secado. Se ha reportado que muchos de éstos efectos adversos se evitarían si la activación es conducida en dos etapas, la primera a 250°C y la segunda a 400°C.

#### d) Activación

El objetivo del proceso de activación es el de incrementar el volumen y ampliar el diámetro de los poros creados en el proceso de carbonización y además propiciar la aparición de nuevos poros. La estructura de los poros y su distribución de tamaño están predeterminados extensamente por la naturaleza de la materia prima y por la historia de su carbonización. Como ya se mencionó al principio que la activación elimina el carbón que no está formando parte de las placas aromáticas, haciendo que estas queden expuestas y dirigiendo también el desarrollo de la estructura microporosa. En la etapa de activación el efecto más significativo es el ensanchamiento de los poros existentes y la formación de poros de gran tamaño, éstos últimos como resultado del quemado completo de los muros entre poros adyacentes. Tal fenómeno se refleja en una transición de la mesoporosidad a la macroporosidad, mientras el volumen de los microporos decrece. Por lo tanto la magnitud de la pérdida del material carbonizado (grado de quemado) es una medida del grado de activación. De acuerdo con Dubinin y Zaverina (22), un carbón activo microporoso es producido cuando el grado de quemado es menor del 50% y un carbón activado macroporoso es producido cuando la extensión del quemado es mayor del 75%. Cuando el grado de quemado está entre el 50 y 75% el producto tiene una estructura porosa mixta y contiene todo tipo de poros (23).

Aunque el mecanismo exacto del proceso de activación no es completamente conocido, puede visualizarse como una interacción entre el agente activante y los átomos de carbón que forman la estructura de los productos carbonizados intermedios. Estos átomos de carbono difieren unos de otros en su reactividad dependiendo de su arreglo espacial. Los átomos de carbono localizados en los bordes y en la periferia de las capas aromáticas ó aquellos localizados en posiciones defectuosas, dislocadas o discontinuas están asociados con electrones desapareados ó con valencias no satisfechas y tienen un alto potencial energético. Consecuentemente, éstos átomos de carbono son más reactivos y tienden a formar compuestos superficiales por oxidación. Dichos compuestos superficiales de oxidación se descomponen eliminando el carbón oxidado de la superficie como óxidos gaseosos dejando en su lugar nuevos átomos de carbón no saturados para promover la reacción con el agente activante.



**Figura 3.2 Velocidad de desarrollo de ciertas capacidades de adsorción específicas durante la activación de aserrín tratado químicamente usando vapor de agua como agente activante.**

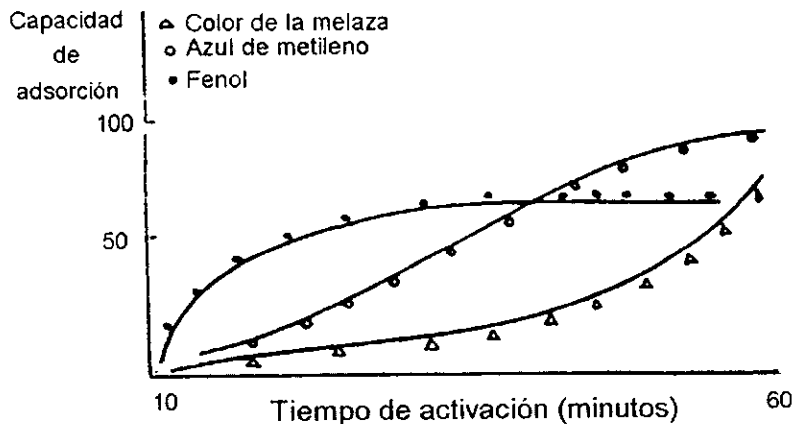
Cuando las condiciones adecuadas para la activación son proporcionadas, la acción oxidativa de los agentes activantes no consiste en la eliminación indiscriminada de capas de átomos de carbono superficiales, por el contrario lo que se efectúa es una oxidación selectiva de la superficie carbonosa de tal manera que se incrementa el área superficial desarrollando una gran porosidad y dejando átomos remanentes en configuraciones que tienen afinidades específicas respecto a un cierto adsorbato. No todos los poderes de adsorción son desarrollados simultáneamente. Algunos se desarrollan durante el periodo inicial y cesan prácticamente de manera inmediata al proseguir la activación, mientras que otras muestran una velocidad casi constante a través de todo el periodo de activación (figuras 3.2 y 3.3).

Los procedimientos exactos para la activación son secretos guardados por los fabricantes pero sabemos que los métodos usados consisten esencialmente en lo que se conoce como activación física y activación química. También son conocidas las etapas y condiciones de procesamiento más generales asociadas con cada método. En el caso de una activación física ésta



se realiza comúnmente por oxidación con vapor de agua ó dióxido de carbono en un rango de temperaturas entre 850 y 1,100°C. En la ruta química la carbonización y activación se llevan a cabo en una sola etapa, por descomposición térmica de la materia prima carbonosa que ha sido impregnada con ciertos agentes químicos (24).

Los carbones activados se denominan comúnmente de acuerdo al proceso de activación que les dio origen, de tal manera que los carbones obtenidos por activación química son llamados carbones químicos, mientras que los obtenidos por activación física son también llamados carbones físicos.



**Figura 3.3** Velocidad de desarrollo de algunas capacidades adsorptivas específicas durante la activación mediante vapor de agua de un carbón proveniente de turba tratada químicamente.

#### i) Activación física.

La activación física es un proceso a través del cual el producto carbonizado desarrolla una extensa área superficial acompañada de una estructura porosa de dimensiones moleculares. Esta etapa es generalmente efectuada a temperaturas entre 800 y 1,100°C en presencia de gases oxidantes adecuados tales como vapor de agua, bióxido de carbono, aire ó mezclas de éstos gases. Es conveniente que el calentamiento sea llevado a cabo por la combustión de coque ó con gas natural ya que resulta más económico puesto que los requerimientos de calor y de agente oxidante son cubiertos simultáneamente. En el caso de activadores a fuego directo tales como son los hornos rotatorio ó los hornos de múltiple fogón se debe agregar vapor de agua para controlar la temperatura. El oxígeno activo presente en el agente activante es básicamente quemado fuera de las porciones más reactivas del esqueleto carbonoso como dióxido y monóxido de carbono, la extensión del quemado (grado de pérdida de peso por la activación) depende de la naturaleza del gas activante utilizado y de la temperatura de activación. El quemado del esqueleto carbonoso (estructura básica) ocurre a distintas velocidades en las diferentes partes del área superficial

expuesta. La figura 3.3 es una representación esquemática de la manufactura del carbón activado por activación física.

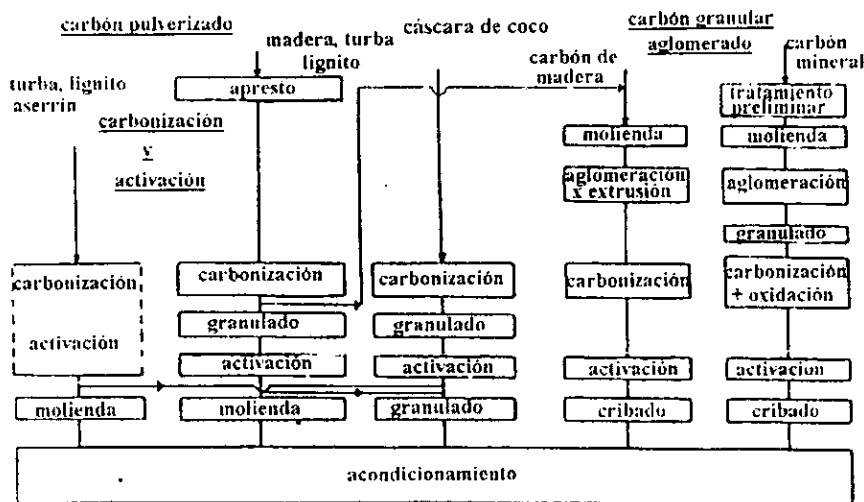
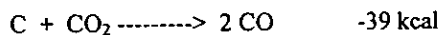
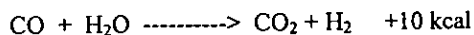


Fig. 3.3 Proceso de manufactura mediante activación física.

La gasificación del material carbonizado con vapor de agua y bióxido de carbono ocurre de acuerdo a la siguiente reacción endotérmica :



La reacción del vapor de agua con carbón es acompañada de la reacción de formación de bióxido de carbono la cual es catalizada por el carbón:



Puesto que las reacciones del carbón con vapor y con bióxido de carbono son ambas endotérmicas, el proceso de activación es dirigido por un preciso control de las condiciones en el horno. El calentamiento externo es requerido para dirigir las dos reacciones y mantener la temperatura de reacción.

La velocidad de reacción con vapor es retardada por el hidrógeno producido, el cual es fuertemente adsorbido por los centros activos del carbón superficial y reduce la velocidad de activación. La activación con dióxido de carbono es también retardada tanto por el hidrógeno

como por el monóxido de carbono. El monóxido de carbono reduce los centros activos por quimisorción ó por el incremento de la velocidad en la reacción inversa. Rand y Marsh (25) han observado que la presencia de CO ayuda a que la velocidad de la gasificación se haga más uniforme. Estos investigadores usaron una mezcla de dióxido y monóxido de carbono para la gasificación de carbón obtenido de la carbonización a 850°C de alcohol polifurfurílico y observaron que la adición de monóxido de carbono en la corriente de gas (a altas velocidades de flujo) resulta en el desarrollo de una mejor estructura microporosa así como en un decrecimiento de la velocidad de gasificación. En el caso de reacciones catalizadas por hierro, se logró un mejor desarrollo de la microporosidad cuando se usó una mezcla de monóxido y bióxido de carbono como agente activante. La velocidad de gasificación fue retardada únicamente cuando el catalizador de hierro quedó inactivo (tabla 3.4).

La activación con bióxido de carbono involucra una reacción menos energética que con vapor de agua, pero ambas requieren altas temperaturas. En los procesos industriales, el agente activante usado es generalmente gas de chimenea al cual se le agrega una cierta cantidad de vapor para combinar la activación correspondiente al vapor de agua con la del bióxido de carbono.

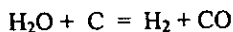
Si la activación se realiza con oxígeno las dos reacciones que se llevan a cabo son:



Ambas reacciones son exotérmicas de tal manera que el quemado es excesivo y la reacción es difícil de controlar. Lógicamente, en donde hay sobrecalentamiento local no se obtendrá un producto uniforme. Como la reacción es muy agresiva, el quemado no es restringido únicamente a los poros, sino que ocurre sobre la superficie de los gránulos causando excesivas pérdidas de peso debido a lo cual éste método es raramente usado (26).

Los primeros procesos de activación física emplearon tubos verticales calentados externamente, conteniendo al carbón en su interior y admitiendo al gas activante en el fondo y fluyendo hacia arriba. La activación por lote fue ensayada en primera instancia pero posteriormente se abandonó cuando se conoció que únicamente la porción de carbón en contacto con el gas activante llegó a tener el área superficial característica de un producto activo.

La reacción de oxidación con agua es reversible y se representa mediante la ecuación:



Esta reacción alcanza rápidamente el equilibrio, después de lo cual ya no ocurre alguna reacción adicional. Para extender la zona de activación es recomendable agregar cantidades adicionales del gas activante en varios puntos a sucesivas alturas del tubo. Posteriormente el proceso fue mejorado para hacerlo continuo, el carbón moviéndose hacia abajo en contracorriente con el gas que fluye ascendentemente. Los gases a la salida del equipo contienen monóxido de carbono e hidrógeno que pueden ser usados después para calentar el vapor ó para ayudar a carbonizar la materia prima.

**Tabla 3.4 Gasificación de carbón obtenido a partir de alcohol polifurfurílico a 25% de quemado.**

Dimensión de partícula. (malla B.S.)	Composición gas activante (P=cm Hg)	Temperatura de gasificación (°C)	Velocidad de gasificación (%/hr)	Vol. de micro-poros en ml. de N <sub>2</sub> a 77°K	Densidad de partícula (en g/ml)
30 a 44	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> =760	800	0.31	0.340	1.08
<120	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> =760	840	0.35	0.445	1.02
	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> =45.6				
30 a 44	P <sub>CO</sub> =0	840	0.36	0.33	1.08
	P <sub>N<sub>2</sub></sub> =30.4				
	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> =45.6				
30 a 44	P <sub>CO</sub> =15.2	840	0.094	0.41	1.04
	P <sub>N<sub>2</sub></sub> =15.2				
	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> =45.6				
30 a 44	P <sub>CO</sub> =5.6	840	0.16	0.38	-----
	P <sub>N<sub>2</sub></sub> =24.8				
	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> =45.6				
30 a 44 (Con catalizador de Fe)	P <sub>CO</sub> =0	840	0.6	0.16	1.26
	P <sub>N<sub>2</sub></sub> =30.4				
	P <sub>CO<sub>2</sub></sub> =45.6				
30 a 44 (Con catalizador de Fe)	P <sub>CO</sub> =5.6	840	0.17	0.23	1.22
	P <sub>N<sub>2</sub></sub> =24.8				

La reacción entre el carbón y el vapor de agua ó bióxido de carbono es endotérmica, ésto produce efectos de enfriamiento que deben ser compensados por aplicación de calor externo en la superficie de los tubos de activación. Este método es solo parcialmente útil debido a que el carbón es un pobre conductor térmico y la temperatura cae rápidamente en el paso hacia el centro del tubo. En algunos casos esto es compensado por convección generada por el movimiento de los gases y la situación puede ser aminorada por un adecuado diseño de los tubos que implica - por ejemplo- una estrecha dimensión en la sección transversal, ó una forma ovalada. El aire puede ser admitido para proporcionar una reacción exotérmica a costa del recuperamiento del carbón (este recuperamiento es una medida del rendimiento). Wickenden y Okell (27) utilizaron calentamiento con electricidad. En el proceso, el carbón actúa como una resistencia proporcionando una temperatura uniforme en el lecho de carbón (28). Un problema adicional consiste en que el costo de la energía eléctrica para este propósito es apreciable.

Con el fin de permitir el libre paso ascendente del gas activante a través del lecho, las partículas de carbón fueron preparadas inicialmente en tamaños de 1 a 2 pulgadas. Pronto se descubrió que la reacción ocurre principalmente en la porción externa de éstas grandes partículas dejando al núcleo inactivo. Por lo tanto es necesario emplear un menor tamaño de partícula. La dificultad del paso de los gases a través de un lecho de carbón de malla fina hace necesario el uso

de lechos delgados y esto dirige el estudio hacia nuevos procedimientos. En un sistema propuesto, el carbón en lugar de moverse hacia abajo como en un lecho sólido, cae en una corriente relativamente pobre a través de un tubo vertical desviándose de lado a lado por unas mamparas colocadas en el interior del tubos. Este arreglo proporciona un contacto efectivo entre el carbón y la corriente de gases activantes que tiene un flujo ascendente.

En algunos métodos desarrollados por Wickenden, Okell y Sauer (29) el gas activante pasa en flujo ascendente a través del lecho a velocidades suficientes para conservar las partículas suspendidas ó en estado fluidizado. Esto proporciona una distribución uniforme de temperatura y también distribuye a las diferentes partículas de carbón para que estén en contacto con la corriente de gas entrante. Se ha establecido que algunas partículas de carbón son llevadas fuera del lecho fluidizado junto con los gases efluentes, este rasgo distintivo representa una ventaja que puede ser aprovechada. Tal ventaja es la siguiente: las partículas de carbón disminuyen su densidad conforme se activan y por un adecuado control de la velocidad de la corriente del gas, las partículas pueden estar flotando continuamente hasta alcanzar la actividad deseada, posteriormente las partículas activadas son separadas de los gases efluentes por una serie de colectores.

Un adecuado tamaño del carbón base es un factor importante cuando sus partículas son activadas en un estado de suspensión, las partículas deben ser de un tamaño uniforme y suficientemente pequeñas para no requerir una alta velocidad del gas para que se conserven suspendidas, pero tampoco pueden ser demasiado pequeñas ya que podrían introducir dificultades para separarlas de los gases de salida. Es conveniente recordar que en última instancia existe la alternativa de recuperar partículas muy pequeñas por medio de una niebla de agua en el final del colector.

En algunos equipos de activación, tales como los hornos Herreshoff y hornos rotatorios el agente oxidante pasa alrededor en lugar de a través del lecho de carbón. En tales operaciones algunos medios mecánicos son apropiados para atraer continuamente nuevas partículas a la superficie para que éstas sean expuestas a los gases oxidantes. Para ello se utilizan agitadores en los hornos Herreshoff mientras que en hornos rotatorios, la rotación del barril quemador proporciona la agitación necesaria. Los hornos a fuego directo han sido diseñados para permitir la admisión de los gases oxidantes en varios puntos para mantener las mejores condiciones en la atmósfera activadora a lo largo del horno.

El procedimiento de hacer fluir el gas a través del lecho de carbón es generalmente empleado cuando el agente oxidante es el aire. La activación con aire es una reacción exotérmica y deben ser tomadas las medidas necesarias para impedir que la temperatura se eleve por encima de los límites adecuados (usualmente no mayores a 600°C). Esta activación puede ser acompañada de la impregnación del carbón con alguna sustancia química tal como ácido fosfórico, la cual reduce su capacidad de combustión ó diluyendo la corriente de aire en gas inerte para reprimir la velocidad de oxidación.

## ii) Activación química.

La activación química es usualmente efectuada cuando la materia prima proviene de la madera, en este caso el material debe ser previamente impregnado con el agente activante. Dicha

impregnación se logra frotando el material celulósico con una solución concentrada del activante; esto tiene como resultado una degradación parcial de la celulosa. El material así impregnado es entonces extruido y pirolizado en un horno rotatorio entre 400 y 600°C en ausencia de aire. El producto pirolizado es enfriado y lavado para eliminar el agente activante el cual es reciclado. En la calcinación, el agente químico cumple con la función de deshidratar a la materia prima, lo cual resulta en la oxidación selectiva y formación de anillos aromáticos en el esqueleto carbonoso y por lo tanto en la creación de una estructura porosa. Los agentes activantes más ampliamente usados son el ácido fosfórico, el cloruro de zinc y el ácido sulfúrico, también el sulfato de potasio, tiocianato de potasio, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos, cloruros de calcio, magnesio y de hierro han sido sugeridos (16). El factor común de estos agentes activantes está en su capacidad como agentes deshidratantes lo que induce a la descomposición pirolítica e inhibe la formación de alquitrán. También disminuye la formación de ácido acético y metanol mejorando así el rendimiento del carbón.

La activación química se realiza comúnmente a temperaturas entre 400 y 800°C. Cuando el cloruro de zinc es el agente activante, la temperatura óptima de activación se encuentra alrededor de los 600 y los 700°C (30). Estas temperaturas son menores que las necesarias en los procesos de activación física y por lo tanto el desarrollo de la estructura porosa es mejor en el caso de la activación química. La distribución de tamaño de poro en el carbón final está fuertemente determinada por el grado de impregnación. Un mayor grado de impregnación implica un mayor diámetro de poro del carbón. No está por demás mencionar que la activación con cloruro de zinc ha sido prácticamente abandonada.

Cuando la materia prima carbonizada es aserrín, el agente más comúnmente usado es el ácido fosfórico. El procedimiento de manufactura consiste en mezclar el aserrín seco con una solución concentrada de ácido fosfórico para formar una pasta, la cual es posteriormente calcinada entre 350 y 500°C (figura 3.5). El producto calcinado es enfriado por inmersión en una solución diluida de ácido fosfórico donde el ácido deshidratado es rehidratado nuevamente y se disuelve. El ácido fosfórico se recupera por lavado con agua y después se filtra para eliminar las partículas sólidas. El carbón activo es entonces secado y pulverizado finamente. El ácido recuperado es concentrado y posteriormente reciclado. Las características del producto final dependen fundamentalmente de los siguientes parámetros (31):

- a) Grado de impregnación ( relación del ácido fosfórico absorbido a la cantidad de madera).
- b) Temperatura de calcinación de la mezcla madera-ácido.
- c) Temperatura a la cual la mezcla de madera-ácido es conservada en el horno.
- d) Composición del gas quemado para alcanzar la temperatura de calcinación.

En una discusión sobre las condiciones apropiadas de activación debemos tener en mente que las condiciones óptimas son específicas para cada situación y dependen de la historia del carbón. Así, la atmósfera óptima para la oxidación de carbones preparados con cloruro de zinc no serán las mismas que para un carbón formado de madera carbonizada con álcali. En otras palabras cada etapa de preparación deja impresos sus efectos. Esto se describe diciendo que "el carbón tiene memoria".

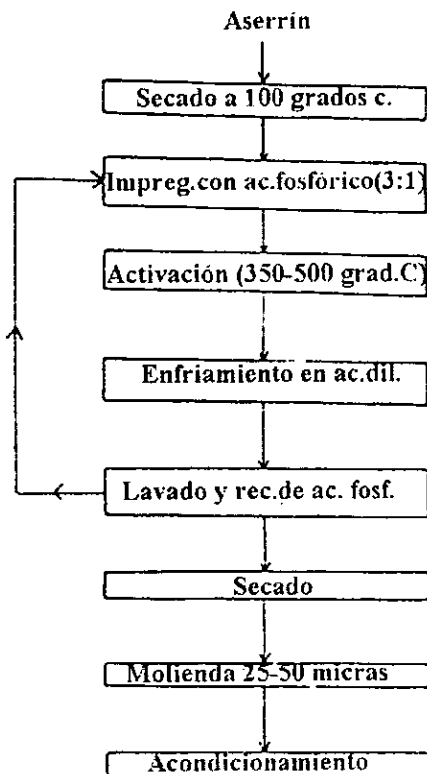


Figura 3.5 Diagrama de flujo correspondiente al proceso de activación química del aserrín.

Los carbones químicos obtenidos en forma de polvo son productos de alta capacidad de adsorción, se utilizan comúnmente para adsorber grandes moléculas (por ejemplo en la decoloración del azúcar de caña). Kadlec et al (32) observaron que la forma de los poros en el carbón activado es diferente cuando se obtiene por medio de una ruta física que cuando se utiliza la ruta química. Los poros tienen usualmente forma de botella en el caso de la activación química y forma de cono en la activación física. Los poros con forma de botella fueron atribuidos al hecho de que durante el curso de la activación química a temperaturas alrededor de 500°C, el material carbonizado estuvo en estado pastoso y los gases liberados por la descomposición térmica crearon huecos en la materia pastosa escapando a través de pequeños pasajes. Esta es la explicación a la creación de poros con forma de botella.

Durante la activación física de la materia prima carbonosa utilizando vapor de agua entre 850 y 950°C existe un gradiente de concentración del agente oxidante entre la entrada y el centro de los poros, de tal manera que el proceso de activación, ocurre a más altas velocidades en la

vecindad de la entrada del poro que en el centro del mismo. Ante tal situación, los poros en forma de cono (con amplias entradas) son creados preferentemente.

Algunos tipos de materias primas y agentes químicos son poco mencionados en la producción de carbones químicos. Wennerberg y O'Grady (33) prepararon carbón activo de alta área superficial utilizando madera, coque, coque de petróleo y mezclas de ellos impregnándolos con hidróxido de potasio hidratado. El material impregnado fue primero calcinado entre 700 y 850°C por un tiempo mayor de 4 horas. El producto resultante fue después enfriado en atmósfera inerte y lavado con agua para eliminar el agente impregnante. Se ha establecido que el producto así obtenido tiene una alta microporosidad y una estructura semejante a la de una red. El área superficial de los carbones obtenidos por éste método es del orden de 3,000 a 4,000 metros cuadrados/g cuando se usa coque como materia prima y de solo 1,800 a 3,000 metros cuadrados/g cuando se utiliza carbón mineral. Schafer (10) preparó carbón activo a partir de lignito tratado con ácido clorhídrico para eliminar cationes y después con una solución acuosa de cloruro de potasio a pH igual a 8.3 para convertir el carbón en "carbón de potasio". El pH fue controlado por adición de hidróxido de potasio ó de amonio. El carbón de potasio fue transformado a pellet y después fue pirolizado en una corriente de nitrógeno mediante lenta elevación de la temperatura hasta alcanzar 900°C y manteniendo ésta temperatura durante 12 horas. El carbón activado así obtenido fue después lavado con agua caliente y se lixivió la sal de potasio, el área superficial del producto fue de 1,100 a 1,500 metros cuadrados/g. El rendimiento estimado para el carbón así obtenido fue del 43%.

Nishino et al (34) observaron que cuando se usa coque mezclado con sales de potasio tales como hidróxido de potasio, carbonato de potasio, bicarbonato de potasio ó sulfato de potasio a una temperatura de aproximadamente 700°C durante un tiempo de 4 a 5 horas se produce un coque el cual al ser activado adicionalmente con vapor de agua a temperaturas entre 800 y 1,000°C produce un carbón activado de buena calidad cuya capacidad de adsorción es función del tamaño de gránulo así como de la cantidad de sal de potasio agregada (tabla 3.5).

Ehrburger y sus colaboradores (35,36) llevaron a cabo la pirólisis de carbón en presencia de compuestos alcalinos, tales como hidróxido de potasio y de sodio, examinando la influencia de aditivos alcalinos sobre el mecanismo de carbonización, al mismo tiempo que investigaron las reacciones fisicoquímicas que toman lugar durante la creación de la microporosidad. El volumen de microporo del carbón obtenido por estos investigadores es dado en la tabla 3.6. Se estableció que el volumen de microporo decrece primero en la pirólisis del carbón con pequeñas cantidades de álcali (arriba del 10% en peso) pero se incrementa apreciablemente cuando la cantidad de álcali adicionada fue aumentada. El incremento en el volumen de microporo fue considerablemente más alto en el caso de hidróxido de potasio. A contenidos de hidróxido de potasio del 70% en peso del carbón se obtuvieron carbones activados con áreas superficiales del orden de 1,600 metros cuadrados/g y volumen de microporo de 0.627 centímetros cúbicos/g. Las entalpías de inmersión usando líquidos de diferentes dimensiones moleculares muestran que el crecimiento del área de los microporos ocurre simultáneamente con el incremento en el volumen de microporo, además se observó que la carbonización en presencia de hidróxido de potasio también causa activación del carbón.



**Tabla 3.5 Capacidades de adsorción de carbones activados preparados a partir de carbón mineral impregnado con sales de potasio.**

Tamaño de gránulo del carbón (micras).	Cantidad de potasio agregado (%).	Capacidad de adsorción respecto al benceno (%).	Capacidad de adsorción respecto a la acetona (%).
600	3	14.9	13.0
800-1600	3	21.8	18.8
600-800	3	29.3	25.0
250-600	3	35.1	29.2
600	2.0	35.3	28.1
600	1.2	36.3	30.2
600	0.8	32.0	27.3
600	0.4	22.0	18.1
600	0.2	15.8	13.3
600	0.0	11.2	10.0

Kwok y Miller (37) sugieren un método de preparación química de carbón activado partiendo de coque de petróleo por tratamiento con ácido polifosfórico el cual tiene una equivalencia mínima del 74% de pentaóxido de fósforo.

**Tabla 3.6 Volumen de microporos en carbones obtenidos por tratamiento de carbón mineral en presencia de hidróxido alcalino.**

% Hidróxido	Volumen de microporos (ml/g).	
	KOH	NaOH
0	0.169	0.169
10	0.078	0.049
20	0.177	0.067
30	0.386	0.142
70	0.627	-----

El coque tratado con ácido fosfórico fue activado con vapor de agua entre 700 y 900°C hasta lograr una pérdida de peso de aproximadamente el 30%. El área superficial del carbón activado así obtenido, fue de aproximadamente 700 metros cuadrados/g. El tamaño de partícula del coque fue importante en la determinación de las propiedades finales del carbón producido. El coque con tamaño de partícula entre la malla 4 y la 8 es el más apropiado. Das (38) describe un método para producir carbón activado partiendo de carbón bituminoso, el cual primero fue lixiviado con una solución de ácido fluorhídrico (4%), ácido nítrico (18%) y agua remanente al 85%. Se burbujea oxígeno a través de la solución durante la lixiviación para facilitar la eliminación de impurezas. El carbón fue separado de la solución lixivante por filtración y después secado a 100°C hasta que solo una pequeña cantidad de solución queda en el carbón.

Esta pequeña cantidad de solución lixivante provoca dilatación del carbón y promueve el desarrollo de la estructura porosa. El material así dilatado fue calcinado a menos de 600°C para obtener un carbón activado con área superficial de 280 metros cuadrados/g. Los materiales provenientes de la madera, tales como el aserrín fueron convertidos en carbón activado carbonizándolos primero en vapores de HCl ó HBr entre 100 y 700°C y después activando el material carbonizado con vapor de agua ó con CO<sub>2</sub> a temperaturas entre 700 y 900°C (39).

## **e) ESTUDIO SOBRE OTROS AGENTES Y PROCESOS DE ACTIVACIÓN.**

### **i) Proceso de dolomita.**

Un proceso que es utilizado para proporcionar una distribución uniforme del gas oxidante a través de toda la masa de carbón involucra la incorporación de sustancias que continuamente liberen gases a la temperatura de activación. En un método típico una parte de dolomita pulverizada y una ó más partes de lignito pulverizado son mezcladas con suficiente almidón en solución para formar una pasta. Después de secada, la mezcla es carbonizada a temperaturas entre 600 y 900°C. En este rango de temperaturas la dolomita tiende a liberar dióxido de carbono, el cual se reparte uniformemente por todas partes de la masa carbonizada.

En una modificación de éste proceso, un mezcla húmeda de aserrín ó turba y carbonato de magnesio es sujeto a la acción de dióxido de carbono bajo presión. Un bicarbonato soluble es producido, el cual penetra uniformemente en la masa. Después de la activación, el óxido de magnesio que se encuentra como remanente en el carbón puede ser extraído con agua y dióxido de carbono bajo presión.

### **ii) Proceso con sulfato.**

Este proceso es similar, en principio, al proceso de dolomita; en este caso el sulfato de sodio, potasio ó algún otro es incorporado con la materia prima antes ó después de la carbonización. Una vez alcanzada la temperatura de activación, una porción del carbón es oxidado por el sulfato el cual es reducido a sulfito. El sulfito formado tiene una acción erosiva sobre el carbón y hace que continúe la activación.

### **iii) Proceso con ácido fosfórico.**

El ácido fosfórico puede ser usado para proporcionara una atmósfera oxidante. Este proceso fue inventado de manera independientemente por Houdson en América (40) y por Urbain en Europa (41). Este proceso (42) es representado a continuación con algunas modificaciones: Este método utiliza turba ó aserrín finamente pulverizados los cuales son saturados con una solución de ácido fosfórico a 25 ó 30 grados baumé. Una alta razón de ácido fosfórico debe ser empleada cuando se quiere obtener un carbón decolorante, en este caso la mezcla es secada y posteriormente calentada entre 400 y 600°C. Esta activación es debida al poder deshidratante del ácido fosfórico y por extensión éste método es análogo al proceso del cloruro de zinc. Frecuentemente el producto quemado es tratado posteriormente durante un periodo de 2 a 8 horas

en retorta a temperaturas de 800 ó 1,000°C. Durante esta última etapa el carbón es erosionado por oxidación parcial por el ácido fosfórico el cual es reducido a fosfuros e hidruros. Estos productos vaporizados son posteriormente oxidados a ácido fosfórico para repetir el ciclo con un batch fresco de materia prima.

En una modificación de este proceso el ácido sulfúrico sustituye parcialmente al ácido fosfórico. Un gran número de patentes describe el uso de fosfatos de sodio, potasio y calcio como sustitutos del ácido fosfórico.

A diferencia del cloruro de zinc el cual es efectivo solo cuando es agregado antes de la carbonización, el ácido fosfórico ayuda a la activación cuando es agregado después de la carbonización. Para éste propósito el ácido fosfórico debe ser agregado al carbón en proporciones que van del 2 al 25% y posteriormente activado con vapor.

#### **iv) Procesos con cáusticos, tiocianato y sulfito.**

Cuando el carbón ha sido impregnado con sosa cáustica ó hidróxido de potasio se calienta a temperaturas de alrededor de 500°C (43), ocurre una reacción energética que tiene como consecuencia la erosión del carbón y un consecuente incremento en el poder de adsorción (44). El proceso tiene, sin embargo, un efecto destructivo sobre el equipo y es por ello raramente utilizado a nivel comercial.

Una reacción similar pero menos energética es producida por sulfitos (45) o tiocianatos (46) con la diferencia de que ésta si se utiliza industrialmente. El método consiste en mezclar 100 partes de carbón con 15 de sulfato de potasio y 30 de hidróxido de potasio, formando una pasta aguada la cual es secada y quemada a 900°C en una atmósfera exenta de aire. Un proceso alternativo consiste en impregnar aserrín con una solución al 35% de tiocianato de potasio posteriormente esta mezcla debe ser secada y calentada a temperaturas de 300 a 350 °C en ausencia de aire durante media hora. Después de esto la temperatura debe ser elevada a 800°C. El costo del tiocianato puede ser reducido por una parcial sustitución por compuestos químicos más baratos como carbonatos ó sulfatos. Una disminución adicional de costos puede ser lograda mediante la adición de tiocianato después de la etapa de carbonización en cuyo caso el carbón impregnado es calentado a temperaturas cercanas a 800°C.

#### **f) CONCLUSIONES.**

Uno de los aspectos más importantes a considerar cuando se decide producir carbón activado es el uso que este material tiene destinado. Es en base a este parámetro que se elige un método de manufactura, así como las materias primas más convenientes. Los métodos de manufactura de carbón activado más comunes son los métodos físicos y los métodos químicos. Si se utiliza un método físico son necesarias dos etapas para producir el carbón activado, la primera de estas etapas es la carbonización de la materia prima y la segunda es la activación en la cual la materia prima carbonosa es oxidada selectivamente de tal manera que se incrementa el área superficial hasta alcanzar los valores característicos de un producto activado. Los agentes activantes más utilizados son el bióxido de carbono y el vapor de agua; las reacciones con ambos agentes activantes son endotérmicas, se deben llevar a cabo a temperaturas de alrededor de

1,000°C y los requerimientos energéticos para tal operación son generalmente altos. Es conveniente tener presente que si una materia prima no tiene las características intrínsecas requeridas en una situación en especial, es posible efectuar modificaciones mediante reconstitución. Resulta ser económicamente más rentable que los requerimientos energéticos de la reacción de activación sean cubiertos por la combustión de coque o con gas natural debido a que tanto las necesidades de calor como las de agente oxidante son cubiertos simultáneamente.

En el caso en que se efectúe una activación física la presencia del agente activante tiene como función central el posicionarse entre los cristallitos que forman la estructura del carbón activado de tal manera que permiten que la estructura porosa se forme con mayor facilidad al separar las placas planas aromáticas y brindando una uniformidad característica en dicha estructura porosa.

Cuando se realiza una activación química la materia prima proviene principalmente de la madera; este material debe ser primero impregnado con el agente activante y posteriormente se puede llevar a cabo el extruido y la pirólisis correspondiente. La activación química se efectúa comúnmente a temperaturas entre 400 y 800°C y las características del producto final dependen fundamentalmente de parámetros tales como el grado de impregnación, la temperatura de calcinación, la temperatura a la cual la mezcla materia prima-agente activante es horneada y la composición del gas usado para alcanzar la temperatura de calcinación. La forma en que los agentes activantes contribuyen a incrementar el volumen y diámetro de poro está basada en su capacidad como agentes deshidratantes lo cual induce a la descomposición pirolítica de la materia prima y además retarda la formación de ciertos productos indeseables, incrementando así el rendimiento.

Por último cabe mencionar que los estudios referentes a otros agentes y procesos de activación se basan en términos genéricos en la incorporación de sustancias químicas que liberan continuamente gases a la temperatura de activación como es el caso de la activación con dolomita, sulfato y tiocianato, formando así los poros en forma de botella característicos de la activación química los cuales son esencialmente diferentes de los poros de forma cónica que son resultado típico de la activación física.

## REFERENCIAS.

- (1) Dietz, V.R., Bibliography of solid Adsorbents, United States Cane Sugar Refineries and Bone Char Manufacturers and the National Bureau of Standards, Washington. D.C., 1944 Supplementary Volume published in 1956.
- (2) Courouleau, P.H., and Benson. R.E., Chem. Eng., 55 No 3:112 (1948).
- (3) Krezil, F., kolloid Z., 59:109 (1932); 64:99 (1933); 68:381 (1934); 84:122(1938); 87:327 (1939).
- (4) Kausch, O., "Dei active Kohle". W. Knapp Halle 1928. Supplementary volume 1932; Brennstoff. U. Warmewirts., 8:35 (1926); Chem. App., 11:173 (1924).
- (5) Bancroft, W.D., J. Phys. Chem., 24:127,201,242 (1920)
- (6) U.S. Patents 1,087,486; 1,137,852; 1,151,553; 1,195,720; 1,249,041; 2,405,206; 2,441,125; 2,448,051; 2,464,902.

- (7) References in Chemical Abstracts to literature since 1950 on activation:  
Vol.44: 1680e, 2208i, 2734d, 4658b, 5567d, 6606e, 8096b, 9138i (1950).  
52: 2384h, 5796e, 6768a, 6768c, 7809b, 9574b, 19095b (1958).  
53: 699a, 4791e, 5671h, 9651a, 22868c (1959).
- (8) Bansal, Roop Chand. Active Carbon. Library of Congress Cataloging-in-publication Data. Cap. 1 pag.1 (1988).
- (9) Bansal, Roop Chand. Active Carbon. Library of Congress Cataloging-in-publication Data. Cap. 1 pag.2 (1988).
- (10) Schafer, H.N.S., U.S. Patent 4,039,473 Aug.2,1977.
- (11) Caron, J., Private Communicatio, 1985.
- (12) Bansal, Roop Chand. Active Carbon. Library of Congress Cataloging-in-publication Data. Cap. 1 pag.3 (1988).
- (13) Bansal, Roop Chand. Active Carbon. Library of Congress Cataloging-in-publication Data. Cap. 1 pag.4 (1988).
- (14) Mackay, D.M. and Roberts, P.V., Carbon, 20:95 (1982).
- (15) Mackay, D.M. and Roberts, P.V., Carbon, 20:105 (1982).
- (16) Smisek, M. and Cerny, 5. Active Carbon, Elsevier, Amsterdam,1970.
- (17) Bansal, Roop Chand. Active Carbon. Library of Congress Cataloging-in-publication Data. Cap. 1 pag.7 (1988).
- (18) British Patents. 14,224(1900): 125,230. Dutch patent 23,669; German Patent 275,973.
- (19) Austrian patent 3,718. Belgian Patents 396,962; 443,709. British Patents 10,126(1914); 291,043; 437,400. French patents 471,295; 766,091; 776,328. U.S. Patents 1,951,538; 2,025,367.
- (20) Mukherjee, S., and Bhattacharya, S., J. Sci. and Ind. Research (India), 4:235 (1945).
- (21) U.S. Patent 2,146,024.
- (22) Dubinin, M.M. and Zaverina, E.D., Dokl. Akad. Nauk. SSSR. 65:295 (1949).
- (23) Bansal, Roop Chand. Active Carbon. Library of Congress Cataloging-in-publication Data. Cap. 1 pag.7 (1988).
- (24) Bansal, Roop Chand. Active Carbon. Library of Congress Cataloging-in-publication Data. Cap. 1 pag.8 (1988).
- (25) Rand, B. and Marsh, H., Carbon 9:79 (1971).
- (26) Bansal, Roop Chand. Active Carbon. Library of Congress Cataloging-in-publication Data. Cap. 1 pag.18 (1988).
- (27) U.S. Patents 1,634,477; 1,634,478; 1,634,480; 1,686,100; 1,854,387; 1,863,361.
- (28) U.S. Patents 1,593,879; 1,597,208; 1,601,222; 1,701,272; 1,731,473; 2,003,278; 2,270,245.
- (29) British patents 228,954; 239,694; 243,811; U.S patent 1,641,054.
- (30) Yamada, D., Boll. Fac. Eng. Yokohama Natl. Univ., 8:125 (159).
- (31) Bansal, Roop Chand. Active Carbon. Library of Congress Cataloging-in-publication Data. Cap. 1 pag.9 (1988).
- (32) Kadlec, O., Varhanikova, A., and Zukal, A. Carbon 8:321 (1970).
- (33) Weunerberg, A.N. and O'Grady, T.M., Patent 4,082,694, apr. 4, 1978.
- (34) Nishino, H., Kubo, H., and Ichukawa, H., U.S. Patent 2,764,561; oct. 9, 1973.
- (35) Ehrburger, P., Addoun, A., Addoun, F., and Donnet, J.B., Submitted for presentation at funcat. cogas. Conference.

- (36) Kraehenbuehl, F., Stoeckli, H.F.; Ehrburger; P.Addoun, A., and Donnet J.B., Carbon (accepted) (1986).
- (37) Kvok, J. and Miller, A., U.S. Patent 3,767,592, oct. 23, 1973.
- (38) Das, S.K., U.S. Patent 4,083,801, apr. 11, 1978.
- (39) Shido, L., Souna, Y., and Nakanishi, Y., U.S. Patent 3,557,020; Jun. 19, 1971.
- (40) U.S. Patent 1,438,113.
- (41) British Patents 249,138; 245,262; 257,269; U.S. Patents 1,610,399; 1,659,931; 1,689,647, 1,709,503; 1,735,096; 1,755,156.
- (42) British patents 835 (1868); 2661 (1877); 121,035. German Patents 488,669; 517,428; 710,800; U.S. Patents, 1,621,195; 1,694,040; 1,819,165; 1,875,795; 1,921,297.
- (43) Haber, F., and Brunner, L., Z. Elektrochem. 10:697 (1904).
- (44) British Patents 2887 (1862); 179,108,292,039. German Patents 44063, 267, 346, 477, 372, 478, 945. U.S. Patents 1,588,868; 1,704,765.
- (45) French Patent 778,854. U.S. Patents 1,575,703; 1,586,106.
- (46) German Patents 489,633; 719,168. U.S. Patent 1,821,117.

## CAPÍTULO IV. REGENERACIÓN DEL CARBÓN ACTIVO.

### RESUMEN.

Durante muchos años se ha utilizado al carbón activado con el fin de eliminar diversos contaminantes orgánicos en aguas residuales, también se ha utilizado en ciertos procesos de purificación y separación de componentes químicos. Sin embargo, es necesario mencionar que el costo del carbón activado puede hacer que una separación factible técnicamente, no sea rentable desde el punto de vista económico. Es por este motivo que en ocasiones resulta indispensable reutilizar el adsorbente ya agotado para lo cual se han ideado los llamados métodos de regeneración. Se han utilizado varios métodos para restituir la actividad de un carbón activado, tales métodos pueden ser químicos, biológicos ó térmicos, cada uno de ellos presenta ciertos problemas asociados con su naturaleza, por ejemplo, los métodos químicos cuentan con el problema adicional del manejo y destrucción del regenerante químico. Es debido a estas limitaciones que los métodos de reactivación más utilizados son la oxidación húmeda controlada y la regeneración térmica. Estos métodos se revisarán con mas detalle, pero es conveniente mencionar que ambos métodos no presentan la misma efectividad para regenerar un adsorbente cuando los compuestos adsorbidos son diferentes, por ejemplo, cuando el adsorbato está constituido por componentes de alto peso molecular o están presentes compuestos aromáticos fuertemente enlazados es más conveniente la regeneración térmica. Los equipos más comunes para efectuar una regeneración térmica han sido estandarizados y forman unidades comerciales típicas. En éstas el corazón del sistema está constituido por el horno, del cual existen dos tipos principales que son el horno de múltiple fogón y el horno rotatorio de fuego directo, cada uno de ellos con ventajas y desventajas que es necesario evaluar antes de seleccionar el más conveniente en un caso específico.

En el caso de la oxidación húmeda esta consiste esencialmente en poner en contacto a una pasta aguada (slurry) que contiene al carbón activado usado, en contacto con un gas que contine oxígeno a temperaturas que se encuentran entre 100 y 320°C y presiones de 100 a 3,000 psig., en estas condiciones ocurre una serie de reacciones en cadena cuando los compuestos de bajo peso molecular son oxigenados dando lugar a varios compuestos intermedios y posteriormente se logra la oxidación completa de los adsorbatos.

El objetivo en este capítulo es dar a conocer con más detalle lo que es la oxidación húmeda controlada y en el caso de la regeneración térmica cuales son los equipos más comunes así como los criterios de selección a considerar cuando se requiera elegir un equipo de reactivación.

## CAPÍTULO IV. REGENERACIÓN DEL CARBÓN ACTIVO.

### I.- Métodos de regeneración.

El carbón activado ha sido usado durante muchos años en la eliminación de diferentes tipos de contaminantes orgánicos presentes en aguas residuales así como en procesos de purificación y separación de componentes químicos. Para que estos tratamientos sean económicamente rentables se precisa que el carbón activado utilizado como adsorbente sea repetidamente regenerado y reutilizado. Existe una gran variedad de procesos para llevar a cabo la regeneración del carbón activado, estos procesos pueden ser químicos, biológicos ó térmicos (1). Por ejemplo, la restitución de la actividad a un carbón activado usado, mediante una oxidación húmeda controlada fue descubierta en los primeros años de la década de los 50's. Desde ese tiempo, éste método de regeneración se ha establecido como de gran utilidad en sistemas de tratamiento de aguas que usan como adsorbente al carbón activado pulverizado, particularmente en aquellos en los cuales el carbón es agregado a un reactor biológico anaerobio.

Cuando el adsorbato está formado de compuestos de alto peso molecular ó existen presentes componentes aromáticos fuertemente enlazados existe un método alternativo conocido como regeneración térmica, esta regeneración es realizada a elevadas temperaturas y su uso es cada vez más generalizado.

Estos dos métodos para regenerar al carbón activado usado (la oxidación húmeda y la regeneración térmica) han mostrado ser de gran importancia, por lo que serán analizados con más detalle.

#### a) Regeneración térmica.

La regeneración térmica puede ser efectuada en una gran variedad de equipos, entre los cuales están incluidos los lechos fluidizados, los hornos rotatorios y los hornos de múltiple fogón.

El proceso de regeneración térmica involucra varias etapas, la primera de ellas es una etapa de secado a temperaturas entre 105 y 110°C; después de la etapa de secado se lleva a cabo un tratamiento a temperaturas entre 700 y 800°C, a estas temperaturas se produce la desorción de aquellos compuestos orgánicos que son más volátiles y también ocurre la pirólisis de otros adsorbentes orgánicos. Por último se lleva a cabo la gasificación del residuo carbonoso. Esta gasificación es usualmente realizada utilizando vapor de agua a temperaturas entre 800 y 900 °C. Para cubrir los requerimientos caloríficos de este proceso se puede utilizar gas natural o algún otro combustible, éstos requerimientos caloríficos son consecuencia de la reacción endotérmica que se lleva a cabo entre el carbón y el vapor de agua.

El bióxido de carbono y el aire pueden ser usados también como agentes oxidantes, pero las condiciones de gasificación en cada caso son muy diferentes; la reacción entre el carbón y el bióxido de carbono es lenta y endotérmica y debe ser efectuada a temperaturas de aproximadamente 1,000°C. En cambio, la reacción entre el carbón y el oxígeno del aire es rápida



y muy exotérmica (generalmente se efectúa a una temperatura de 600°C). En este caso las condiciones de gasificación deben ser cuidadosamente monitoreadas con la finalidad de controlar adecuadamente la reacción.

Con el propósito de restituir la actividad a aquellos carbones activados cuya capacidad como adsorbente ha sido agotada es que se han construido unidades de regeneración típicas y comerciales. Tales unidades han sido diseñadas para recuperar (mediante reacciones de gasificación) entre un 75 y un 90% del carbón alimentado (2).

Es evidente que se necesita conocer de manera detallada la información referente a los procesos de pirólisis y oxidación de los componentes adsorbidos para lograr un adecuado control tanto de la etapa de gasificación como de la etapa de pirólisis del carbón usado. Contando con dicha información será posible obtener solo una pequeña pérdida de peso del carbón que se regenera, asociada a una aceptable recuperación en la capacidad de adsorción por cada ciclo de regeneración.

En un gran número de estudios se han abordado los aspectos fundamentales de la regeneración térmica, por ejemplo, en un estudio (3) efectuado por Suzuki et al. (1973) se realizó la pirólisis de varios tipos de carbón activado que habían adsorbido a diferentes compuestos orgánicos y basándose en el comportamiento general mostrado por los compuestos adsorbidos se pudo establecer una clasificación. Esta clasificación quedó finalmente constituida por tres grupos, el primero de ellos fue llamado grupo I y quedó formado por aquellos componentes adsorbidos que fueron vaporizados en su totalidad por medio de calentamiento. Los compuestos que forman el grupo II son aquellos que se descompusieron vía una reacción de primer orden dejando solamente una pequeña cantidad de residuo. Por último, los compuestos que forman al grupo III son aquellos que presentaron los mayores problemas cuando se regeneró al carbón activado que los había adsorbido; este grupo incluye a la mayoría de los compuestos aromáticos y su principal característica es que dejan un residuo mayor al 60% del peso del compuesto adsorbido. Urano et al. (4) así como Tipnis y Harriott (1986) establecieron resultados similares (5), pero la cantidad de residuos para compuestos típicos del grupo III (tales como el fenol) variaron con el tipo de carbón utilizado y con las condiciones en que se realizó la pirólisis.

Se han desarrollado algunos modelos más complejos y específicos para describir la pirólisis de diferentes adsorbatos, por ejemplo, Chichara et al. (1981) establecieron que la sacarosa como adsorbato se descompone a una temperatura aproximada de 200°C(6), pero el residuo continúa reaccionando lentamente conforme la temperatura se incrementa hasta que únicamente queda el 2% de residuo remanente a 600°C.

En el caso de los alquilbencensulfonatos se han detectado dos etapas en la pirólisis pero a diferencia de la sacarosa, el residuo final fue una fracción considerable de la cantidad inicial.

Las energías de activación correspondientes a la pirólisis de p-nitrofenol y del Emulgen 913, fueron obtenidas por Hashimoto et al (1982). Estos investigadores mostraron también las curvas termogravimétricas para mezclas complejas de adsorbatos (7). Se ha establecido que estas curvas pueden ser ajustadas usando como parámetros a la distribución de las energías de activación y los factores de frecuencia correspondientes. No obstante, un modelo tan complejo no es necesario si la pirólisis es la etapa controlante del proceso de regeneración, ya que en este caso el modelo se simplifica.

Con la finalidad de monitorear la eficiencia del proceso de reactivación se deben elaborar métodos confiables para la estimar la cantidad de materia residual después de la pirólisis. También será necesario evaluar la reactividad de éste residuo con respecto al agente reactivante que se vaya a utilizar. Resulta conveniente recordar que el oxígeno y el vapor de agua son los agentes reactivantes más comunes.

Es difícil distinguir entre la reacción de reactivación del residuo carbonoso y del carbón activado que queda expuesto, esto es debido principalmente a que no existe mucha información concerniente a la cinética de la gasificación de los residuos carbonosos después de la pirólisis y también es necesario considerar que en muchos casos está presente solo una pequeña cantidad del residuo. Por ejemplo, en los estudios de Chichara et al (1981) correspondientes a la pirólisis de azúcar adsorbida sobre carbón activado (6) se estableció que únicamente el 2.7% del azúcar pirolizada queda como residuo. También se determinó que la velocidad de reacción del carbón así tratado, cuando el vapor de agua fue usado como agente reactivante, llegó a ser aproximadamente la misma que si se hiciera reaccionar únicamente con carbón activado virgen. Investigaciones más recientes realizadas por Krebs y Smith (1985) utilizando condiciones similares pero teniendo al fenol como compuesto adsorbido, tampoco mostraron los efectos correspondientes al 10% de fenol residual en la reactividad del carbón cuando se utilizó al vapor de agua como agente oxidante (8). Es necesario mencionar que esta no es una conducta asociada a todos los adsorbatos, por ejemplo, Tipnis y Harriot (1986) efectuaron la oxidación tanto de carbón virgen como de carbón con residuos de paranitrofenol a temperaturas entre 415 y 500°C (5); los resultados obtenidos han sido suficientes para establecer que existen algunas diferencias significativas en la reactividad del carbón virgen y el carbón activado cuya capacidad de adsorción ha sido agotada. Se concluyó que la velocidad de ésta reacción alcanza un valor máximo y también que el residuo fue de 10 a 15 veces más reactivo (por unidad de peso) que el carbón base. Esta conclusión se obtuvo basándose en el conocimiento de la cantidad total de residuo carbonizado que quedó como remanente y también fue necesario calcular las velocidades iniciales de la reacción. Estos investigadores determinaron también que al gasificar el mismo carbón con vapor de agua a 900°C hubo únicamente pequeñas diferencias entre el carbón usado y el carbón virgen.

Se sabe que los depósitos formados por la pirólisis de algunos adsorbatos pueden resultar ser mas reactivos (por unidad de peso) que el carbón base, sin embargo, dichos depósitos formados por la pirólisis suelen ser muy reactivos cuando se acaban de formar, pero disminuyen su reactividad cuando se realiza la etapa de calentamiento requerido para alcanzar la temperatura a la que la gasificación con vapor de agua se realiza. En un estudio realizado por Tipnis y Harriott (1986) el carbón usado fue preparado utilizando carbón activado comercial y 11 diferentes tipos de adsorbatos, incluyendo a algunos fenoles sustituidos (5). La cantidad de residuo resultante de la pirólisis fue medida y este valor muestra correlacionarse con el contenido de aromáticos en el adsorbato. En algunos casos, la reactividad del residuo hacia el oxígeno así como la cantidad de oxígeno quimosorbido fueron medidas; los resultados obtenidos nos dan algunos indicios de la naturaleza del residuo y pueden servir de base para mejorar los procedimientos de regeneración.

Ya se ha mencionado que las dos etapas más importantes en la regeneración del carbón activo usado son la pirólisis y la gasificación selectiva, ésta última se debe realizar después de la

pirólisis por medio de un agente reactivante; entre los agentes reactivantes más comunes se encuentra el vapor de agua. También se ha mencionado la importancia de cuantificar el porcentaje de residuo que produce la pirólisis de los compuestos adsorbidos así como la reactividad que el residuo tiene respecto al agente activante. Debido a la importancia de éstos aspectos es que a continuación se describen los resultados correspondientes a varias pruebas, las cuales consisten en la pirólisis del compuesto adsorbido, en la oxidación selectiva del residuo generado por la pirólisis y en la quimisorción respecto al oxígeno, cuando la gasificación selectiva fue realizada.

En algunas pruebas de adsorción y pirólisis realizadas por Cheng and Harriot (1986) se utilizó carbón pulverizado Calgon RC y 11 diferentes compuestos aromáticos (9), algunos de estos compuesto eran fenoles los cuales se encuentran comúnmente en corrientes residuales provenientes del procesamiento de madera. Todos los materiales mostraron una fuerte e uniforme adsorción de soluto cuando dicha adsorción se realizó en soluciones diluidas. Las isothermas para algunos alquifenoles son mostradas en la figura 4.1, mientras que la tabla 4.1 muestra las constantes obtenidas por ajuste de los datos de la isoterma de Langmuir:

$$q = (bCQ)/(1 + bC)$$

en donde:

q = Capacidad de adsorción en g. adsorbidos/g de carbón.

b = Constante de adsorción de la isoterma de Langmuir en L/mg.

C = Concentración de soluto en mg/L.

Q = Capacidad de adsorción en g/g de carbón.

**Tabla 4.1 Coeficientes de la isoterma de Langmuir para carbón Calgon RC.**

Soluto	Peso molecular	b (L/mg)	Q (g/g)	Q' (mmol/g)
Fenol.	94.10	0.085	0.147	1.56
p-metil fenol.	108.1	0.169	0.212	1.96
p-etil fenol.	122.2	0.195	0.293	2.40
2,4,6 trimetil fenol.	136.2	0.319	0.343	2.52
p-terbutil fenol.	150.2	0.448	0.319	2.12
p-bromofenol.	173.0	0.292	0.385	2.23
p-clorofenol.	128.6	0.277	0.258	2.01
p-nitrofenol.	139.1	0.899	0.228	1.64
ácido p-hidroxibenzoico	138.1	1.133	0.221	1.60
2-Naftol.	144.2	0.316	0.50	3.47
Benzoato de sodio.	144.2	0.786	0.105	0.73

La constante b y la capacidad Q se incrementan con el número y magnitud de los grupos alquilo que se encuentran como sustituyentes en el fenol. A bajas concentraciones se espera que el soluto sea adsorbido en una capa plana ubicada en la base de los cristalitos que forman al

carbón. El amplio rango de los valores de la constante  $b$  muestra los cambios en la fuerza de adsorción debido a las diferentes polaridades de cada molécula. Sin embargo el diferente rango de algunos de los valores de  $Q$  indica la existencia de una inconsistencia en el uso de la isoterma de Langmuir, dado que los valores de  $Q$  deberían corresponder a la superficie completa y por tanto tendrían que converger. Esto se puede explicar si consideramos que para los fenoles sustituidos, la capacidad en base molar ( $Q'$ ) se incrementa con el peso molecular dado que de manera uniforme las moléculas más grandes tienen una mayor área superficial específica. Por ejemplo, si se considera un carbón con un área superficial específica típica de  $45 \text{ A}^{\circ}$  cuadrados y que adsorbe aproximadamente  $3 \text{ mmol/g}$  entonces el área superficial que queda cubierta corresponde a  $540 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo cual representa únicamente el 45% de un área superficial BET de  $1,210 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

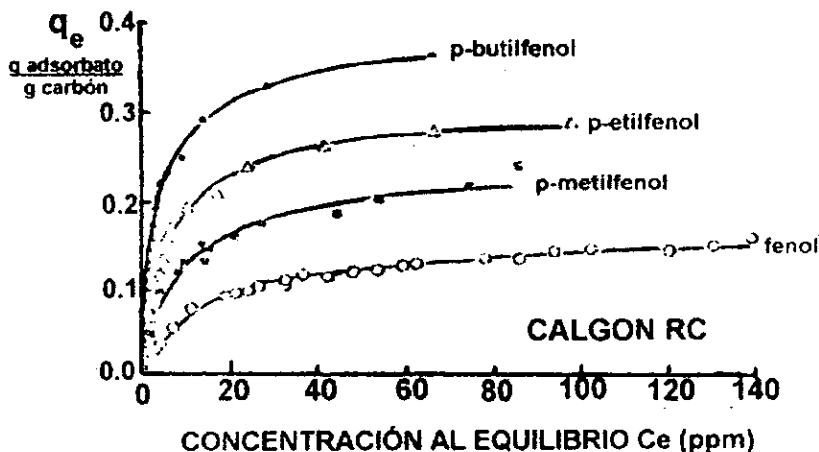


Figura 4.1 Isoterma de adsorción para alquilfenoles.

Aproximadamente el 20% de la superficie total está en los poros más pequeños que las moléculas de fenol y existe la probabilidad también de una reducción en el área superficial disponible cuando las moléculas adsorbidas sobre la abertura de un poro bloqueen el acceso a otros sitios. No obstante, siendo este efecto muy probable no es dominante ya que si así fuera los valores de  $Q'$  para fenoles sustituidos deberían ser menores que el valor para el fenol y no es así. Por lo tanto la diferencia entre los valores para  $Q$  y  $Q'$  puede ser debida principalmente a la heterogeneidad de la superficie ó a las interacciones entre las moléculas adsorbidas.

#### i) Pirólisis del adsorbato y oxidación del residuo.

En diferentes pruebas se determinó el porcentaje de residuo resultante de la pirólisis de diversos compuestos adsorbidos en carbón activado. Para determinar la cantidad de residuo formada fue necesario pirolizar al adsorbente junto con el adsorbato, determinar la cantidad total de material carbonizado y también calcular la pérdida de peso sufrida por un carbón activado virgen tratado en condiciones similares a las que la pirólisis fue realizada; el carbón así tratado fue considerado como blanco de la corrida experimental. El porcentaje residual es expresado

frecuentemente como el porciento en peso del residuo correspondiente a cada unidad de peso del carbón base.

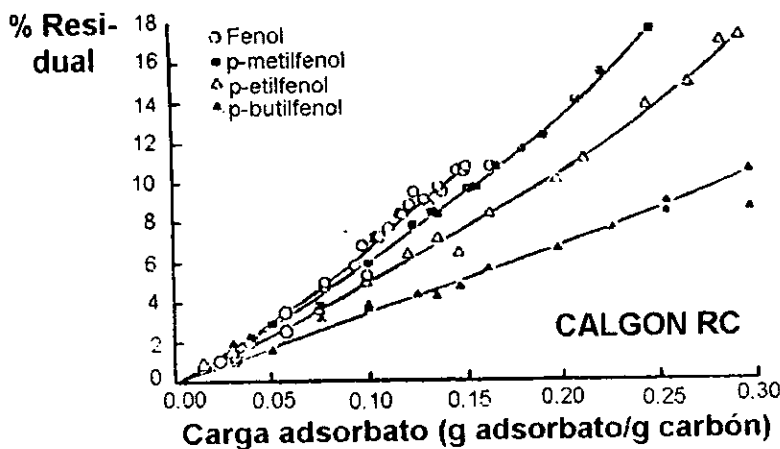


Figura 4.2 Residuos de la pirólisis de alquifenoles.

La cantidad de residuo obtenido de la pirólisis de fenoles adsorbidos se incrementa de una manera muy aproximadamente lineal con la carga del adsorbato, tal como se muestra en la figura 4.2. Además, para una carga dada, la cantidad de residuo disminuye con el incremento en el peso molecular del adsorbato, sugiriendo que el residuo llega principalmente de los anillos aromáticos y que los grupos laterales son eliminados durante la pirólisis.

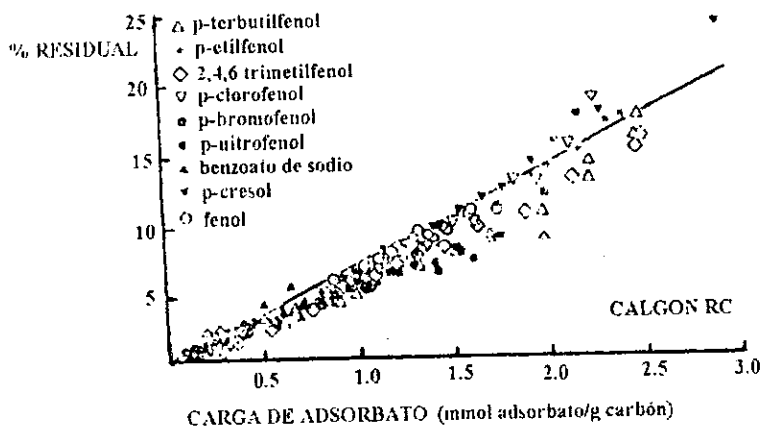
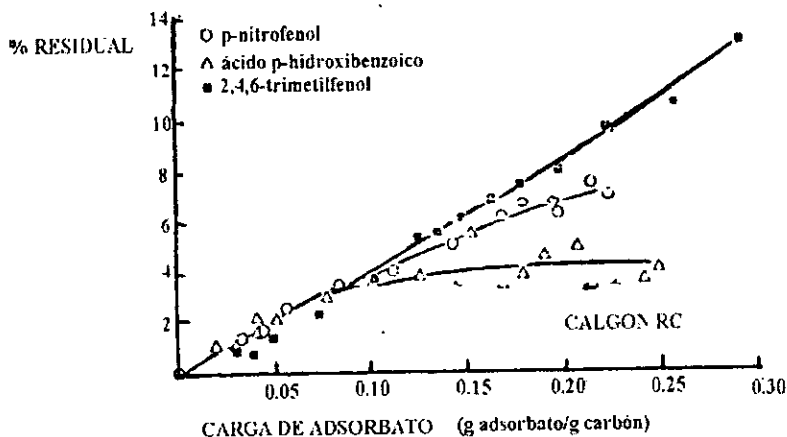


Figura 4.3 Residuos provenientes de la pirólisis como función de la carga molar.

Resultados similares fueron obtenidos cuando se comparó al metilfenol con el trimetil fenol ó al fenol con clorofenol y bromofenol (9). Los datos para algunos adsorbato se grafican juntos de tal manera que se pueden representar en un mismo gráfico tanto la cantidad de residuo como la carga del adsorbato considerando una base molar, como se muestra en la figura 4.3. La línea recta muestra el residuo que se esperaría considerando la cantidad exacta de átomos de carbón en el anillo aromático, esta cantidad sería igual a 0.072 g/g de carbón base, si la carga del adsorbato fuera igual a 1 mmol/g. Se observa que la mayoría de los datos caen solo ligeramente abajo de esta línea, lo cual es consistente con la hipótesis correspondiente a la pérdida de prácticamente todos los grupos laterales durante la pirólisis y además concuerda con la pérdida de sólo una pequeña fracción de los carbonos del anillo aromático. La figura muestra también que los datos del benzoato de sodio caen arriba de la línea, lo cual se explica si consideramos que las sales de sodio permanecen en la superficie carbonosa, produciendo una mayor cantidad de residuo.

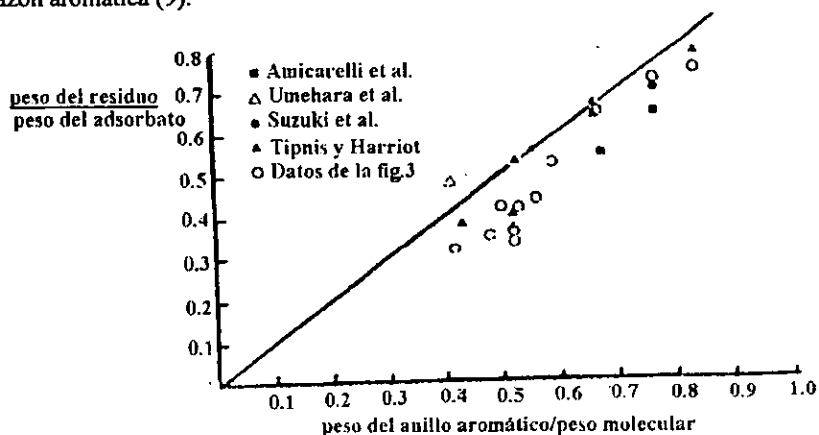


**Figura 4.4 Residuo proveniente de la pirólisis de fenoles oxigenados.**

Las pirólisis del p-nitrofenol y del ácido p-hidroxibenzoico (figura 4.4), muestran una tendencia diferente de la correspondiente a los alquilfenoles. Para bajas cargas de adsorbato, el residuo se incrementa linealmente con dicha carga y es aproximadamente 0.8 del valor que se puede predecir en base a la cantidad de carbonos aromáticos. Posteriormente el residuo se incrementa más ligeramente con el aumento en la carga del adsorbato, y en el caso del ácido p-hidroxibenzoico alcanza un valor aproximado del 4% de residuo, cantidad en la cual se estabiliza. Esta pequeña cantidad de residuo presente, probablemente es causada por la reacción entre el oxígeno de los grupos sustituyentes con los carbonos aromáticos de anillos adyacentes; este es un proceso que resulta ser más probable a altas concentraciones superficiales de las moléculas adsorbidas.

Hasta el momento se ha comparado la cantidad de residuo remanente con aquella que se esperaría considerando el total de los átomos de carbono aromáticos, pero en el caso de la

pirólisis de compuestos con múltiples anillos aromáticos es conveniente establecer una razón aromática. La razón aromática se calcula dividiendo el peso total de los átomos de carbón aromáticos entre el peso molecular. Basándose en los datos que corresponden a los fenoles, la razón del peso residual al peso del compuesto adsorbido es un valor de 0.8 a 0.9 veces la razón aromática. Para el 2-naftol, la razón aromática es igual a 0.834 y las pruebas de pirólisis han mostrado que el residuo es 0.75 veces la carga del adsorbato, el cual es a su vez, igual a 0.9 veces la razón aromática (9).



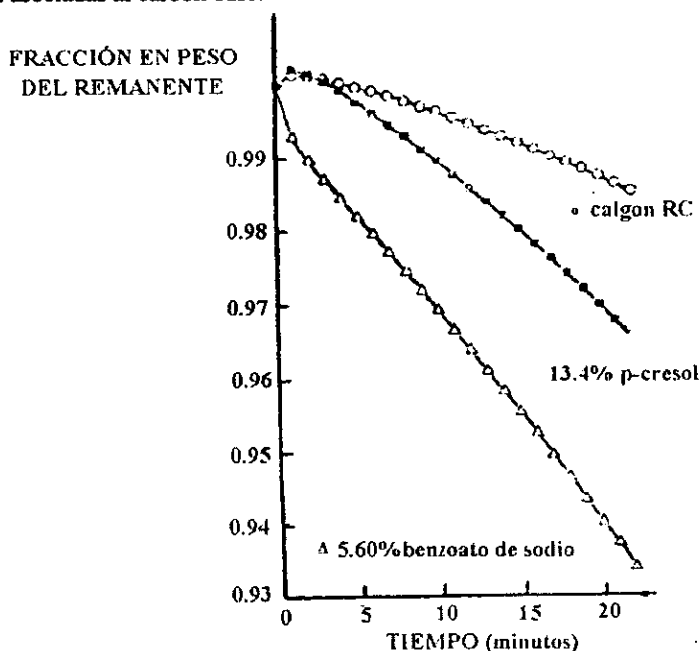
**Figura 4.5 Comparación de la razón pirolizada y la razón aromática.**

Algunos de los estudios publicados referentes a la pirólisis de carbón activado con diferentes compuestos adsorbidos son comparados con los resultados representados en la figura 4.5. Únicamente los datos correspondientes al fenol (13), obtenidos por Suzuki et al (1978) fueron incluidos en dicha figura, dado que su gráfica TGA para fenol permite determinar el peso del adsorbente perdido a una temperatura de 700°C. Para los otros componentes solo ha sido reportada la cantidad de residuo que queda al realizar la pirólisis a 800°C, y en este caso no es factible utilizar este dato ya que pudo haber sido significativa la pérdida de peso entre 700 y 800°C.

Los resultados de Amicarelli et al. (1979) para el fenol y la anilina (10) son muy aproximados a los resultados representados en la figura 4.5, aunque las temperaturas a las que se realizó la pirólisis no fueron especificadas. Las pirólisis estudiadas (5) por Tipnis y Harriot (1986) muestran también cierta concordancia con la figura 4.5. Como resulta lógico, una concordancia exacta entre diferentes experimentos no es una condición que necesariamente deba cumplirse ya que diferentes factores tales como la velocidad de calentamiento y el tipo de carbón utilizado tienen una marcada influencia sobre la cantidad de residuo formado durante la pirólisis.

Si los residuos de la pirólisis de varios adsorbatos provienen principalmente de los átomos de carbón aromáticos, entonces los depósitos formados deben tener propiedades similares, una de estas propiedades es lo que se conoce como reactividad. La reactividad de los depósitos

residuales carbonizados puede ser estimada por comparación entre la velocidad de reacción para diferentes cantidades de residuo provenientes de un mismo adsorbato y aquellas velocidades de reacción asociadas al carbón base.



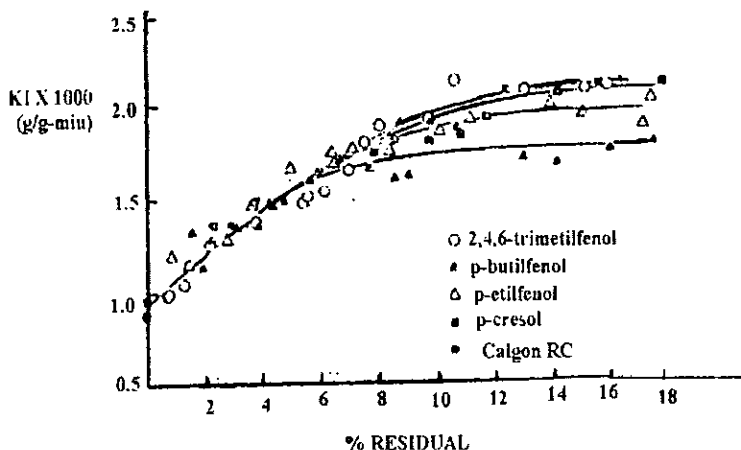
**Figura 4.6** Perfiles de los porcentajes iniciales de quemado para carbón fresco y carbón usado.

Las curvas típicas de pérdida de peso debido a la pirólisis son mostradas en la figura 4.6. En la mayoría de los casos hubo un ligero incremento en el peso debido a la quimisorción del oxígeno y consecuentemente, la velocidad de reacción se incrementó gradualmente. La velocidad de reacción comprendida entre un 0.5 y un 2.5% de quemado (pérdida de peso debida al proceso de oxidación) fue tomada como la velocidad inicial. La velocidad de oxidación inicial para residuos de alquifenoles, medidos a 500°C con 7.5% de oxígeno en el gas activante, son mostrados en la figura 4.7. La velocidad de reacción se incrementa de forma aproximadamente lineal respecto a la cantidad de residuo y se estabiliza aproximadamente entre un 10 y un 15% de residuo. Existe una pequeña diferencia en la actividad para los residuos de los cuatro adsorbatos. La pendiente inicial de la gráfica indica que los depósitos son de 12 a 15 veces más activos que el carbón base por unidad de peso de carbón. Esto está de acuerdo con la razón de 15 reportada para depósitos de p-nitrofenol (5) en un carbón Westvaco (Tipnis and Harriott, 1986).

No es posible calcular la reactividad de una unidad de área de carbón base, ya que el área superficial del residuo depositado y la del carbón base no pueden ser determinadas separadamente. No obstante si el residuo tiene una estructura grafitica y forma una capa de un



átomo de espesor, entonces 0.1g de residuo tendría un área superficial de  $130 \text{ m}^2$ , suficiente para cubrir solo una pequeña fracción del área superficial total. Esta cantidad de residuo duplica la reactividad de la muestra, por lo tanto el depósito formado debe ser al menos diez veces más reactivo que el carbón base por unidad de área.



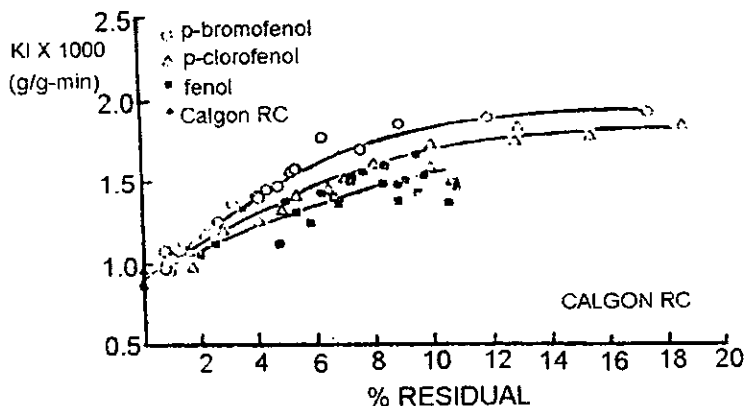
**Figura 4.7 Velocidades iniciales de oxidación para residuos de fenoles.**

Esta más alta reactividad puede ser debida a que una fracción mayor de los átomos están en las orillas de los cristalitos que conforman al carbón activado. Se piensa que la reacción de oxidación del carbón que forma al grafito ocurre primero en las orillas de los cristalitos y no ataca sobre la base del plano hexagonal. Los residuos de clorofenol ó bromofenol son también más reactivos que el carbón base, como se muestra en la figura 4.8. El incremento es un poco mayor que para los depósitos de fenol pero menor que el establecido para alquilfenoles, según la figura 4.7. La ausencia de efectos inhibitorios o catalíticos pronunciados indican que la mayoría de los halógenos son perdidos en la pirólisis, dejando en el carbón un depósito muy parecido al proveniente de otros compuestos aromáticos.

El efecto de la temperatura sobre la reactividad respecto al oxígeno fue estudiada en carbones que contienen el 4.5% de residuo de p-bromofenol. Para temperaturas entre 500 y 640°C, la energía de activación fue de 32 kcal/mol. A altas temperaturas la energía de activación fue de solo 13 kcal/mol (este dato se obtuvo utilizando un carbón activado Calgon RC). El rompimiento mostrado en la figura 4.9 marca la transición entre dos diferentes etapas controlantes de la reacción, la primera de ellas corresponde a una reacción superficial y la segunda a la quimisorción de oxígeno. Esta situación fue detectada por Cheng and Harriot (1986), quienes pudieron determinar que el rompimiento mostrado en la figura 4.9 no es debido a un efecto de transferencia de masa.

La mayor velocidad de oxidación de los residuos de la pirólisis indica la existencia de un mayor número de sitios activos respecto a aquellos que están presentes en una igual área superficial de carbón virgen. Dos métodos de medición del oxígeno superficial fueron usados

para observar si había una correlación entre la reactividad y la cantidad de oxígeno quimisorbido. El primero de estos métodos es el que se realiza en la mayoría de las pruebas de oxidación en las cuales el peso de la muestra se incrementa (después de que el oxígeno ha sido administrado) hasta alcanzar un máximo y a partir de entonces decrece con el tiempo tal como se muestra en la figura 4.6. El peso máximo ganado (una vez alcanzado el equilibrio con el oxígeno) fue tomado como una medida del oxígeno quimisorbido, sin embargo, es conveniente hacer notar que la cantidad real de oxígeno superficial por unidad de área debe ser aun mayor debido a que una fracción del carbón ya ha sido eliminado (como óxido) cuando el máximo de tiempo fue alcanzado. El segundo método consiste en la quimisorción de oxígeno a temperaturas entre 300 y 400°C, en este caso la velocidad de oxidación fue mucho menor.



**Figura 4.8 Velocidad de oxidación de residuos provenientes de fenoles halogenados.**

La cantidad de oxígeno adsorbido, cuando se cuenta con las condiciones adecuadas para que se lleve a cabo la reacción de oxidación, es mostrada en la figura 4.10. El oxígeno así adsorbido corresponde a carbones activados con residuos de alquilfenoles. El oxígeno quimisorbido al equilibrio se incrementa con el porcentaje de residuo remanente a valores aproximadamente del doble de los estimados para el carbón base. El incremento en la reactividad es aproximadamente el mismo que el mostrado en la figura 4.7. Sin embargo en el caso de residuos provenientes de fenoles halogenados, no se muestra cambio ó decrecimiento en el oxígeno adsorbido al alcanzar el equilibrio (ver figura 4.11) a pesar de que el residuo fue más reactivo que el carbón base (11).

Las pruebas de quimisorción a bajas temperaturas fueron hechas únicamente para el caso del carbón con residuos de p-cresol. La velocidad de quimisorción fue mas alta que para carbón base, también lo fue la velocidad de oxidación realizada a valores medio y alto del rango de temperaturas utilizado, tal como se muestra en la figura 14.12. Sin embargo, el oxígeno total quimisorbido a 300°C corresponde a un área superficial activa de 25.5 m<sup>2</sup>/g, solo ligeramente más alta que para un carbón Calgon RC cuya área superficial es de 21.9 m<sup>2</sup>/g. Así pues el incremento en la quimisorción del oxígeno mide generalmente el incremento de la reactividad respecto al oxígeno pero no hay suficientes resultados para establecer una correlación cuantitativa.

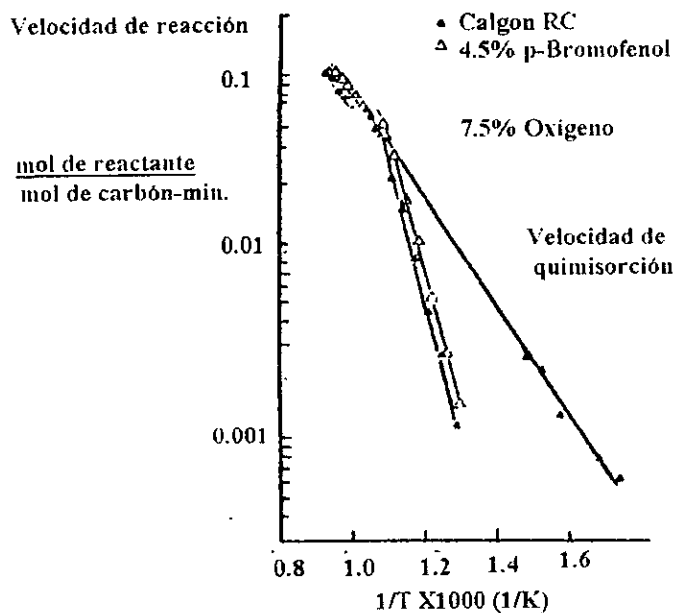


Figura 4.9 Gráfica de Arrhenius para residuos de p-bromofenol.

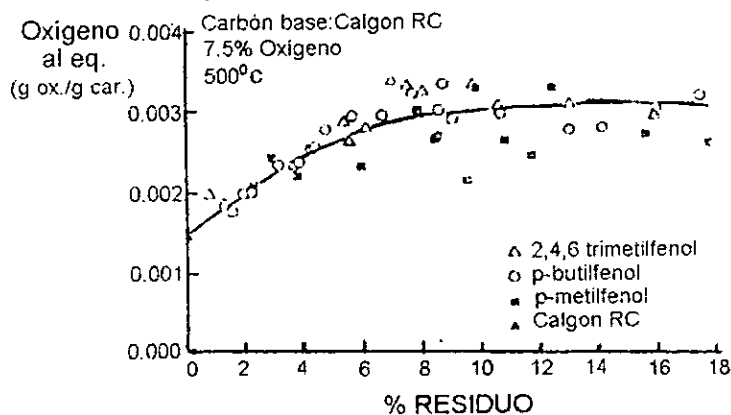


Figura 4.10 Quimisorción de oxígeno realizada por residuos de alquilfenoles.

La reactivación térmica ha llegado a ser una técnica de gran importancia para restituir la actividad al carbón activado utilizado en procesos de tratamiento de aguas. Debido al uso tan extendido que tiene este adsorbente es que han sido diseñadas diversas unidades comerciales de regeneración de carbón activado; en dichas unidades el centro del sistema corresponde al horno que se utiliza.

Alrededor de 100 sistemas para tratamiento de aguas de deshecho de origen industrial, que utilizan carbón activado, han sido instaladas en años anteriores. Las aplicaciones en que estos sistemas han demostrado ser adecuados incluyen la eliminación de materiales tóxicos de corrientes concentradas así como eliminación de materiales orgánicos disueltos en aguas efluentes de plantas de coque (12).

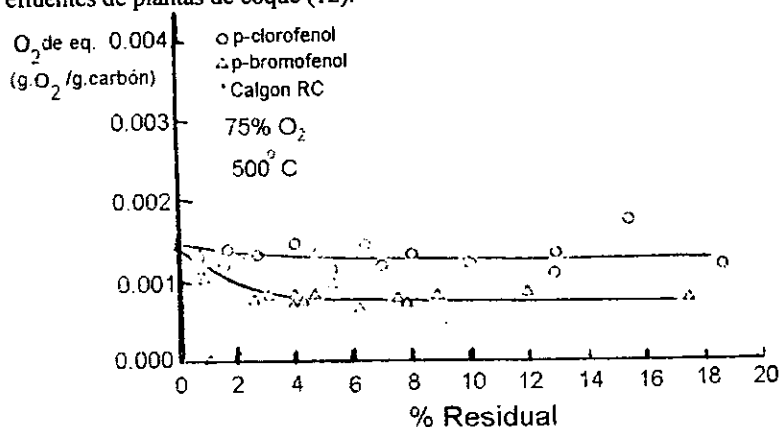


Figura 4.11. Quimisorción de oxígeno por residuos de fenoles halogenados.

Existen diferentes tipos de hornos que pueden ser usados sin embargo, los que se utilizan comercialmente son básicamente dos, uno de ellos es el horno de múltiple fogón y el otro es el horno rotatorio de fuego directo, cada uno de ellos presenta características diferentes por lo que resulta conveniente realizar un balance entre las ventajas y limitaciones que cada uno presenta y dependiendo de las condiciones específicas con las que se cuenta para realizar la regeneración, se puede elegir el sistema más conveniente a utilizar.

A pesar del uso tan extendido de las plantas de tratamiento de aguas, los sistemas de reactivación del carbón no son así de comunes. De más de 100 sistemas de adsorción, únicamente son alrededor de 20 los que reactivan el carbón usado en el mismo sitio de ubicación de sistema. Debido a su alto costo, está prácticamente prohibido el uso exclusivo de carbón virgen como materia prima base en los proyectos para tratamiento de aguas residuales y si además consideramos que la llamada regeneración química es factible únicamente en un número limitado de casos, contando con el problema adicional que representa la destrucción del regenerante químico, podemos comprender la importancia práctica de los métodos térmicos de regeneración.

Así pues, las compañías que contemplan la instalación de una unidad de tratamiento de aguas con carbón activado deben considerar también la todavía poco común tecnología llamada

regeneración térmica antes de decidir si la regeneración debe hacerse dentro de la planta ó a través de una compañía externa.

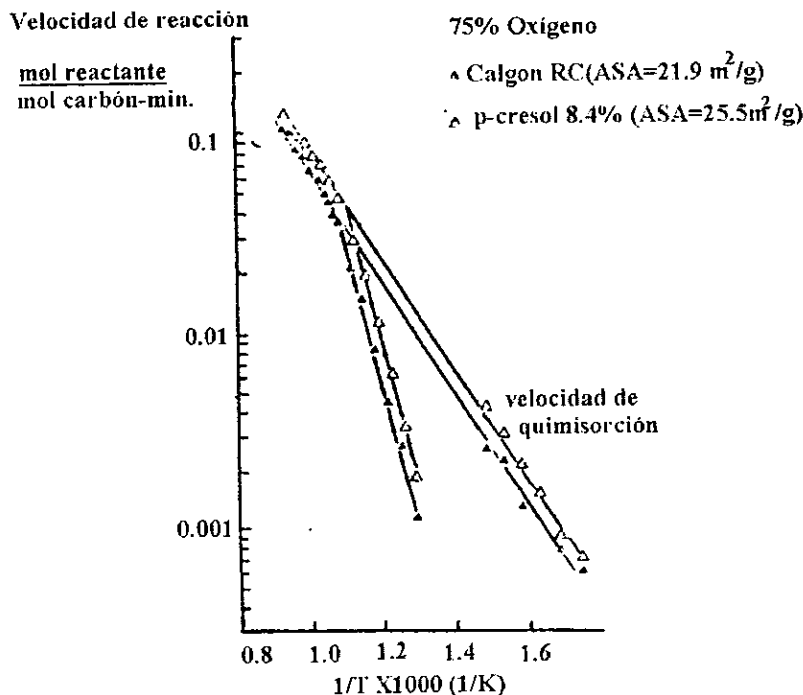
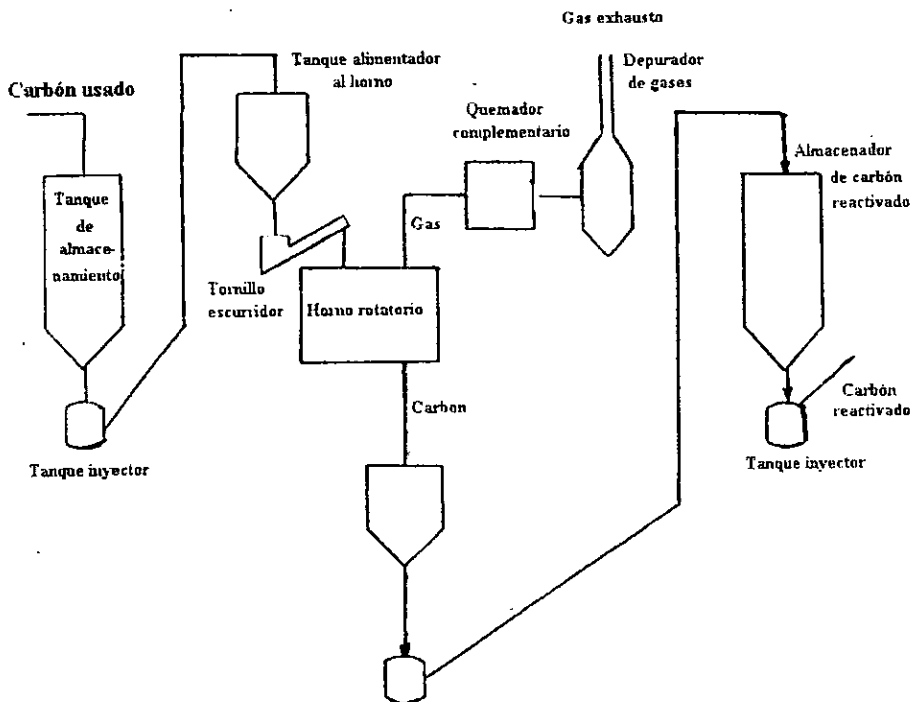


Figura 4.12 Diagrama de Arrhenius para residuos de p-cresol.

#### b) EQUIPOS PARA REACTIVAR TÉRMICAMENTE AL CARBÓN ACTIVADO Y SUS PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE OPERACIÓN.

El proceso de regeneración térmica requiere que el carbón usado en los adsorbedores sea diluido en agua y posteriormente se transfiera como una pasta aguada (slurry) primero a un tanque de almacenamiento (figura 4.13) y después a un tanque que a su vez alimenta a un horno elevado. La alimentación al horno es realizada dosificando por medio de un tornillo rociador, este consiste en un transportador inclinado que sirve con el doble propósito de escurrir el agua del carbón en el slurry y además proporcionar un sello de agua para el tope superior del horno. El carbón ya escurrido, pero aún húmedo y conteniendo de un 40 a un 50% de agua (lo cual depende del tamaño de gránulo del carbón y de su temperatura) fluye por gravedad hacia el interior del horno. El carbón reactivado abandona el horno también por gravedad, fluyendo al interior de un

tanque enfriador el cual tiene la doble función de humedecer el carbón reactivado por contacto con el medio ambiente y proveer un sello de agua para el fondo del horno.



**Figura 4.13 Diagrama de un sistema de regeneración térmica de carbón activado.**

El carbón activado es transferido al adsorbedor vía un tanque de almacenamiento. En la mayoría de las plantas, se aplica un quemado posterior el cual es acompañado de la eliminación de gases de combustión, esto con la finalidad de destruir los residuos orgánicos y también las partículas sólidas en el gas de salida del horno. Además, con la finalidad de compensar las pérdidas de carbón debidas al procesos de oxidación se debe agregar carbón de reposición al tanque de almacenamiento en las cantidades necesarias.

Ambos tanques de almacenamiento, los cuales están generalmente forrados de acero y provistos con fondo cónico, deben estar diseñados para conservarse llenos de 5 a 10 días, de acuerdo a la rutina de mantenimiento del horno y a los horarios de trabajo. El tanque de

alimentación al horno debe tener forro de acero, con fondo cónico y además tendrá que estar dimensionado para contener el equivalente a un cambio de operación.

El slurry de carbón puede ser transferido ya sea por eductores, bombas de slurry ó por un tanque inyector operado por aire ó agua a presión. Si se elige el uso de bombas ó de eductores para transferir al carbón, el slurry debe estar diluido a menos de una libra de carbón por galón de agua, esto último con el fin de reducir la abrasión ó la erosión de las líneas de transferencia. Si se prefiere el uso de un tanque inyector, el slurry puede ser más denso, con una densidad del orden de tres libras por galón.

Una vez que las líneas de slurry han sido lavadas y están libre del carbón, lo cual debe hacerse después de cada transferencia, no se presentará corrosión galvánica y por lo tanto la utilización líneas de acero al carbón será satisfactoria. Si el agua a tratar es corrosiva, entonces se requerirán materiales de construcción que deben ser resistentes a la misma. Todas las líneas de carbón-slurry en el sistema deben ser equipadas con conexiones para realizar limpieza periódica.

El corazón del sistema de regeneración térmica está constituido por el horno, el cual da el tratamiento al carbón mediante tres etapas sucesivas a saber: secado, horneado y reactivación.

Durante la primera etapa que es la de secado, la temperatura se incrementa hasta aproximadamente 100°C, a dicha temperatura se lleva a cabo la evaporación de la humedad y simultáneamente se elimina junto con el vapor de agua la mayoría de los componentes orgánicos volátiles del carbón granular. Posteriormente la temperatura del carbón es elevada hasta valores comprendidos entre 649 y 760°C, a éstas condiciones algunas moléculas orgánicas presentan crackeo térmico convirtiéndose en hidrocarburos volátiles y algunos otros compuestos orgánicos son evaporados. Al mismo tiempo se deposita el adsorbato carbonizado en la estructura porosa de los gránulos de carbón (13).

Por último el carbón es quemado junto con una pequeña cantidad de carbón fresco que sirve para compensar las pérdidas por gasificación, en esto consiste la etapa final del proceso de reactivación la cual se lleva a cabo a temperaturas entre 871 y 982°C. En estas condiciones los compuestos adsorbidos han sido totalmente carbonizados, la fase crítica del proceso global es la etapa de reactivación durante la cual el carbón es quemado selectivamente. En esta etapa la cantidad de vapor de agua adicionado al horno y la concentración del oxígeno deben ser controladas cuidadosamente para lograr una gasificación óptima del carbón con pérdida mínima de los gránulos de carbón.

Los dos tipos de hornos comercialmente más usados son el horno de múltiple fogón (figura 4.14) y el horno rotatorio (figura 4.15). Ambos son empleados en instalaciones comerciales y ambos pueden alcanzar una calidad aceptable y aproximadamente equivalente en el carbón reactivado. La selección entre éstos dos descansa en un balance que incluye varios factores, tales como costo, requerimientos de área, consumo de combustible, relación de recirculación, control de corrosión, mantenimiento, facilidad para efectuar paros en el proceso y sobre todo factores de operación. Además, es necesario considerar que la selección del tipo de horno que se va a utilizar tiene relación con problemas hasta cierto punto comunes y que ya han sido experimentados en sistemas de reactivación, ejemplos de estos problemas son la corrosión, la escoriación, la pobre calidad del carbón reactivado, las altas pérdidas de carbón, las interrupciones en la alimentación, la falla en los fogones, así como la erosión y corrosión en las

líneas de slurry. El papel que juega el horno en estas consideraciones es apreciado más claramente a través de una comprensión más completa de lo que es un horno.

### i) Hornos de múltiple fogón.

De cuatro a ocho fogones son usados en los hornos de reactivación de carbón; éste horno consiste en un cilindro refractario vertical, con líneas de acero en el interior de la coraza que contienen los fogones, uno arriba del otro y un eje central rotatorio que dirige un brazo agitador a través de los fogones (figura 4.14). La columna central y el brazo agitador están huecos con la finalidad de ser enfriados con aire proveniente de la descarga de un ventilador centrífugo en el interior del eje. Un sello de arena en la parte superior del horno y uno de agua ó de arena en el fondo evitan la entrada de aire del exterior.

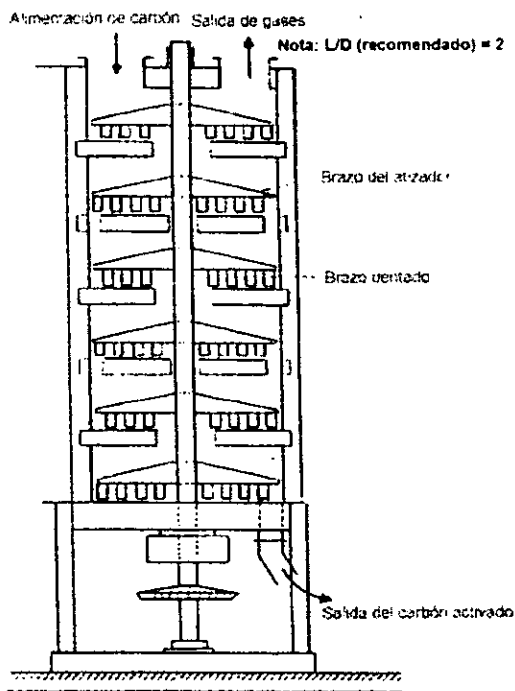


Figura 4.14 Horno reactivador de múltiple fogón.

El carbón entrante que se encuentra en la cercanía del borde superior del fogón es movido con un rastrillo hacia el centro y cae por una abertura central al siguiente crisol, de donde el agitador lo mueve hacia el exterior otra vez por un sendero espiral hacia el borde. Este patrón de



flujo es repetido a través de los subsecuentes pares de crisoles, hasta que el carbón reactivado es descargado en el borde del crisol del fondo (figura 4.14).

Unos quemadores con boquilla tipo mezclador que usan ya sea gas combustible ó gas natural son armados sobre la coraza de tal forma que dirigen sus flamas tangencialmente dentro del espacio sobre los fogones. Generalmente, estos quemadores son armados en la base de dos ó tres fogones, con dos quemadores por cada fogón en un horno pequeño y tres quemadores similarmente localizados en hornos grandes. Es posible utilizar también los llamados quemadores retardados los cuales sirven para destruir compuestos orgánicos y eliminar partículas residuales. Estos quemadores pueden ser armados arriba del tope del fogón.

El vapor para controlar la etapa de reactivación es agregado a través de unas puertas instaladas sobre el fondo de tres fogones.

Las interrupciones frecuentes de la alimentación producen variaciones en la temperatura de los fogones de este tipo de hornos, lo cual puede debilitarlos y finalmente producirles fisura ó fractura. Minimizando el número de interrupciones de la alimentación y manteniendo la operación en estado estacionario es posible lograr de 3 a 5 años de vida para los fogones superiores.

Los compuestos de sodio pueden ocasionar fracturas por ataque al ladrillo refractario y por formación de escoria. La escoria es formada cuando el sodio, los fosfatos ó ciertos compuestos orgánicos que provienen de los poros del carbón reaccionan con el sílice y alúmina del refractario del horno. Generalmente la escoria puede ser conservada en un mínimo por un tratamiento previo del carbón y con un cuidadoso control de las condiciones del horno.

Una inadecuada eliminación de agua resulta en una excesiva cantidad de la misma y el choque térmico puede producir fractura en los fogones de la parte superior.

En general, la vida útil de los fogones es una función de la manera en la cual el horno es operado. Si hay interrupciones frecuentes en la alimentación del carbón y se presentan operaciones cíclicas entonces se tendrá como consecuencia lógica un menor tiempo de vida en el equipo.

## **ii) Horno rotatorio de fuego directo.**

Un horno rotatorio consiste en un cilindro de acero forrado con refractario, cerrado por ambos lados con una cubierta fija y montado sobre dos ó tres apoyos de muñón, este cilindro muestra además una pendiente descendente cuya parte alta se encuentra en la entrada y la parte más baja a la salida (como se muestra en la figura 4.15). En su interior circulan los gránulos de carbón con un flujo ya sea en el sentido de la corriente ó en contracorriente con los gases de combustión y con el vapor de agua utilizado en la gasificación selectiva. Un control de velocidad variable debe ser acoplado a un reductor de velocidad y a una rueda ceñida sobre la coraza que tiene como función el que gire el horno. El carbón húmedo que se va a reactivar entra sobre la flecha a través de un tornillo de alimentación ó por un conducto que va de arriba hacia abajo y el carbón que ha sido reactivado a temperaturas entre 649 y 760°C descarga por la parte más baja para caer por un conducto al interior del tanque de reposo, el cual actúa como sello alrededor del lado de menor altura del conducto. El control de la atmósfera en el interior del horno es lograda por medio de una cierta razón aire-combustible en el quemador además de la adición de vapor a

través de una puertecilla la cual junto con el quemador está montada sobre la capucha de descarga. El vapor y los gases de combustión son contenidos por un sello entre el horno y la línea cubierta de refractario; éstos escapan a temperaturas entre 260 y 427°C a través de un ducto en la capucha de alimentación. En la mayoría de las instalaciones, los gases de escape son conducidos a un proceso de quemado posterior el cual tiene como función completar la combustión de los orgánicos y del carbón fino remanente para ser así barridos al exterior del horno. Las instalaciones más recientes requerirán probablemente la inclusión de un código que indique el tipo de contaminantes generados por los equipos de acuerdo a la legislación correspondiente.

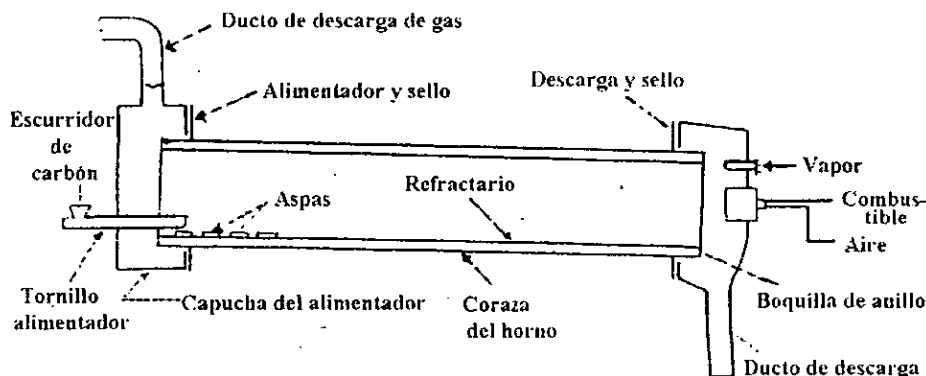


Figura 4.15 Horno rotatorio de fuego directo.

### iii) Criterios de selección (13).

**Costo.** Los costos totales tanto para un horno de múltiple fogón como para el horno rotatorio son aproximadamente los mismos. El precio de compra del horno de múltiple fogón es generalmente más alto, pero su instalación cuesta menos por lo que el costo total de ambos equipos una vez instalados es aproximadamente el mismo.

**Área.** La preparación del lugar de instalación, la cimentación y el costo de la estructura son más altos para el horno rotatorio porque es mucho mayor su requerimiento de área.

**Consumo de combustible.** Los ladrillos refractarios usados como aislamiento en la parte de atrás del horno de múltiple fogón reducen las pérdidas de calor, mientras que en el horno rotatorio no es factible un aislamiento similar. Además el horno rotatorio tienen una mayor área superficial. Consecuentemente, el consumo de energía es más alto con el horno rotatorio que con el de múltiple fogón. Los rangos de consumo de energía en Btu por libra de carbón activado regenerado, sin considerar el combustible usado en el quemador adicional son:

a) Horno de múltiple fogón	2,500-4,500 Btu/lb
b) Horno rotatorio	3,500-8,000 Btu/lb

**Capacidad de diseño.** Debido a que en el horno de múltiple fogón es posible contar con controles de temperatura en diversas zonas del equipo, el factor de diseño que es necesario aplicar con la finalidad de lograr una calidad equivalente de carbón reactivado es de aproximadamente 35%. En el caso del horno rotatorio el cual cuenta con un sólo punto de alimentación de carbón y de adición de vapor, la velocidad de rotación es el mejor medio para controlar la temperatura. Es por ello que en este tipo de horno el factor de diseño es de aproximadamente 50%.

**Control.** Debido a las distintas zonas, cada una de ellas con posibilidad para regular el porcentaje de quemado y las concentraciones tanto de aire como de vapor, es que el horno de múltiple fogón ofrece un mejor control durante la reactivación. Sin embargo, cuando un horno rotatorio es adecuadamente dimensionado, no existe ventaja dado que dicho horno funcionará satisfactoriamente.

**Corrosión y escoria.** Algunas corrientes de desechos industriales contienen impurezas inorgánicas (la mayoría como sales de cloruros y sulfuros de calcio y sodio) las cuales causan corrosión y formación de escoria en el horno. Puesto que el horno de múltiple fogón tiene más partes expuestas, es más susceptible a la corrosión. El diente y el brazo del agitador son costosos y con un mayor tiempo de entrega puesto que deben ser moldeados, lo cual no sucede con las piezas de un horno rotatorio debido a que son fabricadas a partir de placas metálicas que están fácilmente disponibles. En algunas ocasiones, debido a la corrosión, será necesario cambiar algunas partes mecánicas antes que el tiempo de vida útil esperado haya concluido.

La escoria acumulada en un horno de múltiple fogón requerirá paros periódicos para eliminar este material, mientras que la escoria en un horno rotatorio es eliminada a lo largo del mismo junto con el carbón reactivado. Así, la escoria es eliminada sin parar el sistema.

**Mantenimiento.** La experiencia indica que el horno de múltiple fogón tiene un costo de mantenimiento más alto por las siguientes razones:

-La corrosión y la escoria originan paros para realizar reparaciones.

-Es más costoso reemplazar el brazo y el diente agitador que las piezas del horno rotatorio.

-El horno de múltiple fogón es difícil de reparar pues toda reparación debe hacerse en el sitio en el que está construido, así que toma más horas-hombre el reconstruir un fogón que reemplazar los ladrillos en un horno rotatorio.

-Es mayor la cantidad de instrumentos de control requerido por un horno de múltiple fogón que para un horno rotatorio.

**Interrupciones en la alimentación.** Aunque los paros periódicos planeados deben ser efectuados sin daño, se sabe que en el horno de múltiple fogón los fogones superiores pueden ser dañados por el ciclo de temperaturas originado por la interrupción de la alimentación. En contraste, para un horno rotatorio las interrupciones de la alimentación no deben ser un problema ya que el refractario es menos afectado por el ciclo de temperaturas.

**Factores de operación.** Debido a las características de operación mencionadas previamente, los factores de operación para hornos rotatorios son generalmente mayores en comparación con los correspondientes a los hornos de múltiple fogón. Mientras que en los primeros, los factores de operación asociados son del 85 al 90% en los segundos son del 75 al 90% solamente. Estos factores de operación fueron obtenidos cuando los sistemas de

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

regeneración fueron aplicados a carbón activado utilizado en tratamiento de aguas de deshechos de tipo industrial.

**iv) PROBLEMAS DE FLUJO Y TRANSPORTE DE MATERIALES.** Además de los problemas asociados con el horno rotatorio y el de múltiple fogón, los sistemas de manejo de carbón exhiben algunos problemas característicos tales como corrosión, erosión y pérdidas de carbón en las líneas de flujo.

**Corrosión.** Deben efectuarse pruebas minuciosas de corrosión antes de seleccionar un revestimiento para los tanque de almacenamiento y demás equipos. También se sabe que la erosión del material de recubrimiento en las boquillas de salida del carbón ha sido un problema. El uso de placas ó láminas de acero inoxidable minimiza los problemas asociados con la corrosión. De manera similar, los tornillos de rociado y los tanques de reposo son generalmente construidos de acero inoxidable tipo 304 ó 316L. Dado que los tornillos de rociado son expuestos al slurry de carbón usado, éstos deben ser compatibles con el agua de deshecho.

**Erosión en la línea de slurry.** Se recomienda que la velocidad del slurry sea de 3 a 5 ft/seg., con el fin de prevenir por un lado la sedimentación y por el otro la abrasión. La línea debe ser tan directa como sea posible, con un número mínimo de codos y cuando estos sean necesarios, deben tener un amplio radio. También es necesario que todos los codos estén accesibles para inspecciones periódicas y reemplazamiento, por último se deben instalar conexiones para realizar lavados a intervalos frecuentes.

**Pérdidas de carbón.** Ya que la recuperación del carbón activado es el principal motivo para efectuar la reactivación es necesario establecer un diseño tal que minimice las pérdidas en los adsorbedores, en la transferencia de carbón, en los sistemas de manipulación, y en el almacenamiento de carbón así como en los sistemas de reactivación pueden llegar a ser únicamente del 5 al 7%. Las pérdidas dentro del horno de reactivación deben estar en un rango entre el 1 y el 3%, mientras que las pérdidas de carbón debidas a la oxidación selectiva durante la destrucción de los compuestos orgánicos son generalmente de un 2% como máximo.

La mayoría de las pérdidas de carbón granular ocurren durante el lavado a contracorriente en los adsorbedores, esto debido principalmente a la abrasión en las líneas de slurry y el derramamiento durante la transportación en las líneas de desbordamiento. Esto puede ser controlado mediante técnicas adecuadas de diseño y operación.

### **c) Regeneración por oxidación húmeda y caracterización de los adsorbentes recuperados.**

La restitución de la actividad de un carbón activado cuya capacidad de adsorción ha sido agotada utilizando una oxidación húmeda controlada fue descubierta al inicio de la década de los 50's. Desde esa época este método de regeneración es considerado como de gran utilidad en sistemas de tratamiento de aguas residuales en los cuales es utilizado el carbón activado pulverizado, particularmente en aquellos sistemas en los cuales el adsorbente es agregado a un reactor biológico aerobio. Este tipo de tratamiento es llamado biofísico, dado que es la unión de una oxidación biológica y de una etapa de adsorción, siendo ésta última eminentemente física. La figura 4.16 es el diagrama de flujo de un sistema biofísico en el cual se incorpora el proceso de oxidación húmeda.

En este diagrama se representa un tanque de aereación que es el primer equipo que recibe al agua residual que aun contiene al carbón activado utilizado como adsorbente, posteriormente se realiza una etapa de sedimentación para lo que se utiliza un tanque de retención más. En el sedimento se encuentra el carbón activado y todo este material es bombeado a un intercambiador de calor en el cual se efectúa el precalentamiento antes de pasar al reactor.

En el reactor es donde se proporciona el tratamiento biofísico propiamente dicho, esto es la oxidación biológica por medio de un mecanismo de radicales libres (como ha sido propuesto) y la consiguiente eliminación de las especies adsorbidas por el carbón activado cumpliendo el objetivo que es la regeneración.

A continuación se describen las características del adsorbente recuperado por un sistema biofísico que opera continuamente. Además, se muestra la alta calidad del agua obtenida mediante la utilización de sistemas que tienen incorporada una etapa de oxidación húmeda en su recuperación. Este tipo de sistemas son clasificados como sistemas avanzados de tratamiento de agua (AWT) y se considera que son más efectivos que los sistemas secundarios de tratamiento por adsorción con lodo activado ó con carbón activado granular (15) los cuales son más comunes.

#### **i) Principios de la oxidación húmeda.**

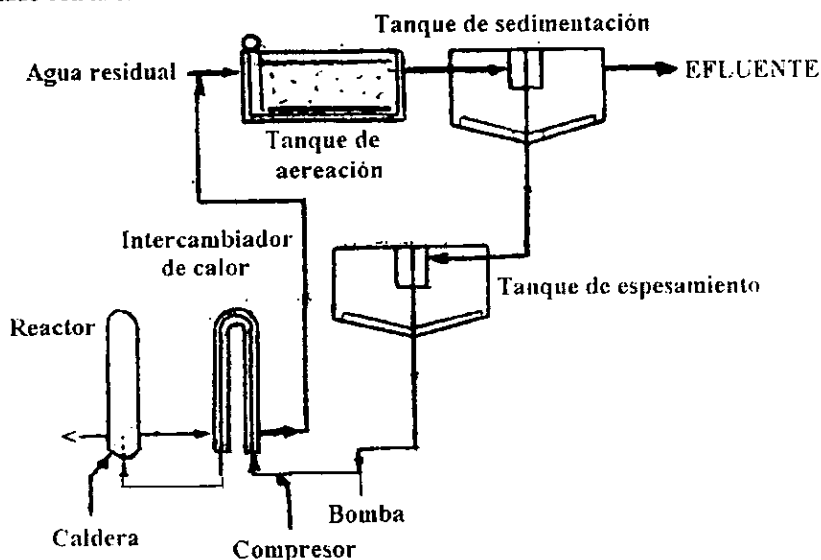
Antes de proceder a la discusión referente a la recuperación de los adsorbentes y a establecer la eficiencia del proceso de regeneración conocido como oxidación húmeda es conveniente revisar previamente la tecnología asociada a éste método de regeneración.

La oxidación húmeda de una solución acuosa que contiene al slurry consiste fundamentalmente en ponerla en contacto con un gas que contiene oxígeno a temperaturas que se encuentran entre 100 y 320°C, con presiones del orden de 100 a 3,000 psig. Las condiciones de oxidación son variables y depende del grado de oxidación que se quiere lograr, esto es, si se requiere una completa destrucción de los compuestos orgánicos ó solamente es necesaria una oxidación parcial selectiva.

Algunos productos similares han sido también identificados durante la oxidación húmeda de materia orgánica compleja. Estos productos que actúan como intermediarios de reacción son generalmente eliminados mucho antes de que la reacción sea completada y la forma en que son medidos es a través de la reducción de la demanda de oxígeno ó por evaluación completa de bióxido de carbono.

Quando se estudia la velocidad ó la extensión de una oxidación húmeda se hace necesaria la obtención de datos cuantitativos para establecer las ecuaciones que describen el proceso. Uno de los métodos más comunes para conocer las concentraciones de los reactivos y de los productos a cada tiempo es la selección de parámetros de seguimiento. Estos parámetros de seguimiento puede ser la concentración de un compuesto específico, el oxígeno utilizado, el bióxido de carbón formado ó la demanda química de oxígeno (COD). Si se conoce la forma en que se comporta el parámetro de seguimiento elegido, entonces es factible establecer cuantitativamente su relación con las concentraciones de los demás reactivos y también con los productos. Es muy frecuente que el parámetro de seguimiento no cambie dentro de un mismo estudio.

La mayoría de las referencias proponen un mecanismo de radicales libres en cadena para describir la regeneración por oxidación húmeda; éste es un punto de vista que generalmente ha sido aceptado (19). En el caso de que se efectúe la oxidación húmeda de compuestos que contienen no más de 1 ó 2 átomos de hidrógeno por cada átomo de carbono, tal como sucede con el fenol y la glucosa, se han identificados grupos funcionales oxigenados como intermediarios de reacción, estos grupos funcionales dan lugar a la formación de compuestos tales como son el ácido acético, acetaldehído y acetona, tal situación es mostrada en la figura 4.17. Debido a esto es que se considera que aquellos hidrógenos transferidos que propician el enriquecimiento de algún átomo de carbono deben ser consecuencia de algún mecanismo con radicales libres que esta asociado con la oxidación húmeda.



**Figura 4.16 Tratamiento biofísico de agua residual con recuperación del adsorbente por oxidación húmeda.**

El nitrógeno orgánico es generalmente convertido en amoníaco ó en nitrógeno elemental durante la oxidación húmeda. Sin embargo, debido a que han sido identificados compuestos heterocíclicos de nitrógeno se puede considerar que es factible que la oxidación húmeda ocasione la existencia de átomos de nitrógeno que contengan radicales que a su vez puedan llegar a condensar en alguna parte de la estructura del carbón activado adsorbente. Este es un fenómeno que se sabe que realmente ocurre y por ello incorpora un mayor grado de confiabilidad a la teoría de la oxidación húmeda.

## ii) Oxidación húmeda de un sistema biofísico de lodos.

La recuperación de adsorbentes de lodos biofísicos requiere que la oxidación húmeda sea una reacción controlada para eliminar la biomasa ya que es ésta la que, en última instancia, proporciona el rendimiento máximo de los sólidos activos. Un medio efectivo para controlar la extensión de la reacción de oxidación es mediante un adecuado control de la temperatura de reacción. Algunas pruebas han mostrado que la oxidación selectiva ocurre en un rango de temperaturas entre 200 a 240°C.

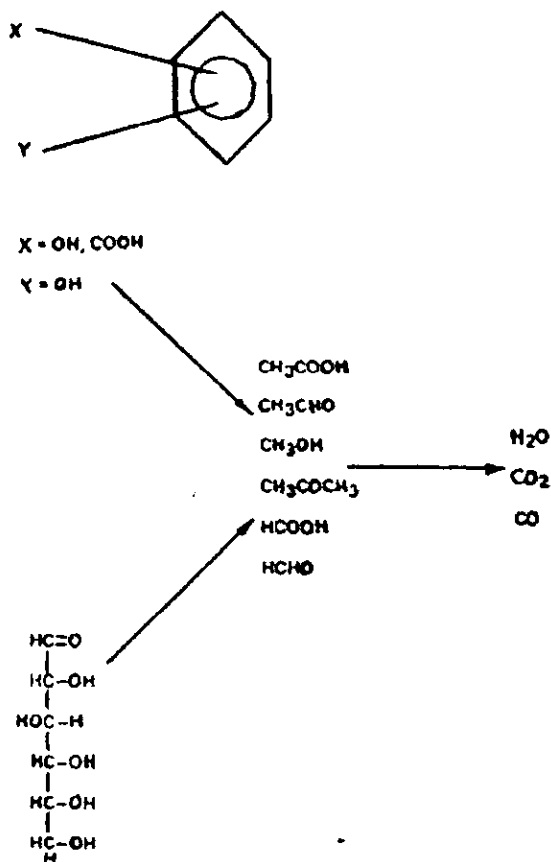


Figura 4.17 Intermediarios en la reacción de oxidación húmeda.

La figura 4.18 muestra los resultados basados en la cantidad de oxígeno usado y en los lodos activos eliminados para pruebas efectuadas por separado con carbón virgen en slurry y con lodos activos. A condiciones de oxidación similares una mayor destrucción de sólidos ocurre en los sólidos biológicos que en el carbón activado. Esta oxidación selectiva se observa más a temperaturas entre 215 y 230°C, éste es también el rango óptimo para la recuperación del carbón.

En las reacciones reales, donde hay competencia por el oxígeno disponible, la selectividad es mejorada.

Un ejemplo de esto es la operación a escala completa de un sistema biofísico en Kimitsu, Japón, donde la oxidación húmeda se realiza a 230°C y las pérdidas de carbón activado pulverizado son menores al 5% (20). En la figura 4.18 se muestra que en la oxidación húmeda del carbón activado, la cantidad de oxígeno utilizado excede a la cantidad de sólidos eliminados, esto a cualquier temperatura de reacción. En contraste, los sólidos eliminados son mayores en proporción al oxígeno utilizado para algunas etapas de la oxidación húmeda de la biomasa. Estos fenómenos están de acuerdo con la conducta del modelo compuesto, éste modelo plantea la formación de compuestos oxigenados como intermediarios.

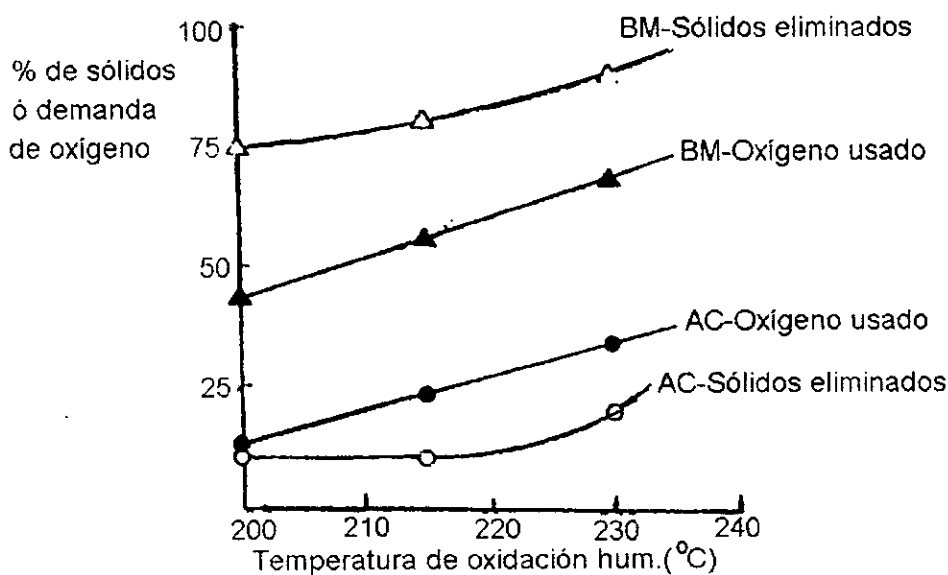


Fig. 4.18 Oxidación húmeda de carbón activado (AC) y biomasa (BM).

Para el carbón activado estos intermediarios consisten en grupos que contienen átomos de oxígeno en la parte insoluble de la macromolécula. La presencia de grupos tales como carboxilo, fenólico, carbonilo, lactonas y quinonas en carbones activos oxigenados, ha sido reportada por varios autores (21,22). Estas estructuras lograrían un incremento en el peso total de los sólidos insolubles como consecuencia de la diferencia entre la cantidad de sólidos eliminados y la cantidad de átomos de oxígeno incorporados a la parte insoluble de la ya mencionada macromolécula.

Dado que los compuestos oxigenados que fueron formados durante la oxidación de la biomasa y que actúan como intermediarios son de menor peso molecular que los compuestos de tipo soluble (ver figura 4.17), la solubilización es un factor mucho más relevante en la oxidación húmeda de la biomasa que en la oxidación húmeda del carbón activo. Adicionalmente, la figura 4.19 ilustra el cambio en la composición del carbón virgen con el incremento en la extensión del



la oxidación húmeda. Es claro que una gran cantidad del oxígeno entrante llega a ser incorporado como oxígeno orgánico, formando un nuevo tipo de estructura y logrando algunos reemplazamientos de carbón por oxígeno.

TABLA 4.2 COMPOSICIÓN DE SÓLIDOS.

	Carbón virgen.	Carbón virgen tratado mediante oxidación húmeda a diferentes temperaturas.				Oxidación húmeda a diferentes temperaturas de MLSS.	
T(°C)		200°C	215°C	230°C	200°C	215°C	230°C
Inorgánicos (%)	24.9	22.6	23.5	24.4	71.7	77.7	88.8

RAZONES ATÓMICAS EN LA FRACCIÓN ORGÁNICA.

C	1	1	1	1	1	1	1
H	0.19	0.23	0.26	0.29	2.32	2.7	3.06
N	0.008	0.009	0.010	0.011	0.036	0.046	0.088
O	0.07	0.13	0.16	0.20	0.92	1.02	1.18

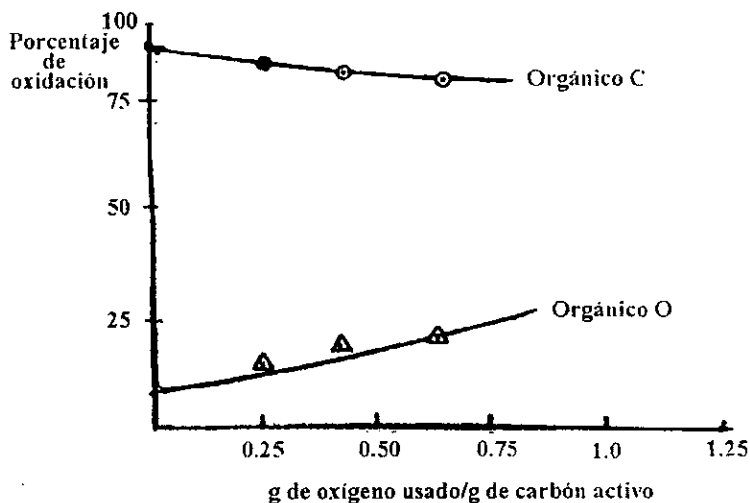


Figura 4.19 Cambio en la composición orgánica en función del grado de oxidación húmeda.

Los resultados de estos efectos sobre la composición de los sólidos insolubles son mostrados en la tabla 4.2. Un cambio muy pronunciado resulta ser el incremento de la cantidad de

oxígeno orgánico respecto al carbón orgánico que se encuentra adsorbido en el carbón activado, como una función del incremento de la temperatura a la que se realiza la oxidación húmeda. En comparación, el contenido de oxígeno orgánico presente en la materia orgánica residual insoluble durante la oxidación húmeda de la biomasa, es aproximadamente la misma a todas las temperaturas, sin embargo, en este caso la incorporación de nitrógeno orgánico en los sólidos insolubles como consecuencia de la oxidación húmeda es evidente.

**TABLA 4.3 ORGÁNICOS SOLUBLES FORMADOS POR LA OXIDACIÓN HÚMEDA.**

<i>Oxidación húmeda de Slurry de carbón activado virgen a diferentes temperaturas.</i>	<i>Gramos de COD en el filtrado por g de TSS (entrante).</i>
200°C	0.0023
215°C	0.0008
230°C	0.0015
<i>Oxidación húmeda de lodos activados a diferentes temperaturas.</i>	
200°C	0.424
215°C	0.420
230°C	0.357
<i>Oxidación húmeda de carbón residual de biomasa a diferentes temperaturas.</i>	
200°C	0.204
215°C	0.168
230°C	0.132
240°C	0.119

La cantidad formada de algún compuesto orgánico insoluble que funcione como intermediario de reacción puede ser determinada a través de mediciones realizadas en el COD; tales cantidades de COD pueden estar relacionadas con las temperaturas a las que se lleva a cabo la regeneración y con la cantidad de biomasa transportada en el slurry biofísico. La tabla 4.3 muestra los valores que adopta el COD soluble en función de estas dos variables (temperatura de regeneración y cantidad presente de biomasa). Sin la presencia de sólidos orgánicos ó de adsorbentes orgánicos sólidos, solamente toma lugar una pequeña solubilización. A altas temperaturas de regeneración, la oxidación húmeda tiene asociado un menor grado de solubilización.

Dado que la regeneración lograda mediante tratamientos biofísicos implica una cierta degradación, esto crea un pequeño problema debido a que la materia orgánica que se esta recuperando da lugar a la formación de compuestos de bajo peso molecular que son fácilmente abiodegradados.

No han sido identificadas hasta ahora sustancias complejas adsorbidas que estén presentes en los filtrados de la regeneración mediante oxidación húmeda, por ejemplo, los trabajos de investigación realizados mediante la oxidación húmeda de carbón activado que adsorbió a algún hidrocarburo clorado, muestran que todos los átomos de cloro orgánicos están presentes como cloruros en el filtrado.

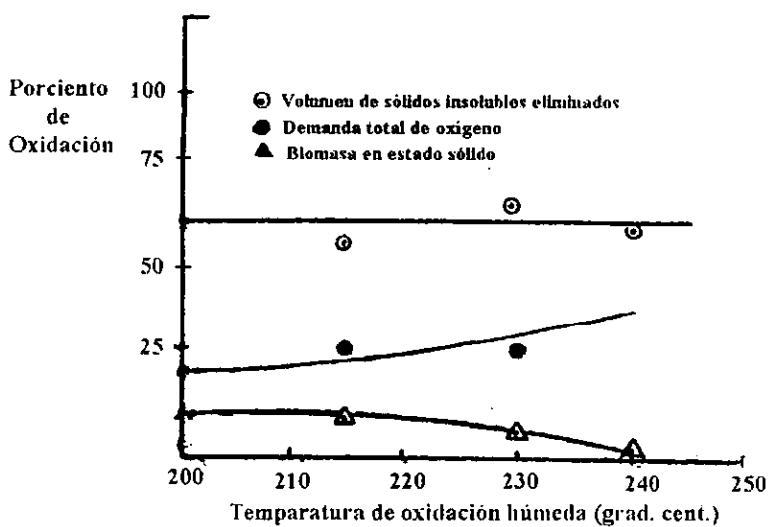


Figura 4.20 Oxidación húmeda de carbón activado usado y lodo de biomasa.

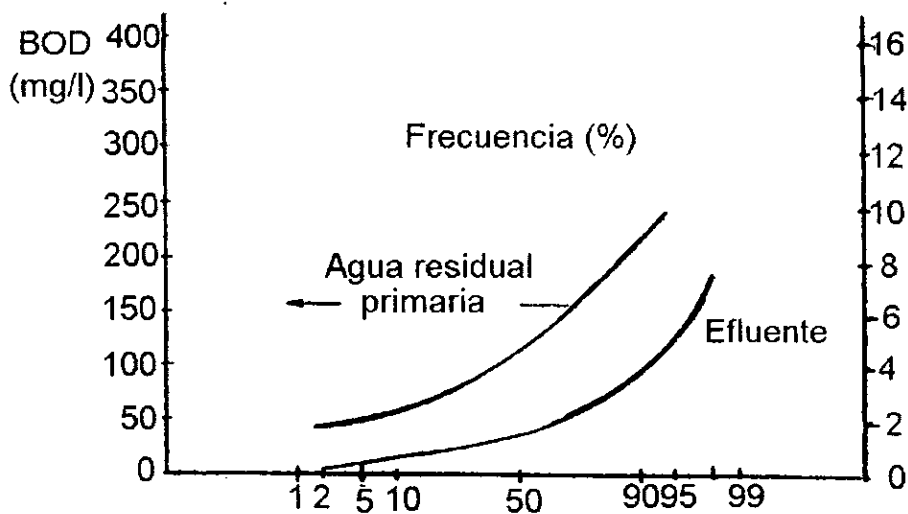


Figura 4.21 Diagrama de frecuencia BOD-estudio 1.

Estos experimentos involucran trazas de ciertos elementos cuya presencia en los compuestos finales apoyan la teoría de que los compuestos orgánicos adsorbidos son completamente oxidados a intermediarios solubles de bajo peso molecular justo como ocurriría con los compuestos solos.

La cinética de la regeneración mediante oxidación húmeda va más allá del alcance de este capítulo y resulta suficiente decir que la cinética depende de la temperatura. Es interesante notar que los estudios de la cinética de otras sustancias a temperaturas selectas han sido reportados. Van Amstel mostró un 90% de oxidación de un lodo activado primario mediante un tratamiento con duración de 30 a 60 minutos a temperaturas que van de 230 a 240°C (con pequeños incrementos después de 30 minutos). F. Charest y E Chornet han reportado la cinética de la oxidación húmeda para carbón activado y sugieren un rango de 200 a 240°C como aplicable en la recuperación del adsorbente (23).

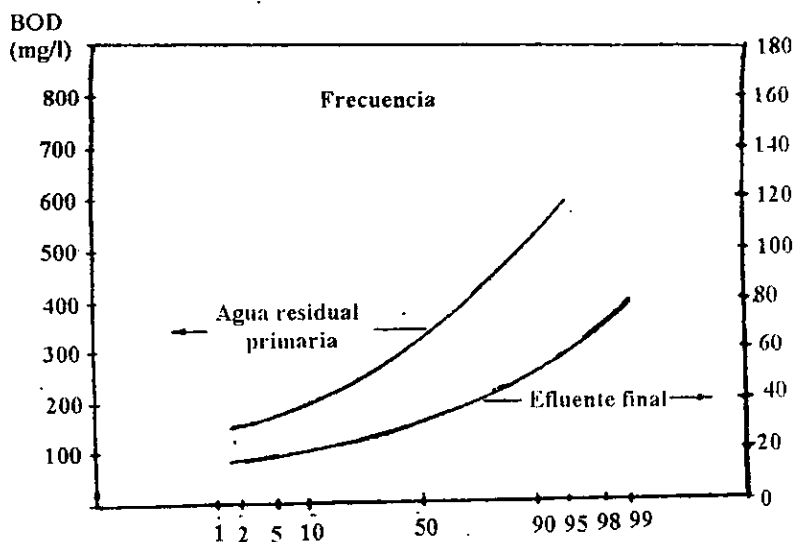


Figura 4.22 Diagrama de frecuencia COD-estudio1

### iii) Rendimiento del sistema biofísico.

La recuperación de los adsorbentes que han sido mencionados anteriormente fue realizada tanto a escala completa como a escala de planta piloto en un sistema biofísico de flujo continuo. Dicha recuperación fue realizada estudiando la forma en que se conduce la regeneración durante periodos extensos.

Los estudios que tienen como finalidad ilustrar la composición de los adsorbentes utilizados en, el tratamiento de diferentes tipos de aguas residuales (las cuales fueron cuidadosamente seleccionadas) mediante una oxidación húmeda, fueron realizados a las temperaturas que son las típicamente usadas (24).

La efectividad en la recuperación de adsorbentes es todavía mayor que la esperada considerando la alta calidad del efluente que se obtiene por medio del tratamiento biofísico. Por ejemplo, en el tratamiento de agua residual de origen doméstico, fue obtenida una alta calidad de efluentes nitrificados cuando se utilizó un sistema piloto de una sola etapa (25). En una prueba realizada en tanques de aereación que se encuentran en condiciones de temperatura entre 10 y 20°C y con periodos de retención hidráulica entre 3.2 y 4.6 horas, los valores de BOD y COD del efluente así como las concentraciones de nitrógeno proveniente de amoníaco tienen valores promedio menores de 1.5, 30 y 0.4 mg/l respectivamente. Los datos de BOD y COD para el estudio global de la reacción son mostrados en las figuras 4.21 y 4.22. Estos resultados fueron obtenidos con el adsorbente recuperado por oxidación húmeda a temperaturas de 200°C (ésta es la menor temperatura recomendada). Este estudio es subsecuentemente referido como estudio 1.

**TABLA 4.4 ESTUDIOS EN PLANTA PILOTO CON NITRIFICACIÓN DE UNA SOLA ETAPA.**

Número de estudio.	1	2	3	4
Tipo de agua residual.	100% doméstica.	60% doméstica y 40% industrial.	60% doméstica y 40% industrial	60% doméstica y 40% industrial
Tipo de sistema.	Planta piloto.	Planta piloto.	Escala completa y planta piloto.	Planta piloto.
Temperatura de aereación°C	10-20	17-20	20-26	12-18
Tiempo de res. Hidráulico.	3.2-4.6	4.4-8.0	8-12	8.0
MLSS, mg/L	19,600	17,900	11,800	17,600
Biomasa, mg/L	5,000	5,300	4,600	4,480
Carbón volátil, mg/L	9,400	5,700	3,100	5,250
Cenizas suspendidas, mg/L	5,200	6,900	4,100	7,870
SRT, días	14.5	16.9	35	13
<b>Velocidad de dosificación del adsorbente (mg/L)</b>				
Carbón virgen	5	4	2	0
Carbón regenerado	88	68	50	97

Las propiedades de los adsorbentes correspondientes a tres estudios biofísicos adicionales para el tratamiento combinado de agua efluente doméstica son mostrados y también se muestra la cantidad lograda en aguas de deshecho industrial (26).

El agua residual de origen industrial comprende el 40% del flujo total en la planta piloto y de manera más específica en la mayoría de los estudios el papel más importante fue el

correspondiente a los desperdicios provenientes de la industria farmacéutica. Los productos aquí descritos fueron coleccionados durante prolongadas demostraciones en planta piloto y a escala completa durante más de un año. Una revisión de los periodos de estudio relacionados a cada prueba son reportados en la tabla 4.4

**TABLA 4.5 RESULTADOS ANALÍTICOS PARA ESTUDIOS BIOFÍSICOS EN PLANTA PILOTO (mg/l).**

	BOD	COD	TKN	NH3	NO3	Total N
<b>Estudio 1 Agua residual primaria.</b>						
Aereación a 134 20°C	134	364	39.4	19.5	0.9	40.4
Aereación a 72 10°C	72	263	28.3	16.4	0.5	31.2
<b>Carbón agregado (Oxidación húmeda a 200°C)</b>						
Aereación a 1.3 20°C.	1.3	30.7	2.7	0.37	14.6	18.2
Aereación a 0.4 10°C.	0.4	30.0	1.8	0.27	6.0	8.6
<b>Estudio 2</b>						
Agua residual entrante	268	680	32.0	17.9	1.0	22.6
Efluente	0	76	5.5	2.0	8.0	15.6
<b>Estudio 3</b>						
Agua residual entrante.	200	455	29.7	17.1	0.7	20.6
Efluente	3	65	5.8	1.2	7.1	13.1
<b>Estudio 4</b>						
Agua residual entrante.	240	690	36.0	18.6	1.7	31.5
Efluente	1	60	4.5	2.0	13.4	17.5

El estudio 2 fue realizado en una planta piloto trabajando a régimen continuo con adsorbentes recuperados a una temperatura de oxidación de 215°C. El estudio 3 es una demostración a escala completa del proceso biofísico de recuperación de adsorbentes en una unidad de oxidación húmeda con temperatura promedio del reactor de 232°C. Los estudios en planta piloto y a escala completa 1,2 y 3 fueron iniciados con carbón virgen utilizando pequeñas cantidades del mismo como suplemento. Durante este estudio piloto, se mantuvo una temperatura de oxidación de 250°C. El propósito del estudio 4 fue demostrar la efectividad del proceso biofísico en la recuperación del adsorbente cuando está presente un alto contenido de ceniza. La tabla 4.4 muestra un análisis de lo más importante en la operación de los cuatro estudios.

Un análisis de resultados obtenidos en todos los estudios, es presentada en la tabla 4.5. Los datos indican un alto nivel de tratamiento en todos los casos. Estos sistemas, llamados de alta

etapa biofísica, muestran estar consistentemente nitrificados y cabe hacer notar que varios trabajos han mostrado que los sistemas biológicos puros no podrían nitrificar de manera tan consistente a estas aguas de deshecho. Es interesante notar que el COD del efluente decrece con el incremento de la temperatura de oxidación húmeda (27).

#### iv) Composición de los adsorbentes recuperados.

La tabla 4.1 muestra la composición de un carbón virgen pulverizado proveniente de una regeneración mediante oxidación húmeda. La tabla 4.6 muestra la composición del adsorbente desde el estudio 1 hasta el 4. En cada caso se enlistan los productos de la oxidación húmeda a varias temperaturas dentro del rango seleccionado. Los datos referentes al carbón activado virgen son incluidos en la tabla 4.6.

**TABLA 4.6 COMPOSICIÓN DE LOS ADSORBENTES**

	% peso	H/C	N/C	S/C	O/C
<b>Estudio 1</b>					
Carbón inicial	23.0	0.18	0.007	---	0.072
Producto de la oxidación húmeda.					
200°C	42.2	0.44	0.057	---	0.16
230°C	45.1	0.38	0.074	---	0.19
<b>Estudio 2</b>					
Carbón inicial.	24.9	0.19	0.008	---	0.072
Producto de la oxidación húmeda.					
200°C	64.0	0.80	0.060	---	0.27
230°C	62.3	0.76	0.073	---	0.36
<b>Estudio 3</b>					
Carbón inicial.	31.2	0.16	0.007	0.009	0.019
Producto de la oxidación húmeda.					
232°C	52.0	0.50	0.050	0.005	0.14
250°C	62.1	0.47	0.046	0.0	0.23
<b>Estudio 4</b>					
Carbón residual de biomasa.	51.4	1.12	0.13	0.005	0.32
Producto de la oxidación húmeda.					
250°C	71.7	0.74	0.13	0.005	0.32
300°C	78.9	1.05	0.16	0.003	0.43

Con la finalidad de interpretar adecuadamente los resultados de las tablas anteriores, es conveniente tener presente algunas definiciones, por ejemplo, los componentes inorgánicos están definidos como cenizas cuando han alcanzado los 900°C y además hay que sumarle los carbonatos y el bióxido de carbono tal como propone Wilson (28). Los análisis para orgánicos tales como C,H,N y S fueron obtenidos en un analizador Perkin Elmer. El oxígeno orgánico es

considerado como la diferencia entre el total orgánico y la suma del C,H,N y S. Es importante notar que la composición de cada elemento orgánico es expresada como la razón atómica de H,N,S y O respecto al carbono, el orden de comparación corresponde a los cambios en la composición.

De acuerdo a las pruebas de laboratorio referentes a la oxidación húmeda de carbón virgen, todos los adsorbentes recuperados mostraron un sustancial incremento de la razón de oxígeno orgánico, hidrógeno y nitrógeno respecto al carbón. Es previamente señalado que la transferencia de hidrógeno puede ocurrir durante la oxidación, dejando así, alto el contenido de hidrógeno en algunos productos. La formación de compuestos de nitrógeno más resistentes tales como son los compuestos heterocíclicos ha sido también mencionada. Los mecanismos de formación de tales compuestos están aparentemente involucrados con el incremento del contenido de hidrógeno y nitrógeno en los adsorbentes recuperados.

**TABLA 4.7. CENIZAS COMPONENTES DE ADSORBENTES RECUPERADOS**

Estudio 3			Estudio 4			
Después de la oxidación húmeda			Después de la oxidación húmeda.			
Carbón inicial	232°C	250°C	Residuo del 250°C adsorbente.		300°C	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.45	2.47	2.73	5.00	6.73	7.05
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.31	12.60	15.81	9.58	13.79	16.46
CaO	3.15	3.06	2.92	3.48	5.21	5.14
MgO	0.38	0.35	0.25	0.27	0.35	0.35
Na <sub>2</sub> O	0.15	0.12	0.09	0.22	0.10	0.16
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.09	0.10	0.24	0.23	0.26
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.25	0.22	0.20	0.23	0.34
NiO	0.09	0.08	0.06	0.01	0.01	0.01
ZnO	0.09	0.21	0.30	0.80	1.32	1.71
CuO	0.25	0.08	0.45	0.10	0.15	0.31
TiO <sub>2</sub>	0.68	3.30	3.79	2.35	3.45	2.90
Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.08	0.08	0.08	0.18	0.24	0.20
SnO <sub>2</sub>	0.43	0.37	0.39	0.66	1.02	0.88
SiO <sub>2</sub>	18.50	23.47	31.47	21.58	28.45	31.38
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.11	4.28	5.13	4.88	7.01	7.79
SO <sub>3</sub>	1.10	0	0.95	0	0.25	0.55
Total	33.93	51.16	64.74	49.65	68.54	75.49
% de Cenizas a 900°C	108.8	103.8	102.6	99.7	96.7	96.7

El contenido de elementos inorgánicos en los adsorbentes, tanto en el producto virgen como en el regenerado por oxidación húmeda, cambia poco cuando las temperaturas de oxidación



se incrementan aproximadamente a 240°C. La biomasa logra una conversión casi completa a materia inorgánica a altas temperaturas y la acumulación de cenizas durante la experimentación a régimen continuo es, por lo tanto esperada como mayor tanto para la oxidación de la biomasa como para la eliminación de componentes inorgánicos de agua efluente en comparación con la oxidación húmeda del adsorbente.

Los componentes de las fracciones inorgánicas expresadas como óxidos anhidros están listados en la tabla 4.7. Elementos tales como fierro, aluminio y silicio los cuales están presentes en el carbón inicial, se encuentran más concentrados en el adsorbente recuperado. Sin embargo, estos elementos están comúnmente presentes en el agua efluente y pueden llegar tanto de esta fuente como del adsorbente completamente oxidado.

Elementos tales como el titanio y el fósforo los cuales no están presentes en el carbón inicial pero están presentes en concentraciones considerables en el adsorbente deben provenir del deshecho que es tratado. Esta acumulación en el adsorbente y su purga final como cenizas del sistema de oxidación húmeda, proporciona además un medio para eliminar inorgánicos, siendo esto un beneficio lateral para la purificación del agua.

Dado que durante la oxidación húmeda del carbón activado virgen no se muestra un gran cambio en el contenido total de inorgánicos, se asume que el exceso de inorgánicos en el adsorbente recuperado proviene principalmente de los diluyentes inertes en el adsorbato. Se deben considerar que es necesario realizar las correcciones pertinentes para usar una base igual de cenizas, comparando las propiedades específicas observadas en los adsorbentes recuperados con aquellos correspondientes al carbón de referencia.

#### v) Análisis de superficie específica y volumen de poro.

El análisis de poro que se realizó en los adsorbentes recuperados y en el carbón virgen fue muy detallado, para realizarlo se requirió combinar dos técnicas diferentes, estas fueron la condensación capilar y el porosímetro de mercurio. Estos métodos se utilizaron para medir el área específica de poro (AP) y también el volumen de poro (VP) correspondientes a diámetros de quince a un millón de Å (29). Tanto el área de poro, como el volumen de poro correspondientes a valores de diámetro de poro (PD) menores a 37 Å son relativamente pequeños cuando se trata del adsorbente recuperado, es por ello que se ha prescindido de los métodos de nitrógeno capilar para realizar tal medición.

En un estudio correspondiente al análisis de carbón activado recuperado por medio de la oxidación húmeda se utilizaron las 60,000 lb/pulgada cuadrada del porosímetro de mercurio para determinar la distribución de volumen de poro (VP) para diámetros que van desde cerca de 37 Å hasta aproximadamente 1,000,000 Å (30). Se consideró que el incremento en el VP entre dos determinaciones sucesivas del diámetro de poro (PD) fue consecuencia de la existencia de poros cilíndricos con terminales abiertas, en este caso el diámetro de poro (PD) se obtuvo como un promedio entre las dos mediciones sucesivas. En cada caso el área de poro (AP) fue calculado de acuerdo con la ecuación  $AP = 4(VP)/D$ , donde AP está en metros cuadrados por gramo, VP en centímetros cúbicos por gramo y D en micras.

La superficie total específica BET fue también obtenida y la diferencia entre el área de poro (AP) calculada con un BET y el AP calculada con el porosímetro de mercurio es

considerada como el área de poro (AP) correspondiente a diámetros de poro (PD) menores de 37A°. Se han reconocido algunas limitaciones para esta aproximación, no obstante, proporciona un método usual de comparación entre adsorbentes. Es necesario tener presente que ocasionalmente deben ser aplicadas algunas correcciones debido a la presencia de diluyentes inorgánicos.

**Tabla 4.8. Propiedades físicas de carbón virgen tratado por oxidación húmeda.**

<i>Área específica de poro (m<sup>2</sup>/g)</i>	Carbón virgen	200°C	215°C	230°C
PD<37A°	363	395	372	367
PD 37-600A°	84	89	161	112
PD>600A°	6	6	7	6
Total	453	490	540	485
<i>Volumen específico de poro (c.c/g)</i>				
PD<600 A°	0.191	0.244	0.308	0.2
PD>600 A°	0.939	1.016	1.109	1.2
Total	1.130	1.260	1.417	1.4
<i>Tamaño de partícula (micras)</i>				
Densidad promedio del equivalente esférico	13	----	----	12
Densidad (He) c.c/g	1.93	-----	-----	1.95

**Tabla 4.9 Propiedades físicas de adsorbentes provenientes del estudio 1.**

<i>Área específica de poro (m<sup>2</sup>/g)</i>	Carbón virgen	200°C	215°C	230°C
PD<37A°	363	11	73	121
PD 37-600A°	84	75	58	111
PD>600A°	6	11	12	11
Total	453	97	143	243
<i>Volumen específico de poro (ml/g)</i>				
PD<600 A°	0.191	0.278	0.240	0.306
PD>600 A°	0.939	2.364	1.152	1.460
Total	1.136	2.642	1.392	1.766
<i>Tamaño de partícula (micras)</i>				
Densidad promedio del equivalente esférico	12.0	----	----	5.0
Densidad (He) ml/g	1.93	----	----	2.1

En las tablas 4.8 a 4.12 se proporcionan datos de distribución de volumen de poro (VP) y área de poro (AP) correspondientes a determinados diámetros de poro (PD) que fueron obtenidos para diferentes adsorbentes. Estas áreas de poro son generalmente divididas en tres diferentes

fracciones y cada una de estas fracciones corresponde a diferentes valores de diámetro de poro (AP); la primera fracción corresponde a diámetros de poro menores de 37A°, la segunda a diámetros entre 37 y 600A° y la última para valores mayores de 600 A°.

**Tabla 4.10 Propiedades físicas de adsorbentes provenientes del estudio 2.**

	Referencia	200°C	215°C	230°C	240°C
<b>Área específica de poro (m<sup>2</sup>/g)</b>					
PD<37A°	363	0	0	0	83
PD 37-600A°	84	59	59	82	79
PD>600 <sup>oo</sup>	6	34	38	32	23
Total	453	93	97	114	185
<b>Volumen específico de poro (ml/g)</b>					
PD<600 A°	0.191	0.321	0.318	0.297	0.306
PD>600 A°	0.939	1.634	2.129	1.619	1.796
<b>Tamaño de partícula (micras)</b>					
Densidad prom. del 13 equivalente esférico.		----	----	----	0.66
Densidad (He) ml/g	1.93	----	----	----	2.27

Con referencia a la tabla 4.8, la oxidación húmeda del carbón activado usado produce un adsorbente con área superficial aproximadamente equivalente al carbón virgen para cada una de las tres regiones de diámetro de poro. Para cualquier diámetro, el volumen de poro del adsorbente recuperado es mayor que el del carbón virgen inicial y además dicho volumen de poro se incrementa cuando la oxidación húmeda se realiza a una alta temperatura.

**Tabla 4.11 Propiedades físicas de adsorbentes provenientes del estudio 3.**

	Carbón inicial	222°C	232°C	242°C	250°C
<b>Área específica de poro (m<sup>2</sup>/g)</b>					
PD<37A°	313	0	0	13	38
PD 37-600A°	102	93	73	71	121
PD>600A°	4	15	13	13	17
Total	419	108	86	97	176
<b>Volumen específico de poro (ml/g)</b>					
PD<600 A°	0.256	0.245	0.188	0.183	0.247
PD>600 A°	0.975	1.444	1.367	1.454	1.879
Total	1.231	1.689	1.555	1.637	2.125
<b>Tamaño de partícula (micras)</b>					
Densidad prom. del 12 equivalente esférico		1.2	1.0	1.1	1.3
Densidad (He) ml/g	2.219	2.343	2.298	2.488	2.560

Para todos los adsorbentes recuperados (tablas 4.9 a 4.12) el área de poro correspondiente a diámetros menores de  $37 \text{ \AA}$  es muy pequeña y prácticamente no existe en el caso de que la temperatura de oxidación húmeda haya sido menor de  $230$  a  $240^\circ\text{C}$ . Cuando se lleva a cabo una regeneración a altas temperaturas, se desarrolla una superficie de mayor dimensión en esta región de tan pequeño diámetro de poro (menor a  $37 \text{ \AA}$ ).

En la región de diámetro de poro comprendida entre  $37$  y  $600 \text{ \AA}$  la oxidación húmeda uniforme de los adsorbentes proporciona una superficie específica semejante a la del carbón virgen, mientras que los adsorbentes altamente oxidados exceden al carbón inicial en esta categoría.

Los adsorbentes recuperados exceden con mucho al carbón virgen, en lo que respecta al área específica, sobre todo en la región cercana a los  $600 \text{ \AA}$ .

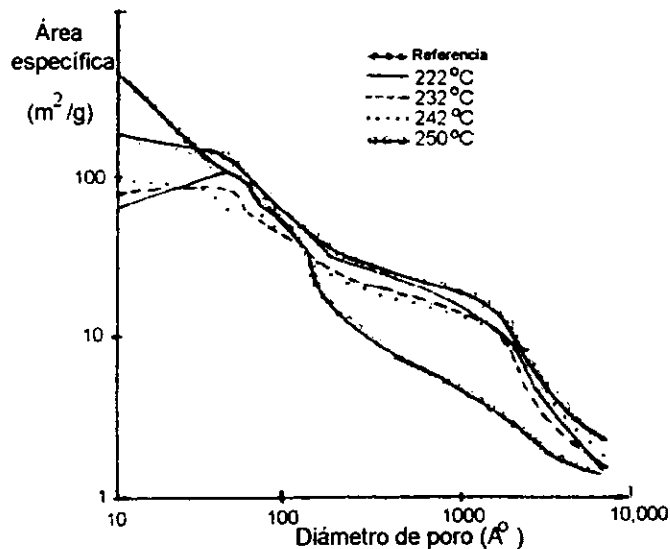


Figura 4.23 Distribución de área de poro y diámetro de poro para el estudio 3.

La oxidación húmeda a temperaturas extremadamente altas ( $250$  a  $300^\circ\text{C}$ ) ha mostrado lograr una muy buena recuperación del área superficial para todos los diámetros de poros. Los adsorbentes recuperados a  $300^\circ\text{C}$  han exhibido una mayor área superficial específica especialmente en las regiones de menor tamaño de poro respecto a los adsorbentes recuperados a temperaturas menores. Aunque las temperaturas cercanas a los  $300^\circ\text{C}$  no son normalmente usadas, los resultados obtenidos apoyan la observación consistente en que repetidas oxidaciones tienden a formar un adsorbente que resiste a la oxidación húmeda teniendo como resultado una bien desarrollada estructura de poro a condiciones que destruirían completamente al carbón inicial.

Las figuras 4.23 y 4.24 son gráficas acumulativas de área de poro (AP) y volumen de poro (VP) contra diámetro de poro (PD) correspondientes al estudio 3. El gráfico es construido esencialmente a diámetros de poro mayores de  $600 \text{ \AA}$ . La figura 4.24 ilustra el gran incremento

en el volumen de poro que corresponde a poros mayores de 600 Å como resultado de la oxidación húmeda. Estos gráficos son típicos para adsorbentes recuperados e indican la misma tendencia a todas las temperaturas de oxidación iguales ó menores a 200°C.

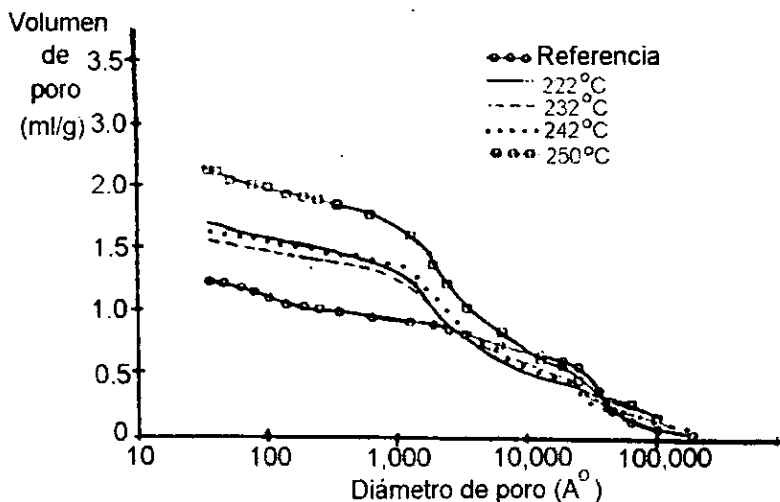


Figura 4.24 Distribución de volumen de poro y diámetro de poro para el estudio 3.

#### vi) Tamaño de partícula y densidad en helio.

La distribución de tamaño de partícula de algunos adsorbentes recuperados fue determinada por métodos sedimentométricos (30). Los resultados son expresados como el promedio del diámetro de la esfera equivalente en micras (tablas 4.8 y 4.12). Los diámetros calculados para adsorbentes recuperados están en el rango de 1 a 5 micras y son comparados con valores de 12 a 14 micras correspondientes a los carbones vírgenes. El promedio del diámetro esférico equivalente (tabla 4.7) cambia ligeramente con la oxidación húmeda.

Las densidades en helio, que representan la densidad real de las sustancias adsorbentes, son mostradas en las tablas 4.8 a 4.12. En estas tablas se observa que las densidades reales para los adsorbentes recuperados son alrededor de 1.2 a 1.4 veces los de carbón virgen.

Un efecto significativo de estas propiedades podría afectar las características de sedimentación del lodo durante la realización del proceso biofísico. Fue reportada una excelente sedimentación en todos los estudios que iniciaron con carbón virgen y terminaron cuando el estado estacionario de recuperación del adsorbente fue alcanzado. Por lo tanto se considera que el desarrollo de partículas de pequeño diámetro no causa problemas de sedimentación en la operación de los sistemas.

vii) **Adsortividades.** En la discusión precedente se ha insistido en las diferencias entre la estructura química de los adsorbentes recuperados por oxidación húmeda y los correspondientes al carbón virgen usado para iniciar y mantener las operaciones biofísicas. Las propiedades físicas de los adsorbentes recuperados cuando se utilizó un amplio rango de condiciones fueron

presentadas paralelamente a aquellas propiedades características del carbón virgen con la finalidad de mostrar las diferencias que han sido desarrolladas. Se considera que los adsorbentes recuperados no necesariamente deben ser en todo igual que el carbón virgen y por lo que respecta al proceso global, éste produce agua de alta calidad a costo aceptable.

**Tabla 4.12 Propiedades físicas de adsorbentes provenientes del estudio 4.**

Características residuo carbón-biomasa.		250°C	300°C
<i>Área específica de poro (m<sup>2</sup>/g)</i>			
PD<37A°	0	114	114
PD 37 a 600A°	51	97	63
PD>600°A	8	25	36
Total	59	236	213
<i>Volumen específico de poro (ml/g)</i>			
PD<600 A°	0.133	0.278	0.274
PD>600 A°	1.147	2.364	3.289
Total	1.280	2.642	3.563
<i>Tamaño de partícula (micras)</i>			
Densidad prom. del 14 equivalente esférico		0.84	0.78
Densidad (He) ml/g	2.160	2.756	2.926

**Tabla 4.13. Eficiencia relativa de carbón regenerado y virgen para varios adsorbatos (%).**

Número de estudio.	T(°C) de oxidación hum.	Yodo.	Azul de metileno	Eritrosin.	Melaza.
1	200	27	46	30	48
1	215	33	62	41	77
1	230	48	91	50	104
2	200	10	35	9	16
2	215	12	35	15	34
2	230	14	46	23	46
2	240	22	53	40	69
3	222	24	36	20	26
3	232	30	38	28	39
3	242	37	57	39	59
3	256	45	71	60	92
4	Residuo	28	78	20	0
4	250	34	117	69	85
4	300	28	136	53	66

Adicionalmente, se realizaron algunas pruebas para determinar la eficiencia en la recuperación del adsorbato que fue capaz de recuperar cada adsorbente, en este caso todas las

muestras fueron sujetas a determinadas pruebas de adsorción las cuales son aplicadas comúnmente al carbón activo (29). Se monitorearon las eficiencias de recuperación de los diferentes adsorbentes respecto al yodo, azul de metileno, eritrosin y melaza. La tabla 4.13 enlista los resultados para todos los adsorbentes discutidos en este reporte. Los valores son expresados como una eficiencia relativa. Esta eficiencia relativa se expresa como un porcentaje obtenido a partir de la relación entre cada adsorbente y el carbón activado que se utilizó como referencia.

Los datos anteriores muestran la capacidad de estos productos para adsorber un amplio rango de sustancias. El mejoramiento logrado por el incremento de la temperatura a la que la oxidación húmeda se realiza (dentro del rango de temperatura de regeneración) es mostrado. Es interesante notar que un producto que ha sido altamente oxidado y de manera uniforme, muestra excelentes adsorptividades.

En resumen, un conjunto representativo de adsorbentes recuperados por oxidación húmeda de lodos activados (utilizados en los tratamientos biofísicos de agua residual) ha sido examinado tanto en su composición como en sus propiedades físicas; a estos adsorbentes les fueron aplicadas algunas pruebas referentes a su capacidad de adsorción, estas pruebas fueron suficientes para determinar que los adsorbentes recuperados difieren del carbón activado virgen en algunas características tales como son un mayor contenido componentes inorgánicos, mayor contenido tanto de oxígeno orgánico como de hidrógeno y nitrógeno, además se observa una mayor área superficial y mayor volumen de poro para diámetros mayores de  $37 \text{ \AA}$ , por último se nota un menor tamaño de partícula y una mayor densidad real.

Estos productos son típicamente utilizados en la operación de procesos biofísicos en estado estacionario, produciendo un agua efluente de alta calidad. Las pruebas de adsorptividad mostraron eficiencias relativamente altas. Estos productos parecen ser completamente adecuados para ser utilizados como adsorbentes, dado el evidente alto nivel de tratamiento obtenido en un proceso biofísico de agua de una sola etapa.

#### **viii) Eficiencia de la regeneración mediante oxidación húmeda.**

El objetivo que se busca con la regeneración del carbón activado es recuperar su capacidad de adsorción logrando además la menor pérdida posible de materia carbonosa. Un carbón Calgon RC con 13.7% de residuo de p-cresol fue pirolizado a  $700^{\circ}\text{C}$  en un lecho fluidizado y posteriormente fué oxidado a  $498^{\circ}\text{C}$ . Las muestras retiradas del lecho fluidizado fueron probadas en su capacidad de adsorción utilizando una solución estándar de cresol. La capacidad de adsorción relativa es mostrada como función del porciento de quemado en la figura 4.25 junto con los datos para el carbón base. El carbón virgen pierde 3.4% en peso por efecto de la pirólisis antes de que el oxígeno sea administrado, pero la capacidad de adsorción por gramo fue aproximadamente la misma. Con la oxidación hubo una pequeña disminución en la capacidad de adsorción hasta aproximadamente el 80% de la capacidad de adsorción correspondiente al carbón virgen evaluado a un 50% de quemado. El carbón usado mostró un comportamiento similar, aunque el primer dato puntual es para 7.6% de peso perdido, éste porcentaje de pérdida incluye la pirólisis del adsorbato y del carbón base. La línea punteada sugiere la posibilidad de recuperar la capacidad de adsorción si la pirólisis es incompleta. Después de la pirólisis el carbón usado tiene aproximadamente 10% de residuo, el cual cubre más del 10% de la superficie; aun

así, la capacidad de adsorción es la misma que para el carbón original. Por tanto el residuo debe tener aproximadamente la misma afinidad por las moléculas de adsorbato que el carbón base.

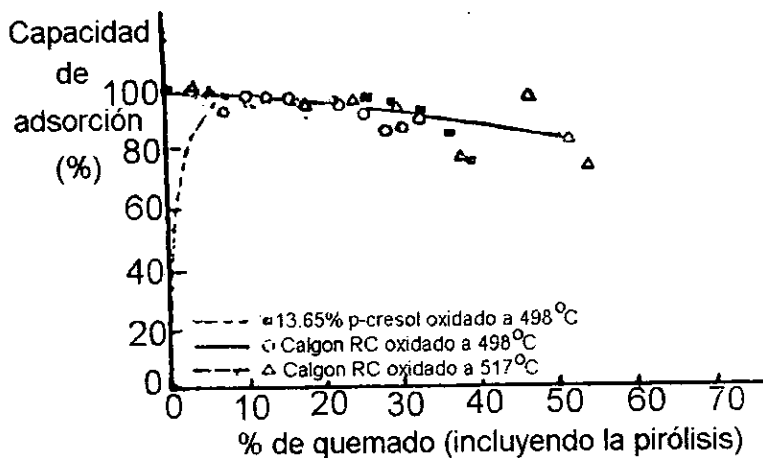


Figura 4.25 Capacidad de adsorción después de la regeneración.

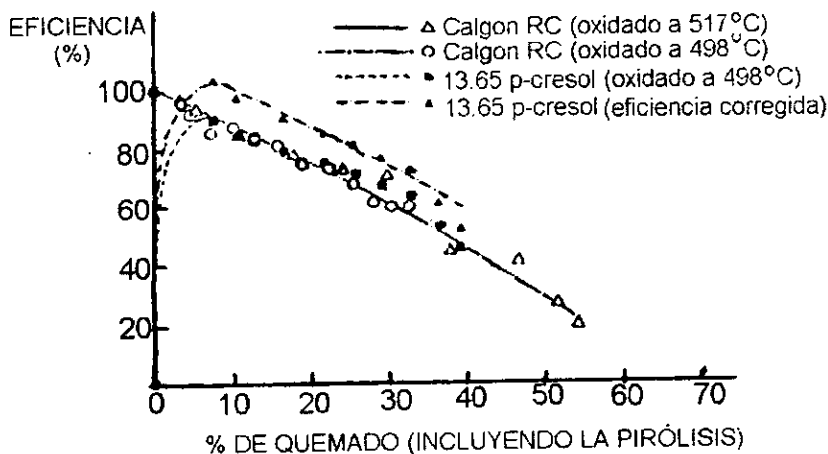


Figura 4.26 Eficiencia de la regeneración como función del porcentaje de quemado.

La pirólisis sola no es suficiente para lograr la regeneración de un carbón que va a ser utilizado varias veces, ya que el residuo llena parcialmente algunos poros y los ciclos adicionales



de adsorción y pirólisis podrían dejar los poros bloqueado y reducir extensamente la capacidad de adsorción. La oxidación puede eliminar la mayoría de los residuos pero es inevitable que se lleve a cabo alguna reacción con el carbón base lo cual deja una pérdida de peso unida a un debilitamiento de la resistencia estructural.

La eficiencia de la regeneración es definida aquí como la razón de las veces que la capacidad de adsorción del remanente repite la del carbón base por unidad de peso. En los casos en que el peso del carbón más el residuo del adsorbato pirolizado sea mayor que el peso del carbón inicial la eficiencia de la regeneración será ligeramente mayor que el 100% tal como se muestra en la figura 4.26. No obstante la eficiencia decae entonces rápidamente con el incremento del porcentaje de quemado aunque la capacidad de adsorción por gramo disminuye solo ligeramente. A un 15% de quemado la eficiencia de la regeneración es de aproximadamente el 90%, y el residuo es eliminado dado que es más reactivo que el carbón base. Otras pruebas de ciclos de adsorción, pirólisis y oxidación son necesarias para establecer las mejores condiciones de regeneración para un proceso específico de adsorción pero una oxidación controlada a temperaturas moderadas se observa como una alternativa prometedora en comparación con una regeneración a alta temperatura en la que se utilice vapor.

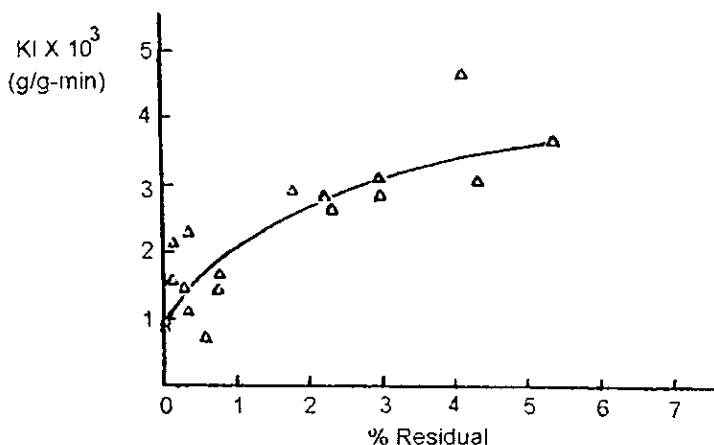


Figura 4.27 Velocidad de oxidación del residuo carbonoso proveniente de benzoato de sodio.

#### ix) Efectos catalíticos.

Los minerales presentes en la cenizas de los carbones adsorbentes pueden cambiar la reactividad de los carbones y de los residuos de la pirólisis. Los carbones usados en un estudio de Harriott y Cheng (31) fueron purificados para minimizar tales efectos, pero unas pocas pruebas fueron hechas para explorar los efectos de los residuos de sodio sobre la reactividad del carbón. El carbón usado fue preparado por adsorción de benzoato de sodio sobre carbón activado tipo

Calgon RC y con una posterior pirólisis a temperatura de 700°C. La reactividad respecto al oxígeno a 500°C se incrementó con la cantidad de residuo, como es mostrado en la figura 4.27.

Cuando quedó únicamente el 5% de residuo, la velocidad de reacción respecto al oxígeno fue 3.5 veces la del carbón base. Para la misma cantidad de residuo provenientes de otros adsorbatos, el incremento en la velocidad de reacción fue aproximadamente del 50%. Así pues las sales de sodio incrementan la velocidad de reacción de dos a tres veces, pero los efectos por separado sobre el residuo y sobre el carbón base no fueron determinados. Un efecto similar tiene el sulfato de sodio sobre la velocidad de gasificación (Umehara et al, 1983). Las mediciones referentes a la quimisorción realizada a temperaturas entre 240 y 300°C para residuos que contienen sodio, mostraron un repetido incremento en la velocidad de adsorción de oxígeno en el carbón base y una ligera disminución en la energía de activación del orden de 10 kcal/mol.

#### **d)CONCLUSIONES.**

El carbón activado granular ha demostrado su efectividad en el tratamiento de una amplia variedad de aguas residuales de origen industrial. Tanto el horno rotatorio como el de múltiple fogón pueden ser usados para reactivar adecuadamente el carbón usado, esto depende de que hayan sido tomadas en cuenta las consideraciones pertinentes relativas a la selección de materiales así como al dimensionamiento tanto del equipo como de la planta en general (14).

La experiencia lograda en la década de los 80's indica que algunos factores como la corrosión, la presencia de escoria, la pobre calidad del carbón reactivado, las pérdidas de carbón y la erosión en las líneas de transporte pueden ser conservadas en un mínimo mediante un buen diseño.

En el caso de que la regeneración térmica no sea la mejora alternativa, se tiene como recurso a la oxidación húmeda controlada, la cual es considerada como de gran utilidad en sistemas de tratamiento de aguas residuales en donde se utiliza carbón activo pulverizado especialmente en aquellos sistemas en los cuales el adsorbente es agregado a un reactor biológico aerobio. Este tipo de sistemas han sido clasificados como sistemas avanzados de tratamiento de agua (AWT) y se consideran más efectivos que los sistemas secundarios de tratamiento por adsorción con lodo activado ó con carbón activado granular.

Aunque los problemas experimentados por los sistemas de adsorción en tratamiento de agua de deshecho industrial son los mismos que para sistemas de tratamiento de agua municipal, los problemas de los sistemas industriales son aumentados cuando la calidad del agua de deshecho es variable de tal manera que la velocidad de agotamiento del carbón varía. También existen más problemas cuando el agua que se va a tratar es substancialmente más corrosiva. Sin embargo, la experiencia con alrededor de 100 millones de libras de carbón usado en más de 75 diferentes aplicaciones industriales indican que es factible obtener un producto de alta calidad en los sistemas de reactivación y a un costo que asegura la rentabilidad de la inversión.

#### **Referencias.**

(1)Peter Harriot. Allan Tat-yan-Cheng."Kinetics of spent activated carbon regeneration". Chemical Engineering Departamento Cornell Universiti Ithaca, NY 14853. AIChE Journal. Oct. 1988. Vol 34, No.10 pag. 1656.

- (2) Peter Harriot. Allan Tat-yan-Cheng. "Kinetics of spent activated carbon regeneration". Chemical Engineering Departamento Cornell Universiti Ithaca, NY 14853. AIChE Journal. Oct. 1988. Vol 34, No.10 pag. 1657.
- (3) Suzuki, M., D.M. Mistic, D. Koyama, and K. Kawazoe, "Study of Thermal regeneration of Spent Activated Carbons: Thermogravimetric measurement of Various Single Component Organics Loadeed on Activated Carbons". Chem. Eng. Sci., 33, 271 (1978).
- (4) Urano, K., E. Yamamoto, and H. Takeda, "Regeneration Rates of granular activated carbons containing Adsorbed Organic Matter" Ind. Eng. Chem. Proc. Dev. 21, 1890 (1982).
- (5) Tipnis, P.R., and P. Harriott, "Thermal Regeneration of activated carbons" Chem. Eng. Commun. 46, 11 (1986).
- (6) Chichara, K., J.M. Smith, and M. Suzuki "Regeneration of powered activated carbon: part I. Thermal Descomposition kinetics" AIChE J. 27,211 (1981a); "Part II Steam Carbon Reaction Kinetics". AIChE J. 27, 221 (1981 b).
- (7) Hashimoto, K., K. Miura and T. Watanabe, "Kinetics of Thermal Regeneration Reaction of Activated Carbon Used in Waste Water Treatment". AIChE J. 28, 737 (1982).
- (8) Kebs, C., and J.M. Smith "Kinetics of Steam Regeneration of Virgin and phenol-Loaded Active Carbon". Carbon 23, 223 (1985).
- (9) Kinetics of spent activated carbon regeneration. Peter Harriot. Allan tat-yan-Cheng. Chemical Engineering Departamento Cornell Universiti Ithaca, NY 14853. AIChE Journal. Oct. 1988. Vol 34, No.10 pag. 1658.
- (10) Amicarelli, V., G. Baldssave, and L. Liberti, "Thermoanalytical Study of Activated Carbon Regeneration: 1. Desorption of phenol and Aniline". Thermochemica Acta. 30, 247 (1979).
- (11) Kinetics of spent activated carbon regeneration. Peter Harriot. Allan Tat-Yan-Cheng. Chemical Engineering Departamento Cornell Universiti Ithaca, NY 14853. AIChE Journal. Oct. 1988. Vol 34, No.10 pag. 1660.
- (12) Selecting a thermal regeneration system for activated carbon. Roger H. Zawtsch (Calgon Environmental Systems Div.) and Richard T. Lynch, (Calgon Corp.); Chemical Engineering, january 2, 1978 pag. 95.
- (13) Selecting a thermal regeneration system for activated carbon. Roger H. Zawtsch (Calgon Environmental Systems Div.) and Richard T. Lynch, (Calgon Corp.); Chemical Engineering, january 2, 1978 pag. 98.
- (14) Selecting a thermal regeneration system for activated carbon. Roger H. Zawtsch (Calgon Environmental Systems Div.) and Richard T. Lynch, (Calgon Corp.); Chemical Engineering, january 2, 1978 pag. 99.
- (15) Culp, Gordon, and Alan Shuckrow, "What Lies Ahead for PAC?" Water and Wastes Engineering, February, 1977.
- (16) Ploss Van Amstel, J.J. A., Thesis, Technische Hogeschool te Eindhoven, Holland (1971).
- (17) Day, D.C., R.R. Hudgins, and P.L Silveston, "Oxidation of propionic Acid Solutions", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 51, 733-740 (Dec. 1973).
- (18) Lawrence W. Ross, "Catalytic Oxidation of Strong wastewaters" AIChE Symposium Series No. 151, 71, 46 (1975).

- (19) Wayne B. Gitchel, John A. Meidland Craig L. Brent. Characteristics of active carbon regenerated by wet oxidation. AIChE Symposium Series "Recent advances in Separation Techniques-II" No. 152, vol. 76 pag. 51.
- (20) "First Carbon Unit on-Stream in Japan". Reactor, No. 36, September, 1976 (Zimpro Inc. Publication).
- (21) Garten, V.A., F. D. Weiss, and J.B. Willis., "A New Interpretation of the Acidic and Basic Structures in Carbon", Australian J. Chem. 10, 295-308 (1957).
- (22) Part, B.P "Surface Complexes on Carbon", Chemistry and Physics of Carbon, P.L. Walker, Jr., de., Marcel Dekker, New York (1970).
- (23) Chaust, F., and E. Chornet, "Wet Oxidation of Active Carbon" The Canadian Journal Chemical Engineering, 54, 190-196 (June 1976).
- (24) Wayne B. Gitchel, John A. Meidland Craig L. Brent. Characteristics of active carbon regenerated by wet oxidation. AIChE Symposium Series "Recent advances in Separation Techniques-II" No. 152, vol. 76 pag. 54.
- (25) Berndt, Craig L., and Lawrence B. Polkowski "A pilot Test of Nitrification with powered Activated Carbon". presented at the 50th Annual Central States WPCA Meeting, Milwaukee, Wisconsin, May 1977.
- (26) Zimpro Inc. Transmittal, Wastewater Reclamation System Pilot Plant Studie at Kalamazoo, Michigan" October 1975to December 1976.
- (27) Wayne B. Gitchel, John A. Meidland Craig L. Brent. Characteristics of active carbon regenerated by wet oxidation. AIChE Symposium Series "Recent advances in Separation Techniques-II" No. 152, vol. 76 pag. 55.
- (28) Wilson, Donald M., "Formulas ( Incorporating Descomposition of Carbonates at 600°C) For the Determination of Total Oxygen in solid wastes" EPA- Cincinnati, Ohio, Solid Wast Research NtIS-PB-256366.
- (29) Gitchel, Wayne B., Wayne B., John A. Meidl, and Walter Burant Jr., "Powered Activated Carbon Regeneration by wet Air Oxidation" AIChE Symposium Series No. 151,71,141, (1975).
- (30) Micromeritics Materials Analysis Laboratory, Norcross, Georgia.
- (31) Peter Harriot. Allan Tat-Yan-Cheng."Kinetics of spent activated carbon regeneration". Chemical Engineering Departamento Cornell Universiti Ithaca, NY 14853. AIChE Journal. Oct. 1988. Vol 34, No.10 pag. 1660.

## **CAPÍTULO V. Caracterización del carbón activo.**

### **Resumen.**

Resulta de gran importancia el conocimiento del conjunto de características tanto físicas como químicas que son propias de un determinado carbón activado, esto debido a que el uso específico para el que han sido elaborados estos materiales puede requerir no solo de una determinada capacidad de adsorción sino además, puede hacer necesarias otro tipo de características que también son indispensables durante su utilización. Características de esta índole pueden ser por ejemplo su dureza, su pH, su temperatura de ignición, su distribución de tamaño de partícula, su contenido total de cenizas, su humedad, su densidad aparente, etc. En este capítulo se tiene la intención de establecer en que consisten esencialmente las propiedades antes mencionadas así como proporcionar un método estandarizado (Normas ASTM) para su determinación. Además de los métodos ya mencionados, se darán algunos otros para calcular la capacidad de adsorción respecto a componentes específicos tales como el yodo y el tetracloruro de carbono y por último se plantea un método generalizado para conocer la capacidad de adsorción respecto a cualquier adsorbato que se encuentre en fase líquida, tal método es conocido como la técnica de la isoterma. Sabemos que todas las características mencionadas anteriormente son una función fuerte de la materia prima base, pero también sabemos que influyen en gran medida las condiciones de operación utilizadas durante el proceso de manufactura. Es precisamente en la manufactura del carbón activado en la que radica un aspecto de gran importancia, relacionado con la caracterización del carbón activado y es que siempre que se elabora un producto de esta familia es necesario realizar las pruebas necesarias para saber si se ha obtenido un carbón activado que cumple con los requerimientos de calidad asociado con su uso. La necesidad de estas pruebas radica en la falta de conocimiento cabal de lo que implica una determinada etapa o condición de operación durante su fabricación. Así pues el conocimiento de los métodos de caracterización del carbón activado adquiere mayor relevancia cuando se relaciona con el control de calidad del producto terminado y por lo tanto, con el monitoreo de las condiciones de operación necesarias para manufacturar un producto de propiedades adecuadas para su uso.

Lo anteriormente mencionado establece a grandes rasgos la necesidad del conocimiento de las técnicas de caracterización del carbón activado.

## CAPÍTULO V. CARACTERIZACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO.

### a) Métodos de caracterización del carbón activado.

La caracterización de un carbón activado se hace en base a sus diferentes propiedades, pudiendo ser éstas tanto físicas como químicas. Tales propiedades incluyen comúnmente al área superficial, a la distribución de tamaño de poro, la resistencia al impacto, la densidad, la capacidad para adsorber sustancias selectas tales como el tetracloruro de carbono y el nitrógeno en fase gaseosa, así como el número de yodo y de melaza en fase acuosa. Por ejemplo, la cantidad de nitrógeno adsorbido cuando se utiliza un equipo BET expresa la superficie que puede ser cubierta por una capa monomolecular de nitrógeno. Los valores típicos del área superficial obtenida en un equipo BET son del orden de 400 a 1,500 metros cuadrados/g los cuales representan respectivamente a un carbón de baja y a uno de alta actividad. Sin embargo, estas mediciones del área específica no son suficientes para caracterizar a un carbón activado dado que el nitrógeno es una molécula muy pequeña y puede penetrar en poros que no están disponibles a moléculas más grandes. Es por ello que la accesibilidad a grandes moléculas (como puede ser el caso de la adsorción de  $\text{CCl}_4$ ) no es comparable con el ya mencionado caso del nitrógeno. Por último, la adsorción de nitrógeno se efectúa a muy bajas temperaturas y debido a esto no mide algunos de los extremadamente finos poros microcapilares que forman parte del carbón activado; queda establecido entonces que las áreas superficiales obtenidas por un equipo BET deben ser consideradas con precaución. También resulta importante la caracterización de los carbones activos tomando en cuenta su capacidad de adsorción hacia moléculas como el yodo y la melaza bajo condiciones estándar de experimentación. La capacidad de adsorción de un carbón activado hacia éstas especies moleculares proporciona una medida de la distribución del área específica interna correspondiente a poros de diferentes tamaños.

De esta manera, la capacidad de adsorción respecto al yodo, la cual es conocida como índice de yodo, es un indicador del número de poros de aproximadamente  $10^{\circ}\text{A}$  de diámetro, mientras que el número de melaza corresponde al número de poros más grandes de  $30^{\circ}\text{A}$ . Una más sofisticada aproximación de la medición de la distribución de tamaño de poros se efectúa introduciendo mercurio a presión en los poros del carbón usando un porosímetro de mercurio y una aún más completa caracterización del carbón activado en el caso de la adsorción en fase gaseosa debe involucrar mediciones calorimétricas.

Es necesario conservar en mente que la capacidad de adsorción no es una propiedad exclusiva del carbón, es función también de la especie química que se va a adsorber es por ello que se ha considerado conveniente exponer una serie de métodos de prueba estandarizados elaborados por ASTM y que nos servirán para caracterizar a los carbones activados.

#### i) Método estándar para determinar la humedad en el carbón activado. (Designación D2867-83).

1.1 Los siguientes métodos proporcionan dos procedimientos para la determinación del contenido de humedad del carbón activado. Los procedimientos pueden ser usados para secar muestras requeridas en otras pruebas.

El método de secado con horno es usado cuando el agua es el único material que se encuentre presente y que se puede volatilizar, éste componente debe estar además en cantidades significativas y por último el carbón no debe ser extremadamente sensible a la temperatura. Cabe recordar que algunos carbones activados pueden presentar ignición espontánea a temperaturas menores de 150°C. El método de extracción con xileno es usado si se sabe o se sospecha que el carbón es sensible al calor o si contiene además de agua o en lugar de ésta a compuestos orgánicos inmiscibles en la misma.

1.2 Este estándar puede involucrar materiales, operaciones y equipo peligroso y no proporciona todas las medidas de seguridad asociadas a su uso. Es responsabilidad del usuario consultar, establecer y aplicar las medidas adecuadas de seguridad y salud así como las precauciones previas a su uso.

## **2.- Resumen de los métodos.**

2.1 Método de secado en horno.- Una muestra de carbón es puesta a secar en una cápsula cerrada y pesada con exactitud. La cápsula es abierta y colocada con su tapa en el horno precalentado. La muestra una vez seca se retira del horno, se le coloca la tapa y se pone a enfriar a temperatura ambiente en un desecador. La cápsula cerrada es pesada nuevamente y la pérdida de peso es expresada como porcentaje de la muestra original.

2.2 Método de extracción con xileno.- Un peso conocido de carbón es puesto en un matraz de bola. Un volumen conocido de xileno es agregado al matraz y éste es conectado a una trampa de agua. Una parilla es usada para calentar el xileno hasta ebullición. La temperatura es controlada hasta que ya no hay agua que pueda ser colectada en la trampa. El peso del agua colectada es expresado como un porcentaje del peso de la muestra original.

## **3.- Significado y uso.**

3.1 El contenido de humedad del carbón activado es requerido a menudo para poder expresar el peso neto de un carbón activo determinado.

## **MÉTODO DE SECADO EN HORNO.**

### **4.- Equipo.**

4.1 Horno para determinación de la humedad. Puede ser usado el más común, de tipo comercial, calentado eléctricamente, de circulación forzada y capaz de regular la temperatura entre 145 y 155°C.

4.2 Cápsulas con cubierta. Un envase de vidrio de poco peso con un tapón de vidrio en el fondo ó una caja de metal sin costuras y con tapadera puede ser usado. Estos deben ser poco profundos para facilitar un manejo adecuado.

4.3 Desecador.

### **5.- Material.**

5.1 Desecante. Se recomienda usar como desecante al cloruro de calcio anhidro pero no se excluye el uso de algún otro desecante que se encuentre disponible.

### 6.- Procedimiento para carbón activado con granulometría menor de la malla 50.

6.1 Colocar con una espátula de 1 a 2 gramos de una muestra representativa. Poner esta muestra en una cápsula previamente seca, con tapa y pesada con precisión de 0.5 mg, la profundidad del carbón en la cápsula no debe exceder 1.25 cm.

6.2 Quitar la tapa y poner la cápsula y la tapa en el horno de circulación forzada previamente calentada (de 145 a 155°C). Cerrar el horno y dejar secar durante 3 horas, que es un tiempo normalmente suficiente. Abrir el horno y tapar la cápsula rápidamente. Enfriar en un desecador a temperatura ambiente.

### 7.-Procedimiento para carbón activo con granulometría mayor de la malla 50.

7.1 Usar de 5 a 10 g de una muestra representativa y pesar con precisión de 2 mg. Completar la determinación como se describe en la sección 6.

### 8.- Cálculos.

8.1 Calcular el contenido de humedad como sigue:

$$\% \text{ Humedad} = (C-D) / (C-B) \times 100$$

Donde:

B= Peso de la cápsula con tapa en gramos

C= Peso de la cápsula con tapa y la muestra original en gramos

D= Peso de la cápsula con tapa y la muestra seca en gramos.

### Método de extracción con xileno.

### 9.- Equipo requerido.

9.1 Matraz de ebullición. Un matraz erlenmeyer de 300 ml con fondo plano y juntas de vidrio.

9.2 Condensador. Es necesario un condensador de agua de 300 mm de longitud, tipo Allihn con juntas de vidrio.

9.3 Tubo de secado. Este debe contener un desecante adecuado con un filtro de fibra de vidrio.

9.4 Trampa de vapor de agua. Para cumplir ésta función un Bidwell y Sterlin de 10 ml de capacidad ó un receptor Dean y Stark con juntas de vidrio es suficiente. La trampa de vapor debe haber sido lavada químicamente y para lograr una adecuada determinación la forma del menisco al final de la prueba debe ser la misma que al inicio.

NOTA: La trampa puede ser recubierta con resina de silicón para dar un menisco uniforme. Para realizar el recubrimiento lavar primero con una mezcla de ácido sulfúrico y mezcla crómica, posteriormente recubrir la trampa con resina de silicón y después escurrir por unos pocos minutos, por último cocer en horno durante 1 hora a una temperatura de 200°C.

9.5 Placa de calentamiento. Para esta finalidad puede utilizarse una parilla calentada eléctricamente, con recubrimiento y que además cuente con un control de temperatura. Colocar este dispositivo como se muestra en la Figura 5.1.

### 10.- Reactivos.



10.1 Xileno. Reactivo analítico de acuerdo con las especificaciones del "Committee on Analytical Reagents" de la "American Chemical Society".

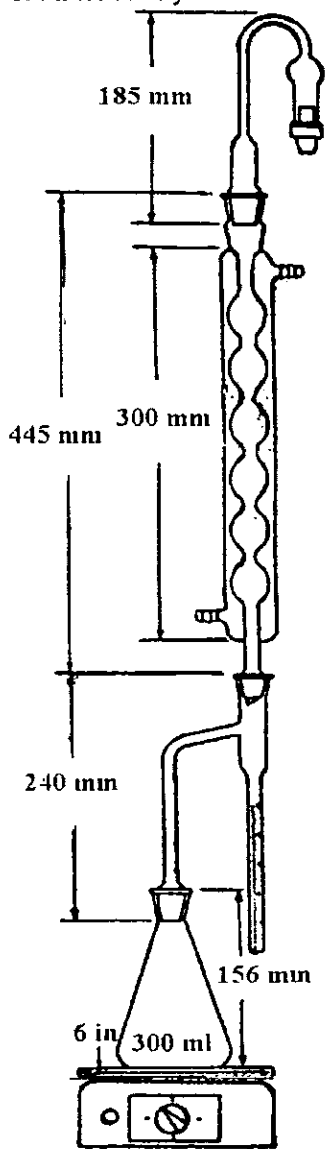


Figura 5.1 Dispositivo para determinar el porcentaje de humedad.

### 11.- Medidas de Seguridad.

11.1 El uso de xileno caliente presenta un peligro continuo de fuego y se debe tener disponible el equipo de extinción.

### 12.- Preparación de equipo.

12.- Lavar químicamente el condensador, matraz y la trampa de vapor; secar cuidadosamente para asegurar que esté libre de agua. Ensamblar el condensador y la trampa de agua como se muestra en la figura 5.1 .

### 13.- Procedimiento.

Pesar el recipiente que contiene la muestra del carbón activado. Retirar con una espátula de 25 a 50 g de muestra y colocar esta cantidad dentro del matraz de bola. Pesar nuevamente el recipiente de muestra con precisión de 0.1 g y determinar por diferencia de peso la cantidad de carbón activado utilizado. Agregar 100 ml. de xileno y conectar el matraz de bola al colector (trampa) para el agua. En carbones con densidades menores de 0.30 g/ml. se deben usar 200 ml de xileno por cada 25g. de muestra.

13.2 Colocar el matraz en la parrilla y calentar hasta ebullición. Ajustar el control de temperatura así como el reflujo de xileno a una velocidad de aproximadamente una gota por segundo en el condensador. Continuar con el reflujo hasta que no haya incremento adicional en la cantidad de agua colectada en la trampa durante un período de 30 minutos (esta prueba puede requerir de 2 a 8 horas).

### 14. Cálculos.

14.1 Calcular el contenido de humedad como sigue:

$$\% \text{Humedad} = (V/(C-E)) \times 100$$

donde: V= ml. de agua recolectada.

C= Peso inicial de la muestra y el matraz, en gramos.

E= Peso del matraz y de la muestra después de haber eliminado la humedad del carbón, en gramos.

### 15. Precisión y exactitud.

15.1 La precisión y exactitud de éstos métodos de prueba son investigados.

### ii) Método estándar para determinar el contenido total de cenizas del carbón activado.

#### 1.- Alcance.

1.1 Este método de prueba describe el procedimiento para la determinación del contenido total de cenizas del carbón activado.

1.2 Este estándar puede involucrar materiales, operaciones y equipos peligrosos. Este estándar no pretende contemplar todos los problemas de seguridad asociados a su uso. Es responsabilidad del usuario el consultar, establecer y aplicar las prácticas adecuadas de seguridad y salud previas al uso de este estándar.

## 2. Documentos de referencia.

### 2.1 ASTM estándar:

D2867 Método de prueba para determinar la humedad en el carbón activado.

## 3.- Resumen del método.

3.1 Una cantidad exacta de muestra de carbón activado seco es colocado en una mufla a temperatura controlada por un periodo de varias horas. Cuando se ha alcanzado un peso constante, el crisol es enfriado a temperatura ambiente en un desecador y por último es pesado nuevamente. El peso de las cenizas de carbón es expresado como un porcentaje del peso original de la muestra.

## 4.- Significado y uso.

4.1 En algunos usos específicos la cantidad y composición de las cenizas puede afectar ciertas capacidades y propiedades necesarias en un carbón activado.

## 5.- Equipo.

5.1 Mufla. Se requiere un horno con circulación forzada de aire y capacidad para regular la temperatura a 650°C (con precisión de 25°C).

5.2 Crisol para altas temperaturas.

5.3 Balanza analítica con sensibilidad de 0.1 mg.

5.4 Desecador.

5.5 Horno, con circulación forzada de aire y capacidad para regular la temperatura entre 145 y 155°C.

## 6.- Procedimiento.

6.1 Introducir el crisol a la mufla a 650°C (con precisión de 25°C) durante una hora. Colocar después el crisol en el desecador. Enfriar hasta temperatura ambiente y pesar con precisión de 0.1 mg.

6.2 Secar una cantidad adecuada de carbón activado hasta peso constante a 150°C, con precisión de 5°C (3 horas es generalmente suficiente).

NOTA: Algunos carbones pueden incendiarse espontáneamente a 150°C. En éste caso la humedad del carbón debe ser considerada junto con una corrección por humedad (de acuerdo con el método D 2867) la cual debe ser aplicada a los cálculos finales. Esta prueba debe iniciarse con la mufla fría.

6.3 Pesar una muestra de carbón activado seco con precisión de 0.1 mg, la muestra debe ser estimada de tal manera que la cantidad de cenizas sea aproximadamente 0.1 g. En este caso el crisol debe ser previamente calentado y colocado en la mufla hasta alcanzar una temperatura de 650°C (con precisión de 25°C). El tiempo requerido para realizar el quemado será de 3 a 16 horas dependiendo del tamaño y tipo de carbón activado. Se considera que el quemado se ha completado cuando se alcanza un peso constante.

6.4 Colocar el crisol en el desecador y dejar enfriar a temperatura ambiente. Después que la muestra ha sido enfriada, admitir aire lentamente para evitar pérdidas de ceniza en el crisol. Pesar con precisión de 0.1 mg.

## 7. Cálculos.

7.1 Calcular el contenido de cenizas como sigue:

$$\% \text{Total de cenizas} = ((D-B)/(C-B)) \times 100$$

donde:

B = Peso del crisol, g.

C = Peso del crisol más la muestra original, g.

D = Peso del crisol más la muestra en cenizas, g.

## 8.- Precisión y exactitud.

8.1 La exactitud y precisión de este método de prueba están siendo investigados.

### iii) Método estándar para determinar la temperatura de ignición del carbón activado granular.

#### 1.- Alcance.

1.1 Este método de prueba cubre la determinación de la temperatura de ignición del carbón activado granular en una corriente de aire. Esta prueba proporciona una base para la comparación de las características de ignición de diferentes carbones, ó el cambio en las características de ignición de un mismo carbón después de un periodo de servicio.

1.2 La temperatura de ignición determinada por esta prueba no puede ser interpretada como la temperatura de ignición del mismo carbón bajo condiciones de operación distintas, a menos que tales condiciones sean esencialmente las mismas que las de éste procedimiento. Si se desea determinar la temperatura de ignición bajo ciertas condiciones específicas de operación, esta prueba debe ser modificada para simular tales condiciones tomando en consideración las siguientes variables: 1) Velocidad de flujo de aire; 2) Contenido de humedad del carbón; 3) Altura del lecho; 4) Humedad relativa de la corriente de aire; 5) Velocidad de calentamiento; 6) Contaminantes en la corriente de aire (por ejemplo hidrocarburos); 7) Contaminantes que pueden haber sido absorbidos por el carbón bajo condiciones de servicio.

1.3 Este estándar puede involucrar materiales, operaciones y equipo peligroso y no proporciona todas las indicaciones para resolver problemas de seguridad asociado con su uso. Es responsabilidad del usuario de este estándar el consultar y establecer las prácticas de seguridad y salud apropiadas, así como aplicar los reglamentos de seguridad estatales.

Algunas precauciones más específicas son dadas en la sección 7.

#### 2.- Documentos de referencia.

2.1 ASTM estándares:

D 2652 Definiciones de términos relativos al carbón activado.

D 2854 Método para determinar la densidad aparente del carbón activado.

D 3195 Práctica para la calibración de rotámetros.

E 11 Especificación para cribas de tela de alambre usadas en pruebas de granulometría.

E 220 Método para la calibración de termopares por técnicas de comparación.

E 300 Prácticas para muestreo en industrias químicas.

### **3.- Resumen del método.**

3.1 Una muestra de carbón es expuesta en una corriente de aire caliente, la temperatura es incrementada lentamente hasta que el carbón sufre ignición. La temperatura del lecho de carbón y la del aire de entrada al mismo lecho es registrada y la ignición es definida como el punto en el cual la temperatura del carbón aumenta repentinamente sobre la temperatura de entrada del aire al lecho.

### **4.- Significado.**

4.1 El carbón activado es usado en la adsorción de fase gaseosa y puede estar sujeto a calentamiento tanto por calor aplicado externamente como por el calor generado por contaminantes radioactivos ó por el mismo proceso de adsorción. Si la aplicación de calor es repentina o si no existe un medio eficaz para extraer el calor del lecho, el carbón puede llegar a sufrir ignición. Este método proporciona una prueba controlada en el laboratorio para determinar la temperatura a la cuales la ignición ocurre. Como se estableció en 1.2 ésto no da necesariamente la temperatura a la cual la ignición ocurre bajo todas las condiciones de operación. Sin embargo este método sirve para estimar la temperatura de ignición del carbón dentro cierto rango de condiciones y es además útil en métodos de control de calidad para carbones no usados.

### **5.- Definiciones.**

5.1 Los términos relativos a éste estándar son definidos en la sección D 2652 (Normas ASTM).

### **6.- Equipo y material.**

6.1 Tubo de ignición de cuarzo con receptáculo para muestra, como se muestra en la figura 5.2.

6.2 Termopares de cromo-aluminio con cubierta de inconel y diámetro de 0.635 mm. Se requieren tres.

6.3 Corriente de aire limpio, seco y libre de aceite. El aire debe haber pasado a través de un filtro (HEPA) y un lecho de carbón activado conteniendo al menos 300 ml de carbón por litro y por minuto de flujo de aire. La humedad relativa de aire debe ser menor del 5% a 25°C.

6.4 Rotámetro con capacidad para medir flujos de aire con velocidad de 20 lt/min.

6.5 Mantilla de calentamiento con tapa, sobre ó alrededor del tubo de ignición, al menos de 50 W.

6.6 Transformador variable ó calentador de temperatura programable.

6.7 Corriente de nitrógeno a presión.

6.8 Cuentas de cuarzo de 4 mm de diámetro ó tan pequeñas como sean necesario para prevenir la fluidización.

6.9 Cribas (dos) de 150 micras y 76.2 mm de diámetro interno conforme a la especificación E 11.

6.10 Registrador potenciométrico ó registrador equivalente para termopares (3 ó más puntos).

6.11 Control de temperatura programable (opcional).

### **7.- Medidas de seguridad.**

7.1 A altas temperaturas el lecho de carbón activado llega a la ignición de forma bastante repentina. Una corriente disponible de nitrógeno y un operador competente deben estar presentes para apagar el fuego en el caso que esto ocurra. No cerrar el flujo de nitrógeno hasta que todos los indicadores de los termopares muestren temperaturas substancialmente por abajo de la ignición.

7.2 Los productos de la ignición ó el mismo carbón impregnado pueden ser tóxicos por lo que es aconsejable hacer esta prueba bajo una campana extractora.

## **8.- Muestreo.**

8.1 Una guía para el muestreo del carbón activado granular es dada en la práctica recomendada E 300.

## **9. - Preparación del equipo.**

9.1 Ensamblar el equipo como se muestra en la figura 5.2 y 5.3.

9.2 Efectuar pruebas de fuga en el equipo instalado y eliminar las fugas que puedan existir.

9.3 Obtener una muestra representativa del carbón de aproximadamente 35 ml de acuerdo con la práctica E 300. Bombear aire seco y libre de aceite a través de la muestra retenida entre las mallas de 150 micrómetros, para eliminar el polvo de carbón. La velocidad de flujo a través de éstas mallas deberá ser de 60 m/min, con precisión de 20 m/min.

9.4 Llenar el tubo de ignición (figura 5.2) a una profundidad de 25 mm. (con precisión de 1 mm.) usando el aparato y el procedimiento descrito en el método de prueba D 2854 (Normas ASTM).

Cubrir la muestra con las cuentas de cuarzo a una altura de por lo menos 15 mm. para prevenir la fluidización del lecho de carbón.

## **10.- Calibración.**

10.1 Los termopares, registradores y rotámetros requieren calibración periódica hecha por laboratorios con técnicas estandarizadas, por ejemplo el método E 220 para termopares y la práctica D 3195 para rotámetros.

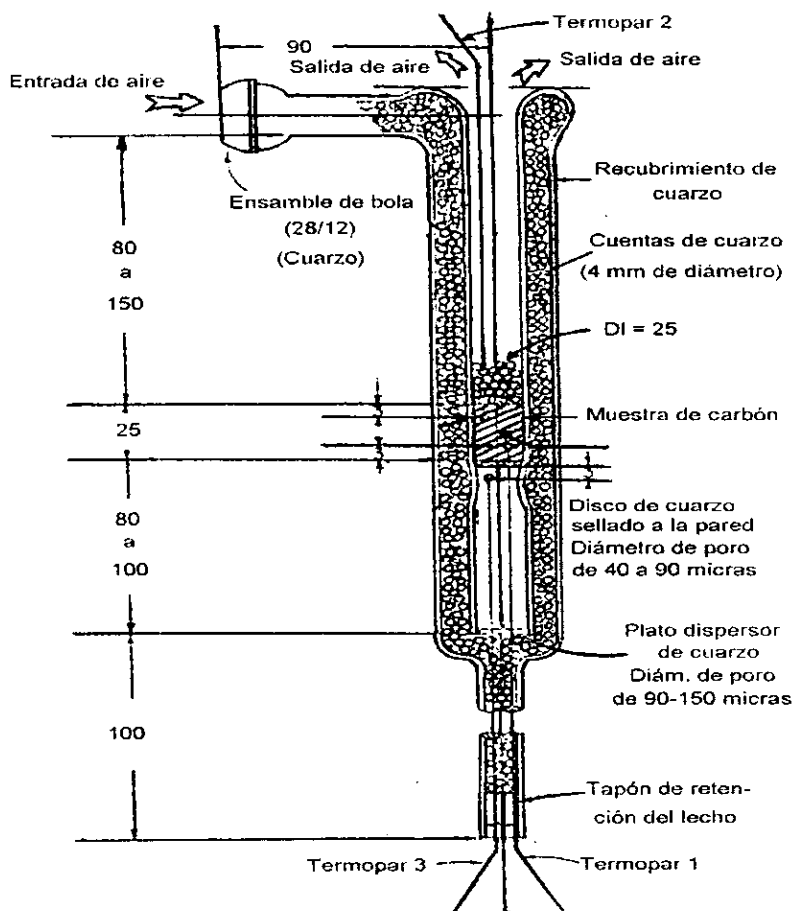
## **11.- Procedimiento.**

11.1 Ajustar el flujo de aire a 14.7 lt/min. (con precisión de 0.3 lt/min.) equivalentes a una velocidad lineal de 30 m/minuto con precisión de 0.5 m/min.

11.2 Programar el control de temperatura variable para incrementar la temperatura de la corriente de aire hasta que se alcance en la muestra un incremento de aproximadamente 10°C/ min. (como lo indicará el termopar T-13). Continuar hasta que la temperatura del aire alcance aproximadamente 50°C menos que la temperatura de ignición esperada para la muestra. En este punto programar el control de temperatura variable para reducir la velocidad de calentamiento del aire hasta aproximadamente 2 ó 3°C por minuto.

11.3 Mantener la velocidad de calentamiento del aire de 2 a 3°C por min. hasta que la ignición sea alcanzada, lo cual es indicado por un súbito incremento en la temperatura medida por el termopar T-1 ó T-2.

11.4 Al alcanzar la ignición cortar el flujo de aire inmediatamente e introducir nitrógeno para apagar el fuego.



Nota: Todas las dimensiones están en mm.

Figura 5.2 Montaje del tubo de ignición con la muestra de carbón activado.

## 12.- Interpretación de resultados.

12.1 Obtener las gráficas temperatura-tiempo (figura 5.4) de las temperaturas medidas con los termopares T-1 y T-2. Dibujar tangentes a las curvas de calentamiento antes y después de la ignición como muestra la figura 5.4 (la temperatura de ignición es la intersección de las tangentes). La temperatura de ignición es definida como la del termopar que muestre primero la ignición.

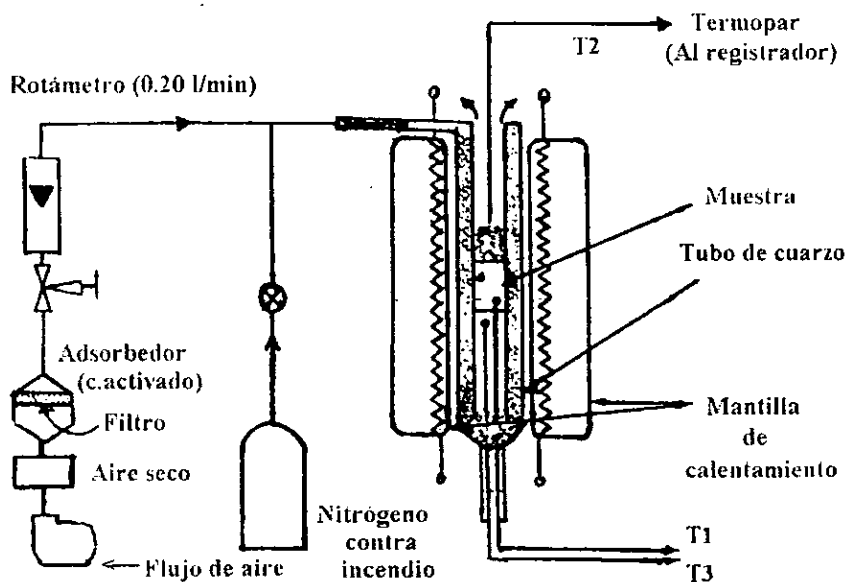


Figura 5.3 Esquema del aparato de ignición.

### 13. Reporte.

13.1 Se debe reportar el nombre del productor del carbón, el tipo de carbón y el tamaño nominal de partícula, la temperatura de ignición promedio y si la ignición ocurre primero en el termopar corriente arriba (T-1) ó en el instalado corriente abajo ( T-2 ), el nombre de la agencia que efectúa la prueba y su número de identificación así como los datos de la prueba.

### 14. Precisión y exactitud.

14.1 La exactitud del método radica básicamente en la precisión del sistema termopar-registrador de temperatura. La sensibilidad del punto de ignición respecto a la velocidad del gas varía de carbón a carbón. Milhan y Kovach han reportado una velocidad máxima de cambio del punto de ignición de  $250^{\circ}\text{C}/(\text{m/s})$ . Así, el control de flujo con precisión de  $0.5 \text{ m/min}$ . ( $0.0083 \text{ m/s}$ ) que es requerido en 11.1 debe introducir un error no mayor de  $2^{\circ}\text{C}$  hacia arriba o hacia abajo en la medición. Tal repetibilidad parece haber sido obtenido en algunas pruebas realizadas; cuando se consideran las variaciones razonables en propiedades para muestras sucesivas del mismo carbón la temperatura real de ignición se extiende para dar una variación que no es mayor o menor de  $5^{\circ}\text{C}$  en la vecindad de  $500^{\circ}\text{C}$ .



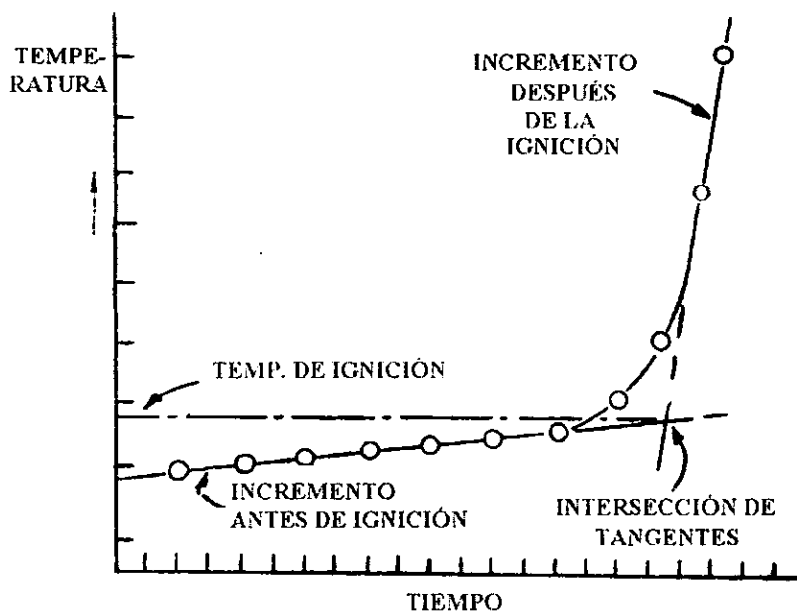


Figura 5.4 Determinación de la temperatura de ignición.

#### iv) Método estándar para determinar la densidad aparente del carbón activado.

##### 1. Alcance.

1.1 Este método de prueba cubre la determinación de la densidad aparente del carbón activado granular. Para propósitos de este método, el carbón granular es definido como aquél que tiene un mínimo del 90% de partículas mayores que la malla 80.

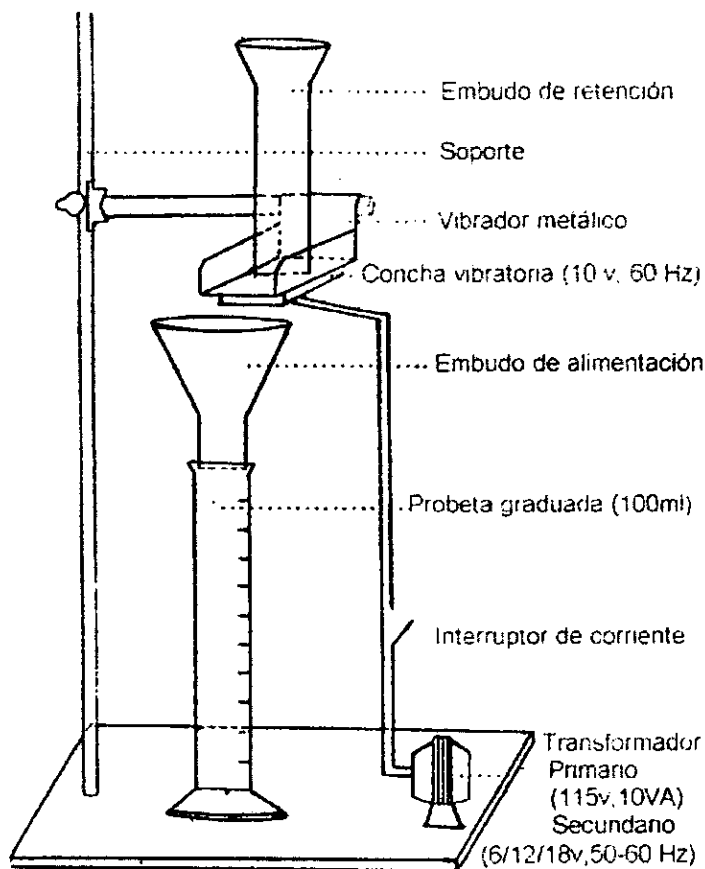
1.2 Al carbón que exhibe encogimiento al ser secado en horno se le debe determinar la densidad tal como se recibe y aplicar una corrección debida al efecto que produce el contenido de humedad.

##### 2.- Resumen del método.

2.1 La densidad aparente (bulk density) es determinada en una muestra por medición del volumen empacado por la caída libre del carbón activado desde un vibrador que alimenta a una probeta de 100 ml y pesando el volumen conocido.

##### 3.- Significado y uso.

3.1 Este método proporciona una forma de determinar la densidad de empaque de un lecho de carbón activado granular. La determinación de la densidad de empaque es esencialmente importante cuando se diseñan recipientes para contener este material y también para emplear adecuadamente los recipientes ya existentes.



**Figura 5.5 Montaje del equipo.**

#### 4.- Equipo (ver figura 5.5).

- 4.1 Embudo de depósito fabricado de vidrio ó metal como se muestra en la figura 5.6.
- 4.2 Embudo de alimentación, también de vidrio ó metal como se muestra en la figura 5.7.
- 4.3 Vibrador de metal calibre 26, placa de metal galvanizado como se muestra en la figura 5.8.
- 4.4 Probeta de 100 ml.
- 4.5 Balanza con sensibilidad de 0.1g

#### 5.- Procedimiento.

- 5.1 Secar en horno una muestra de carbón activado (hasta alcanzar peso constante) a una temperatura de 150°C (la precisión del control de temperatura debe ser de 5°C).

5.2 Colocar cuidadosamente una muestra representativa del carbón activado en el embudo contenedor hasta que el material no fluya prematuramente en el interior de la probeta. Si esto ocurre retornar el material al embudo contenedor.

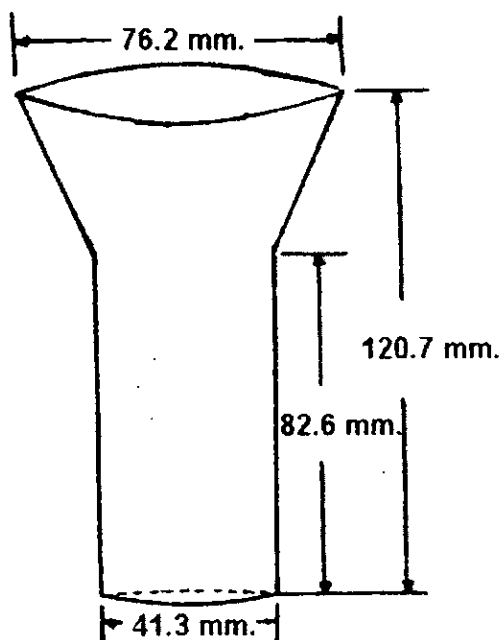


Figura 5.6 Embudo de retención.

5.3 Agregar una muestra de carbón activado al vibrador de alimentación por medio del embudo de alimentación de tubo corto de 23.8 mm (15/16 in) de diámetro interno.

5.4 Llenar el cilindro a una velocidad uniforme no menor de 0.75 y no mayor de 1.0 ml/s. La velocidad de llenado puede ser ajustada cambiando la pendiente del vibrador metálico o subiendo ó bajando el embudo retención.

5.5 Transferir el contenido del cilindro a una balanza y pesar con precisión de 0.1 g.

#### 6.- Cálculos.

6.1 Para muestras secadas previamente calcular la densidad aparente como sigue:

$$\text{Densidad aparente (g/ml)} = \text{Peso del carbón activado}/100$$

6.2 Para muestras que no han sido secadas previamente calcular la densidad sobre la base seca como sigue:

$$\text{Densidad aparente(g/ml)} = (\text{peso de carbón activado g}) \times (100 - \% \text{Hum.}) / 10000$$

#### 7.- Precisión y exactitud.

7.1 Repetibilidad. Aquellos resultados que sean diferentes y que hayan sido obtenidos por el mismo técnico no deben ser tomados con recelo a menos que difieran por más del 2% del valor medio.

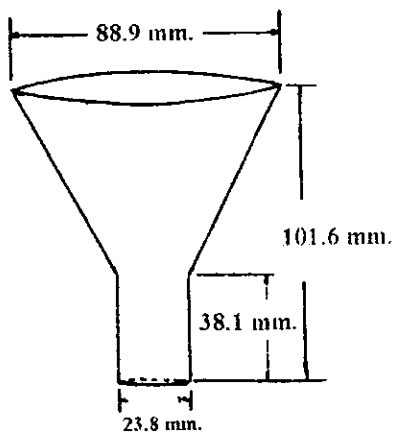


Figura 5.7 Embudo de alimentación.

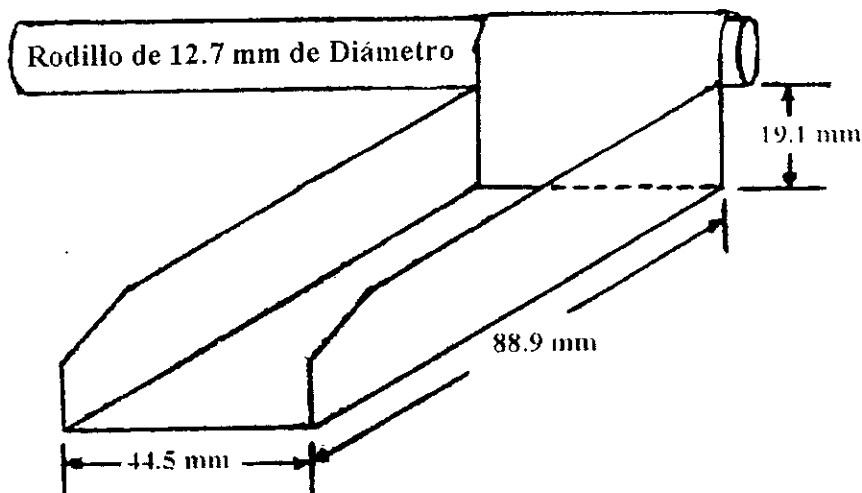


Figura 5.8 Vibrador metálico de alimentación.

7.2 Reproducibilidad. Aquellos resultados diferentes obtenidos para una misma muestra y que son reportados por dos laboratorios diferentes no deben ser considerado como erróneos a menos que difieran por más del 4% del valor medio.

## **v) Método estándar para determinar la distribución de tamaño de partícula del carbón activado granular.**

### **1.- Alcance.**

1.1 Este método de prueba cubre la determinación de la distribución de tamaño de partícula del carbón activado granular. Para propósito de esta prueba, el carbón activado granular es aquél que tiene como mínimo un 90% retenido sobre una malla número 80 (estándar de 180 micrómetros).

1.2 Este estándar puede involucrar materiales, operaciones y equipo peligroso. Este estándar no proporciona la información necesaria para resolver todos los problemas de seguridad asociados a su uso. Es responsabilidad del usuario de este estándar establecer y aplicar las prácticas de seguridad e higiene adecuadas, previo a su uso.

### **2.- Documentos de referencia.**

#### **2.1 Estándar ASTM.**

E11 Especificación para cribas de tela de alambre con propósitos de prueba.

### **3.- Resumen del método.**

3.1 Una cantidad conocida de carbón activado granular es situado en la parte superior de un arreglo de cribas estándar, el cuál es colocado en un vibrador bajo condiciones estándar por un periodo de tiempo especificado, después del cual se pesa la cantidad total retenida en cada malla y en el fondo, determinando así los porcentajes correspondientes.

### **4.- Significado y uso.**

4.1 Es necesario conocer la distribución de tamaño de partícula del carbón activado granular a fin de propiciar el contacto adecuado de gases ó líquidos, en un lecho empacado de dicho material. Los cambios en la distribución del tamaño de partícula pueden afectar la caída de presión a través del lecho y la velocidad de adsorción en un lecho de tamaño dado.

### **5.- Equipo.**

5.1 Vibrador mecánico de mallas. Este debe ser un vibrador mecánico de cribas capaz de impartir una rotación uniforme y con movimiento de golpeteo (tipo martilleo) como se describe en la sección 5.2. La altura del vibrador se ajustará para acomodar tanto el número de cribas adecuado como el fondo y la cubierta. El fondo será ajustado para dejar un espacio libre de aproximadamente 1.5 mm entre el fondo y las cribas, de tal manera que éstas puedan rotar libremente. El vibrador deberá tener una potencia de ¼ HP con un motor eléctrico que produzca 140 a 160 golpes por minuto y 280 a 320 movimientos de rotación por minuto. El plato cubierta deberá estar fijado adecuadamente con un tope de corcho que se extenderá de 1/8 a 3/8 in (1.5 a 4.5 mm) sobre el arreglo de las cribas. En algunos casos otro tipo de material puede ser permitido.

5.2 Cribas. Se deben usar cribas U.S. estándar o equivalentes de acuerdo a la especificación E 11. Las cribas serán de 2 in (51 mm) de altura y 8 in (20 mm) de diámetro.

- 5.3 Fondo receptor y cubierta superior.
- 5.4 Reloj ajustable (timer) con precisión de 10 segundos.
- 5.5 Resquebrajador de muestra, de una etapa, tipo rifle.
- 5.6 Balanza con sensibilidad de 0.1 g
- 5.7 Brocha suave de alambre.

## 6.- Procedimiento.

- 6.1 Acomodar las cribas en orden decreciente de número iniciando desde el fondo hasta la tapa.
- 6.2 Preparar las muestras de carbón activado por duplicado de la manera siguiente:
  - 6.2.1 Mezclar la muestra en bruto por paso a través del partidor de una etapa y recombinar dos veces. Entonces pasar la muestra a través del separador hasta obtener una muestra de 100g con precisión de 5 g. Si la densidad aparente de la muestra es menor de 0.4 g/ml, el tamaño de muestra a utilizar será de 200ml, con precisión de 1 ml. para evitar sobrecarga y taponamiento en las cribas. Repetir la operación para obtener una segunda y tercera muestras.
  - 6.2.2 Pesar cada muestra con precisión de 0.1 g.
- 6.3 Transferir la muestra a la criba superior.
- 6.4 Instalar la tapa de las cribas junto con el juego de mallas en el vibrador.
- 6.5 Hacer funcionar el vibrador durante 10 minutos (con precisión de 10 seg).
- 6.6 Retirar el juego de mallas del vibrador transfiriendo totalmente el carbón activado retenido sobre la primera criba usando la brocha y pesar ésta cantidad con precisión de 0.1g. Repetir el procedimiento para el material retenido en cada malla y en el fondo.
- 6.7 Efectuar el mismo análisis en las muestras que se tienen por duplicado.

## 7.- Cálculos.

- 7.1 Calcular la distribución de tamaño de partícula para cada una de las muestras con precisión de 0.1% y el promedio de dos muestras con precisión de 0.1% de la manera siguiente:

$$R = (F/S) \times 100$$

donde:

- F= Peso de la fracción sobre cada malla.
- S= Suma de los pesos de cada fracción.
- R= Porcentaje retenido en cada fracción.

- 7.1.1 Sumar el peso de cada fracción, si el total se desvía en más de 2 g del peso de la muestra, el análisis debe ser repetido.

## 8.- Precisión.

- 8.1 Repetibilidad. Los análisis por duplicado hechos por el mismo técnico no deben ser considerados sospechosos a menos que difieran más de las cantidades mostradas en la tabla 5.1 (tolerancias de repetibilidad).
- 8.2 Reproducibilidad. Los resultados obtenidos por dos laboratorios diferentes no deben ser considerados como erróneos a menos que difieran más de las cantidades mostradas en la tabla 5.2 (tolerancias de reproducibilidad).

**Tabla 5.1 Tolerancias de repetibilidad**

TOLERANCIAS DE REPETIBILIDAD	
Peso total sobre la malla (g)	Desviación máxima (g)
1 ó menos	0.2
1 a 5	0.5
5 a 10	1.0
10 a 100	2.0

**Tabla 5.2 Tolerancias de reproductibilidad**

TOLERANCIAS DE REPRODUCTIBILIDAD.	
Peso total sobre la malla (g)	Desviación máxima (g)
1 ó menos	0.3
1 a 5	0.7
5 a 10	1.5
10 a 100	3.0

#### vi) Método para determinar el pH del carbón activado.

##### 1.- Alcance.

1.1 Este método cubre la determinación del pH de un extracto de carbón activado en agua.

1.2 Este estándar puede involucrar materiales, operaciones y equipo peligroso. Este estándar no pretende cubrir todos los problemas asociados con su uso. Es responsabilidad del usuario del estándar establecer las condiciones adecuadas de salud y seguridad así como determinar las limitaciones en la aplicabilidad de este método previo a su uso.

##### 2.- Documentos de referencia.

D 11993 Especificaciones para agua grado analítico.

D 1293 Método de prueba para el pH del agua.

D 2867 Método de prueba para determinar la humedad del carbón activado.

E 300 Práctica para el muestreo en industrias químicas.

##### 3.- Resumen del método.

3.1 Una muestra de carbón activado es hervido en agua usando un condensador de reflujo para reciclar el vapor de agua. Las partículas de carbón son filtradas y el filtrado es enfriado a 50°C. El pH del filtrado es determinado por medición eléctrica.

##### 4.-Significado y uso.

4.1 Cuando un fluido que contiene un adsorbato es pasado a través de un lecho de carbón activado, ciertas reacciones químicas pueden tomar lugar entre el carbón activado, los otros constituyentes no carbonosos y el adsorbato contenido en el fluido. El pH del carbón puede ser un

parámetro significativo para que tal reacción se efectúe y por lo tanto puede ser una característica importante del carbón.

### 5.- Equipo y materiales.

5.1 Balanza analítica, con capacidad de 100 g y precisión de 0.01g .

5.2 Parrilla.

5.3 Equipo de cristal para ebullición y reflujo. La figura 5.9 es mostrada como una guía únicamente, un arreglo más conveniente depende de las condiciones específicas de cada laboratorio. Los elementos de vidrio con estrechamientos estándar y las juntas de bola evitan la contaminación y facilitan la limpieza y mantenimiento. Una válvula Check en la posición mostrada es esencial para aliviar el aumento en la precisión lo cual minimiza las pérdidas de vapor.

5.4 Termómetro de vidrio con rango de 0 a 120°C y una longitud suficiente para leer a 100°C cuando está insertado hasta el fondo del matraz erlenmeyer (figura 5.9).

5.5 Termómetro de vidrio con un rango de 20 a 55°C

5.6 Probeta de 100 ml.

5.7 Vaso de precipitados de 200 ml.

5.8 Embudo para filtrar.

5.9 Papel filtro, cualitativo de velocidad de flujo medio y 12.5 cm de diámetro.

5.10 Cronómetro.

5.11 pHmetro, de acuerdo con el método de prueba D1293, tipo II (preferentemente con compensación térmica automática).

5.12 Agua como reactivo químico de acuerdo con la especificación D1193, tipo II.

### 6.- Precauciones y medidas de seguridad.

6.1 Este método de prueba involucra transferencia de agua caliente entre recipientes por lo que deben ser usadas las tenazas o guantes apropiados, se deben tener precauciones pues el uso de la parrilla y pHmetro hacen posible un cortocircuito eléctrico. Este equipo debe ser conectado a tierra e instalado de acuerdo a las normas y reglamentos correspondientes.

### 7.-Muestreo.

7.1 Una guía para el muestreo del carbón activado es dado en la práctica E300 (normas ASTM)

### 8.- Calibración y estandarización.

8.1 Se debe usar el método de prueba D1293 para calibrar y estandarizar el pHmetro.

### 9.-Procedimiento.

9.1 Determinar el contenido de humedad del carbón de acuerdo al método de prueba D2867. Calcular el peso de carbón húmedo equivalente a 10 g de base seca.

9.2 Pesar una muestra de carbón equivalente a 10.00g con precisión de 0.01g de base seca y colocar la muestra en el matraz de ebullición.

9.3 Llevar a ebullición lenta a aproximadamente 110 ml de agua. Medir 100.0 ml con precisión de 0.1 ml de agua en la probeta. Agregar inmediatamente esta agua en el matraz junto con el carbón. Colocar el matraz que contiene el agua y el carbón en la parrilla.



9.4 Llevar el agua del matraz de bola a ebullición usando el termómetro para asegurar que no haya falsa ebullición debida a los gases atrapados en el carbón.

9.5 Hervir suavemente durante 900 seg. (con una precisión de 10 seg.).

9.6 Quitar el matraz de la parrilla y filtrar inmediatamente el contenido a vacío utilizando un papel filtro previamente humedecido con agua destilada. Recolectar el carbón filtrando cuidadosamente a vacío en un matraz de 500 ml para impedir que el carbón fino invada el interior del matraz.

9.7 Enfriar el filtrado a 50°C con precisión de 5°C.

9.8 Medir el pH como se describe en el método de prueba D1293.

## 10.- Calibración

10.1 Si el pHmetro es calibrado en unidades de pH leer el valor directamente. Si el medidor está en unidades de voltaje, usar la ecuación de la sección 2 del método de prueba D1293.

**Tabla 5.3 Resultados inter-laboratorios del pH de cuatro tipos de carbón activado.**

Muestra	Número de pruebas	pH promedio	Desviación estándar
2N	11	3.65	0.18
12N	12	3.64	0.19
1D	11	3.56	0.14
1D	11	5.57	0.67
4D	12	5.62	0.60
9D	12	5.65	0.60
3B	11	8.82	0.38
5B	12	8.93	0.30
10B	12	8.90	0.29
6P	11	7.91	0.17
7P	12	8.07	0.41
8P	12	7.85	0.23

## 11.- Reporte.

11.1 El reporte incluirá lo siguiente:

11.1.1 Materia prima que dio origen a la muestra.

11.1.2 Tipo o designación del carbón activado.

11.1.3 Suministrar el nombre del carbón.

11.1.4 Suministrar el número de designación.

11.1.5 Suministrar el número de lote y batch.

11.1.6 Suministrar el contenido de humedad de acuerdo con el método de prueba D2867.

11.1.7 Valores del pH con aproximación de 0.1 unidades.

11.1.8 Temperatura medida con aproximación de 1°C.

11.1.9 Datos de la prueba.

11.1.10 Nombre y firma del técnico que efectuó la prueba.

11.1.11 Nombre y firma del supervisor que aprobó la determinación.

## 12.- Precisión.

12.1 Una comparación inter-laboratorios del pH de cuatro tipos de carbón activado, usando esencialmente el mismo procedimiento fue efectuado por cuatro laboratorios; los resultados son mostrados en la tabla 5.3.

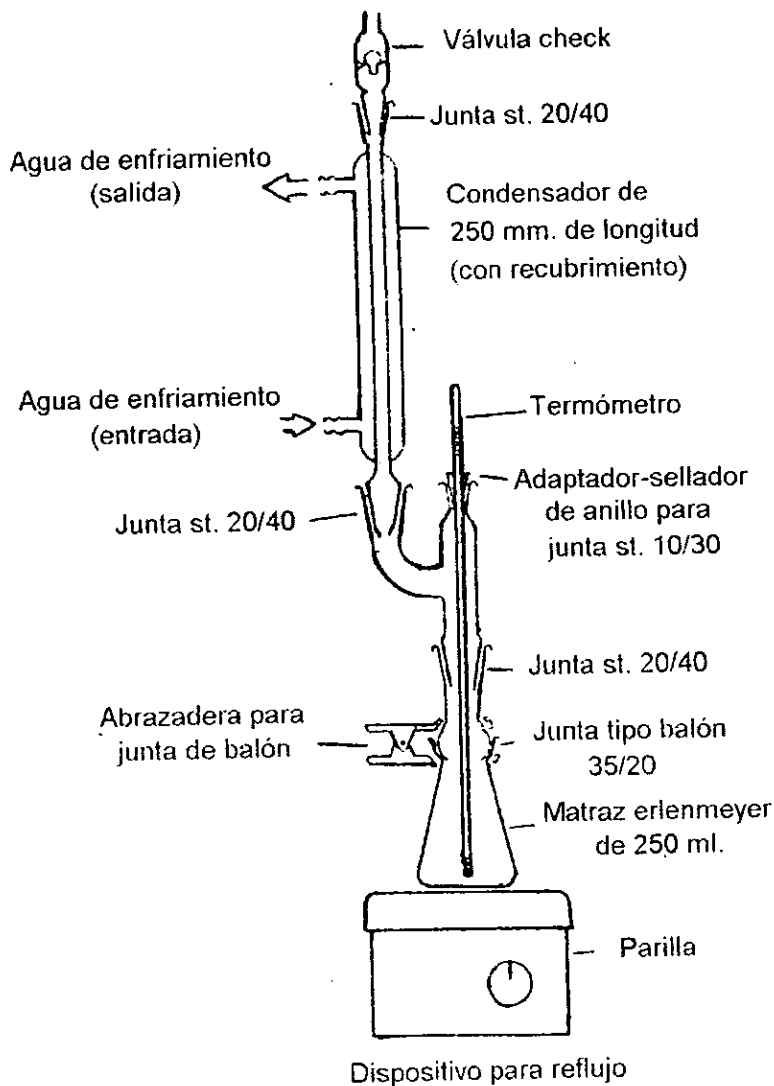


Figura 5.9 Montaje del equipo.

12.2 Los valores de pH medidos están de acuerdo con el tipo de carbón activado usado ( N base madera ; D lignito; B y P carbón de huesos ). Las desviaciones estándar aparecen en concordancia con otro trabajo, en el que éstas son más altas para condiciones neutras ( cercanas a  $\text{pH}=7$  ) que para condiciones fuertemente ácidos ó básicos. Algunas variaciones fueron observadas en la misma muestra. Una desviación estándar de 0.6 para valores de pH cercanos a 7 y de 0.3 para valores en el final de la escala de pH aparecen como realmente factibles para éste método.

### **vii) Método estándar para la determinación del número de yodo de un carbón activado.**

#### **1.- Alcance.**

1.1 Este método cubre la determinación del nivel relativo de activación de un carbón no usado ó reactivado a través de la adsorción de yodo de una solución acuosa. La cantidad de yodo adsorbido (en miligramos) por un gramo de carbón activado usado bajo las condiciones aquí enlistadas es llamado el número de yodo.

1.2 Este estándar puede involucrar materiales, operaciones y equipo peligroso. Es conveniente señalar que este estándar no pretende cubrir todos los problemas asociados con su uso. Es responsabilidad del usuario de este estándar establecer las condiciones adecuadas de salud y seguridad así como determinar las limitaciones en la aplicabilidad de este método previo a su uso.

#### **2.- Documentos de referencia.**

##### **2.1 ASTM Estándar.**

C 819 Método para determinar el área superficial específica de carbón ó grafito.

D 1193 Especificaciones para agua como reactivo analítico.

D 2652 Definiciones de términos relacionados con el carbón activado.

D 3860 Prácticas para determinar la capacidad de adsorción de un carbón mediante la técnica de la isoterma.

E 11 Especificaciones de cribas Wire-Cloth para propósitos de prueba.

E 177 Práctica para el uso de términos de precisión y tendencia en los métodos de pruebas ASTM.

E 287 Especificaciones para buretas.

E 288 Especificaciones para matraces volumétricos.

E 300 Prácticas recomendadas para muestreo en industrias químicas.

##### **2.2 NBS Publicaciones:**

Circular 602-Pruebas para aparatos volumétricos de vidrio.

#### **3.- Resumen del método.**

3.1 Este método está basado en una isoterma trazada con tres puntos conocidos (ver práctica D 3860). Una solución estándar de yodo es tratada con tres pesos diferentes de carbón activado bajo condiciones especificadas. La solución tratada con el carbón es filtrada para separar el carbón de la solución de yodo. El yodo remanente en el filtrado es medido por titulación. La cantidad de yodo eliminado por gramo de carbón es determinada para cada dosis de carbón y el resultado es usado para elaborar la gráfica de una isoterma de adsorción. La cantidad de yodo adsorbido (en

miligramos) por gramo de carbón activado a una concentración residual de yodo de 0.02 N es reportada como el número de yodo.

3.2 La concentración de yodo en la solución estándar afecta la capacidad de un carbón activado para la adsorción del yodo, por lo tanto la normalidad de la solución estándar de yodo debe ser mantenida en un valor constante (0.100 N con precisión de 0.001N) para todos los número de yodo medidos.

3.3 Los aparatos requeridos consisten en material de vidrio de laboratorio usado para preparar soluciones y poner en contacto el carbón con la solución de yodo además de equipo para filtración y titulación.

#### **4.- Significado y uso.**

4.1 El número de yodo es un indicador relativo de la porosidad de un carbón activado. Este no proporciona necesariamente una medida de la capacidad del carbón para adsorber otras especies. El número de yodo puede ser usado como una aproximación del área superficial de algunos tipos de carbono activado (ver métodos de prueba C819) . Sin embargo debe tomarse en cuenta que la relación entre el área superficial y el número de yodo no puede ser generalizada puesto que depende de la materia prima carbonosa, las condiciones de procesamiento y distribución del volumen de poro (ver definiciones D 2652).

4.2 La presencia de componentes volátiles adsorbidos como azufre y agua factible de ser extraída puede afectar la medición del número de yodo de un carbón activado.

#### **5.- Aparatos.**

Nota: todo el equipo usado para hacer mediciones volumétricas debe reunir al menos ó exceder los requerimientos de NBS circular 602. Las especificaciones para estos aparatos de cristal usados para hacer mediciones volumétricas son designadas generalmente como "clase A". Ver también especificaciones E 287 y E 288.

5.1 Balanza analítica con precisión de 0.0001 g.

5.2 Buretas 10 ml de capacidad ó bureta de precisión de 5 ml.

5.3 Matraces erlenmeyer de 250 ml de capacidad y con tapón de vidrio en la base.

5.4 Matraces erlenmeyer de boca ancha de 250 ml de capacidad.

5.5 Vasos de precipitado de tamaño surtido.

5.6 Botellas ámbar para almacenar las soluciones de yodo y tiosulfato.

5.7 Embudo de 100 mm de diámetro interno en la parte más alta.

5.8 18.5 cm de papel filtro, predoblado, watman número 2V ó equivalente.

5.9 Pipetas volumétricas de 5.0, 10.0, 25.0, 50.0 y 100.0 ml de capacidad.

5.10 Matraces volumétricos de 1 litro.

5.11 Probetas de 100 y 500 ml.

#### **6.- Reactivos.**

6.1 Pureza de reactivos. Serán usado reactivos de grado químico para todas las pruebas, si no se indica otra cosa queda entendido que todos los reactivos estarán de acuerdo con el comité de reactivos analíticos de la American Chemical Society cuyas especificaciones están disponibles.

Otros grados pueden ser usados pero se debe comprobar que el reactivo tenga la suficiente pureza para permitir su uso sin disminuir la precisión de la determinación.

6.2 Pureza del agua. Las referencias para el agua son las correspondientes al término reactivo químico conforme a la especificación D1193 (para agua como reactivo) tipo II.

6.3 Ácido clorhídrico concentrado.

6.4 Tiosulfato de sodio pentahidratado.

6.5 Iodo, farmacopea de los Estados Unidos, en su forma de cristales re-sublimados.

6.6 Yoduro de potasio.

6.7 Yodato de potasio, estándar primario.

6.8 Almidón soluble de patata ó arroz.

6.9 Carbonato de sodio.

### **7.- Medidas de seguridad.**

7.1 Algunos peligros potenciales están asociados con el desarrollo de esta prueba. No es el propósito de este estándar el considerar todos los peligros potenciales de seguridad y salud relacionados con su uso. El usuario es responsable de establecer las prácticas adecuadas de seguridad y salud antes de usar este método de prueba, además de atender y aplicar los reglamentos estatales y federales correspondientes.

7.2 El personal que efectúa el procedimiento para evaluar el número de yodo debe ser consciente de los peligros de seguridad y sanidad asociados con el uso de los reactivos químicos a utilizar. Debe ser leída y comprendida la "hoja de datos de seguridad del material" (MSDS, MATERIAL SAFETY DATA SHEET ) para cada reactivo enlistado en la sección 6. Las precauciones especiales que deben ser tomadas para cada reactivo son las indicadas en la MSDS. Otras medidas de seguridad y salud relacionadas con los reactivos usados en este procedimiento están disponibles (puntos 9 y 10).

7.3 Una manipulación cuidadosa y una buena técnica de laboratorio deben ser siempre usadas cuando se trabaja con reactivos químicos. Es preciso evitar el contacto con ácido clorhídrico o sus vapores así como evitar las quemaduras durante el proceso de calentamiento de varias soluciones utilizadas en esta prueba.

7.4 El usuario de este método de prueba debe cumplir con los reglamentos locales, estatales y federales para la destrucción y eliminación adecuada de todas las muestras y reactivos utilizados.

### **8.- Preparación de las soluciones.**

8.1 Ácido clorhídrico ( 5% en peso ). Agregar 70 ml de ácido clorhídrico concentrado a 550 ml de agua destilada y mezclar bien. Una probeta graduada puede ser usada para medir el volumen.

8.2 Tiosulfato de sodio (0.100 N). Disolver 24.820 g de tiosulfato de sodio en aproximadamente 75 ml de agua destilada recientemente calentada. Agregar 0.10g (con precisión de 0.01 g ) de carbonato de sodio para minimizar la descomposición bacteriana del tiosulfato en solución. Transferir la mezcla a un matraz volumétrico de 1 litro y aforar. Permitir reposar la solución al menos 4 días antes de la estandarización. La solución debe ser almacenada en una botella de color ámbar.

8.3 Solución estándar de yodo (0.100 N con precisión de 0.001N).- Pesar 12.700 g de yodo y 19.100 g de yoduro de potasio ( KI ) en un vaso de precipitados. Mezclar el yodo seco y el yoduro

de potasio. Agregar de 2 a 5 ml de agua en el vaso de precipitados y agitar bien. Continuar agregando pequeñas cantidades de agua (aproximadamente 5 ml cada cantidad) y agitando hasta alcanzar un volumen total de 50 a 60 ml. Dejar reposar la solución un mínimo de cuatro horas hasta asegurarse que todos los cristales están totalmente disueltos. Agitar ocasionalmente durante este periodo de cuatro horas para ayudar a la disolución. Transferir a un matraz volumétrico de 1 litro y aforar con agua destilada. Es importante que la solución estándar de yodo tenga una razón en peso de yoduro-yodo de 1.5 a 1.0. Almacenar la solución en botella ámbar.

8.4 Solución de yodato de potasio (0.1000N).- Secar 4 ó más gramos de estándar primario de yodato de potasio a 110°C (con precisión de 5°C) por dos horas y enfriar a temperatura ambiente en un desecador. Disolver 3.5667 mg de yodato de potasio seco (con precisión de 0.1 mg) en aproximadamente 100 ml de agua destilada. Transferir a un matraz volumétrico de 1 litro y aforar con agua destilada, mezclar fuertemente y almacenar en un recipiente de vidrio con tapón.

8.5 Solución de almidón.- Mezclar 1.0 g (con precisión de 0.5g) con 5 a 10 ml de agua fría para hacer una pasta. Agregar 25 ml de agua (con precisión de 5 ml) agitando la pasta de almidón. Vertir la mezcla agitándola en un litro de agua caliente y calentar la solución durante 4 ó 5 min. Esta solución debe ser hecha diariamente.

### 9.- Estandarización de soluciones.

9.1 Estandarización de tiosulfato de sodio 0.100N.- Pipetear 25 ml de solución de yodato de potasio en un matraz erlenmeyer de 250 ml. Agregar 2.00g (con precisión de 0.01g) en yoduro de potasio en el matraz y agitar hasta disolver los cristales de yoduro de potasio. Pipetear 50 ml de ácido clorhídrico concentrado en el matraz. Titular el yodo libre con una solución de tiosulfato de sodio hasta que un ligero color amarillo se observa en el matraz. Agregar unas gotas de indicador (8.5) y continuar la titulación cuidadosamente ya que una sola gota produce un vire a incoloro. Determinar la normalidad del tiosulfato de sodio de la manera siguiente:

$$N1 = (P)(R)/S$$

donde: N1= Normalidad de tiosulfato de sodio.

P= Volumen de yodato de potasio.

R= Normalidad del yodato de potasio.

S= Volumen de tiosulfato de sodio.

La titulación debe ser hecha por triplicado y la normalidad será el resultado promedio. Se deben hacer titulaciones adicionales si el rango de valores excede 0.003 unidades de normalidad.

9.2 Estandarización de la solución de yodo 0.100N (con precisión de 0.001N).- Pipetear 250 ml de solución de yodo (8.3) en un matraz erlenmeyer de boca ancha de 250 ml. Titular con la solución estandarizada de tiosulfato de sodio (9.1) hasta que la solución de yodo tenga un ligero color amarillo. Agregar unas gotas del indicador de almidón y continuar la titulación cuidadosamente ya que el vire se logra con una gota, la cual produce una solución incolora. Determinar la normalidad de la solución de la manera siguiente:

$$N2 = (S)(N1)/I$$

donde:  $N_2$  = Normalidad del yodo.

$S$  = Volumen de tiosulfato de sodio

$N_1$  = Normalidad del tiosulfato de sodio.

$I$  = Volumen de yodo.

La titulación debe hacerse por triplicado y la normalidad reportada debe ser el promedio. Se deben hacer valoraciones adicionales si el rango entre los valores obtenidos excede 0.003 unidades de normalidad. La solución de yodo debe ser 0.100 ( con precisión de 0.001N ). Si esto no se cumple, repetir los puntos 8.3 y 9.2 .

## 10.- Procedimiento.

10.1 El procedimiento es aplicable tanto para carbón activado pulverizado como para granular. Cuando el carbón granular es utilizado, se debe moler una muestra representativa (ver práctica E300) hasta que el 95% o más pase a través de una malla 325 (serie de mallas E.U.A ver especificaciones E11). El carbón así obtenido puede requerir ser molido nuevamente para lograr el tamaño adecuado de partícula.

10.2 Secar el carbón de 10.1 de acuerdo con el método de prueba D2867. Enfriar el carbón seco a temperatura ambiente en un desecador.

10.3 La determinación del número de yodo requiere estimar tres dosis de carbón. La sección 11.4 describe como estimar las cantidades de carbón a ser usadas. Después de estimar las tres cantidades apropiadas de carbón seco, con precisión de miligramos, transferir cada peso de carbón a un matraz limpio y seco con un tapón de vidrio en la base.

10.4 Pipetear 10.0 ml de ácido clorhídrico al 5% en peso en cada matraz que contiene la muestra de carbón. Tapar cada matraz y agitar suavemente hasta que el carbón esté completamente húmedo. Aflojar el tapón para ventear los matraces, colocarlos en una parilla, calentar y posteriormente llevar a ebullición. Hervir suavemente durante 30 segundos (con precisión de 2 segundos) para eliminar azufre, el cual puede interferir en los resultados de la prueba. Quitar los matraces de la parilla y enfriar a temperatura ambiente.

10.5 Pipetear 10.0 ml de solución de yodo 0.100N, en cada matraz. Estandarizar la solución de yodo justo antes de ser usada. Adicionar sin demora el yodo en los tres matraces e inmediatamente tapar y agitar el contenido vigorosamente durante 30 segundos (con precisión de 1 segundo) . Filtrar rápidamente cada mezcla por gravedad usando una hoja de papel filtro (whatman número 2V ó equivalente) a un vaso de precipitados. El material para filtrar debe ser preparado previamente para evitar pérdida de tiempo en el filtrado de las muestras.

10.6 De cada filtrado usar los primeros 20 ó 30 ml para enjuagar una pipeta, desechando estas porciones. Usar vasos de precipitado limpios para recolectar el filtrado remanente. Mezclar bien cada filtrado por agitación del vaso de precipitados y pipetear 50.0 ml de cada filtrado en el interior de un matraz erlenmeyer limpio de 250 ml. Titular cada filtrado con la solución estandarizada 0.100N de tiosulfato de sodio hasta que la solución tenga color amarillo pálido. Agregar 2ml de solución de indicador de almidón y continuar la titulación con tiosulfato de sodio hasta que se produzca una solución incolora, registrando el volumen de tiosulfato de sodio usado.

## 11.- Cálculos.

11.1 La capacidad de adsorción del carbón depende sobre todo de la concentración del adsorbato en solución. Las concentraciones en las soluciones estándar de yodo y del filtrado deben ser especificadas ó al menos conocidas. Esto es necesario para determinar la cantidad apropiada de carbón para producir una concentración final acorde con la definición de número de yodo. La cantidad de carbón que se va a usar en la determinación es gobernada por la actividad del carbón. Si la normalidad del filtrado (C) no está en el rango de 0.008 N a 0.040N, repetir el procedimiento usando una cantidad diferente de carbón.

11.2 Dos cálculos son requeridos para cada dosis de carbón, dichos cálculos son los de X/M y C.

11.2.1 Para calcular el valor de X/M se deben evaluar primero los valores siguientes:

$$A = (N_2)(12693.0)$$

donde:

$N_2$  = Normalidad del yodo ( de 9.1 )

$$B = (N_1)(126.93)$$

$N_1$  = Normalidad del tiosulfato de sodio, N ( de 9.1).

$$DF = (I + H) / F$$

donde: DF = Factor de dilución.

I = ml. de yodo ( de 9.2 )

H = ml. empleados de HCl al 5% .

F = ml. de filtrado

Por ejemplo, si son usados 10 ml de HCl y 50ml de filtrado:

$$DF = (100+10)/50 = 2.2$$

11.2.1.1 Calcular el valor de X/M de la manera siguiente:

$$X/M = A - (DF)(B)(S)/M$$

donde:

X/M = Yodo adsorbido por gramo de carbón ( en mg/g )

S = ml de tiosulfato de sodio.

M = gramos de carbón usado.

11.2.1 Calcular el valor de C de la manera siguiente:

$$C = (N_1)(S)/F$$

donde: C = Normalidad del filtrado residual.

$N_1$  = Normalidad del tiosulfato de sodio

F = ml del filtrado residual.

11.3 Usando papel logarítmico (log-log), graficar X/M (como ordenada) contra C (como abscisa) para cada una de las tres cantidades de carbón usadas. Ajustar por mínimos cuadrados ligeros los tres puntos y graficar. El número de yodo es el valor de X/M que corresponde a una concentración residual de yodo (C) de 0.02N. El coeficiente de regresión para el ajuste por mínimos cuadrados ligeros debe ser mayor de 0.995 .



11.4 Las cantidades de carbón a utilizar pueden ser estimadas de la manera siguiente:

$$M = (A - (DF)(C)(126.93)(50)) / E$$

donde:

M= gramos de carbón.

$$A = (N_2)(12693.0)$$

DF= Factor de dilución

C= Normalidad del yodo residual.

E= Número de yodo estimado para el carbón.

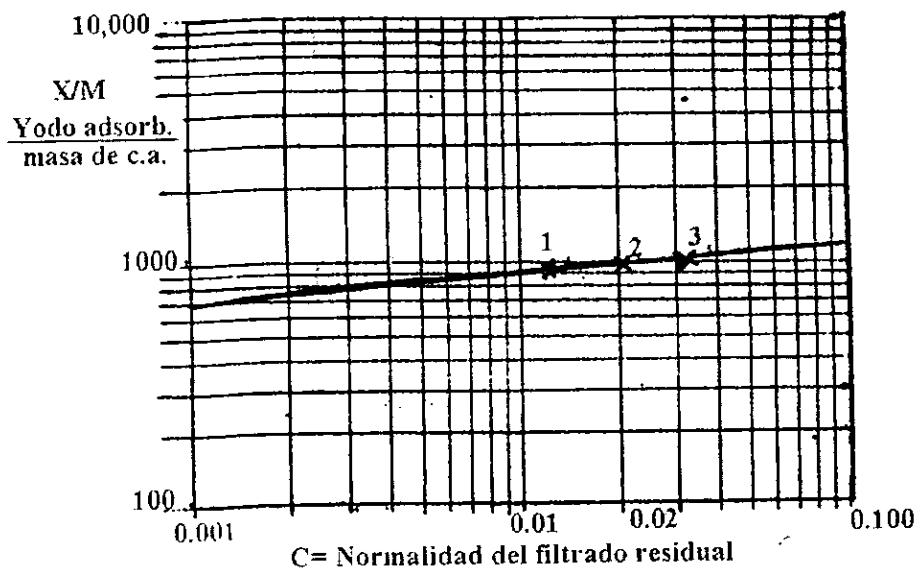
Deben ser calculadas tres cantidades de carbón activado para tres valores diferentes de yodo residual ( C ) comúnmente se utilizan 0.01, 0.02 y 0.03 N .

## 12.- Reporte

12.1 El reporte final debe incluir los siguiente:

12.1.1 Identificación completa de la muestra, incluyendo origen, número de lote de manufactura y tipo de carbón.

12.1.2 El número de yodo de la isoterma de adsorción, teniendo presente que el límite de confianza para esta determinación es del 95%.



Nota: Los puntos marcados con 1, 2 y 3 son los tres puntos con los que se trazó la isoterma

Figura 5.10 Isoterma de adsorción de yodo por carbón activado.

## 13.- Precisión y repetibilidad.

13.1 La precisión inter-laboratorios para este método de prueba fue determinada por una comparación entre seis laboratorios participantes. El carbón activado utilizado en esta comparación fue elaborado con cinco diferentes materias primas.

13.2 Los siguientes criterios deberán ser usados como criterios en la determinación de la aceptabilidad de los resultados:

13.2.1 Repetibilidad (dentro de un mismo laboratorio). La precisión de este método de prueba en la determinación de un carbón activado cuyo número de yodo está entre 600 y 1450 es del 5.6% del valor promedio medido en miligramos de yodo adsorbido por gramo de carbón. Este rango corresponde a 2S que implica un 95% de límite de confianza como se define en la práctica E 177. Si dos resultados determinados en el mismo laboratorio difieren en más del 5.6% deben ser considerados con toda reserva.

13.2.2 Reproducibilidad (entre diferentes laboratorios). La precisión entre laboratorios de este método de prueba para la determinación en un carbón activado cuyo número de yodo está en el rango de 600 a 1450 es del 10.2% del valor promedio, medido en miligramos de yodo adsorbido por gramo de carbón. Este rango corresponde a 2S que implica un 95% en el límite de confianza como se define en la práctica E 177. Los resultados obtenidos por dos diferentes laboratorios y que difieran en más del 10.2% deben ser considerados con toda reserva.

#### **viii) Método estándar para determinar la actividad del carbón activado respecto al tetracloruro de carbono.**

##### **1.- Alcance.**

1.1 Este método cubre la determinación del nivel de activación del carbón activado respecto al tetracloruro de carbono. La actividad del tetracloruro de carbono es aquí definida como la razón (en porcentaje) del peso del tetracloruro adsorbido por una muestra de carbón activado al peso de la muestra, cuando este carbono es saturado bajo las condiciones enlistadas en este método.

1.2 Este estándar puede involucrar operaciones, material y equipo peligroso. Este método no pretende dirigir todos los problemas de seguridad asociados con su uso. Es responsabilidad del usuario de este estándar el consultar y establecer las medidas apropiadas de seguridad y salud, así como determinar y aplicar las limitaciones reglamentarias previo a su uso. Precauciones más específicas son dadas en la sección 7.

##### **2.- Documentos de referencia.**

2.1 ASTM Estándares:

D 2652 Definiciones de términos relacionados al carbón activado.

D 2854 Método para determinar la densidad aparente del carbón activado.

D 2867 Método para determinar la humedad en el carbón activado.

D 2862 Método para determinar la distribución del tamaño de partícula del carbón activado granular.

E 300 Prácticas para el muestreo en industrias químicas.

##### **3.- Resumen del método.**

3.1 La actividad del carbón activado respecto al tetracloruro de carbono es determinada mediante el paso de un flujo de aire que contiene tetracloruro de carbono a través de una muestra de carbón activado de peso conocido bajo las condiciones especificadas, este flujo se mantiene hasta que no existe un incremento apreciable en el peso de la muestra; entonces se determina el peso del tetracloruro adsorbido. El equipo requerido para esta prueba consiste esencialmente de un mecanismo para producir la concentración especificada de tetracloruro en una corriente de aire que fluye a través de la muestra de carbón, también tiene la función de controlar la presión del flujo de aire eliminando el agua y el aceite tanto en estado líquido como en estado gaseoso que se encuentre en la mezcla; por último este equipo debe controlar la velocidad de flujo de la mezcla gaseosa a través de la muestra.

#### **4.- Significado.**

La actividad medida por este método es básicamente una medida del volumen de poro de la muestra de carbón activado. El método es un medio para determinar el grado de eficiencia logrado en proceso de activación, aquí su utilidad es un medio para controlar la calidad del carbón activado para fase gaseosa. Esta actividad no provee necesariamente una medida absoluta o relativa de la efectividad del carbón activo sobre otros adsorbentes o en diferentes condiciones de operación.

#### **5.- Definiciones.**

5.1 Los términos relativos a este estándar son definidos en el documento con designación D2652.

#### **6.- Equipo y material.**

6.1 Tetracloruro de carbono reactivo analítico.

6.2 Corriente de aire limpio, seco y libre de aceite. El aire debe haber pasado a través de un filtro HEPA y un lecho de carbón activo conteniendo al menos 500 ml de carbón por cada 1670 ml/min. de aire. La humedad relativa del aire debe ser menor al 5% a 25°C de temperatura .

6.3 Balanza con precisión de 10 mg.

6.4 Regulador de presión.

6.5 Dispositivo para generar vapor de tetracloruro capaz de mantener una concentración de 250 mg/l (con precisión de 10 mg/l) en la corriente de aire a temperatura de 25 °C (con precisión de 1°C ) equivalente a una saturación relativa de 27.5% . Un sistema típico de generación de vapor es mostrado en la figura 5.11 el cual consiste en un recipiente con gas limpio y un baño de refrigeración capaz de mantener una temperatura de 0°C.

6.6 Llave de paso de tres líneas.

6.7 Válvula de regulación, válvula de aguja, medidor de flujo y reloj.

6.8 Tubo de adsorción con las dimensiones críticas mostradas en la figura 5.11.

6.9 Termostato con capacidad de mantener el flujo de aire cargado de tetracloruro de carbono y el tubo de muestra a temperatura de 25°C (con variación máxima de 1°C ).

#### **7.- Medidas de seguridad.**

7.1 El tetracloruro de carbono es un vapor tóxico y no debe ser inhalado. La reglamentación de la "Occupational Safety and Health Administration" (OSHA) admite la exposición de los

trabajadores a un máximo de 10 ppm (69 mg/metro cúbico) de tetracloruro promedio en ocho horas por día. La máxima exposición admisible a corto tiempo es de 200 ppm (1370 mg/ metro cúbico) durante 5 minutos.

Así pues, es conveniente manipular el tetracloruro de carbono durante la operación del equipo utilizando una campana bien diseñada para eliminar la mayor parte del vapor de tetracloruro libre. Los detalles de los requerimientos sobre concentraciones aceptables de tetracloruro de carbono aceptados por la OSHA están contenidos en los estándares ANSI Z37.17. Las condiciones para almacenar el tetracloruro de carbono deben ser conforme a lo reglamentado por la "Environmental Protection Agency".

#### **8.- Muestreo.**

8.1 La orientación en cuanto a la forma de muestreo del carbón activado es dada en la práctica recomendada E300.

#### **9.- Calibración.**

9.1 La calibración de termómetros, medidores de flujo y balanzas debe ser efectuada por métodos estandarizados de laboratorio. La concentración de tetracloruro de carbono en la corriente de gas es descrita en la sección 11.2 .

#### **10.- Procedimiento.**

10.1 Secar la muestra usando el procedimiento descrito en el método de prueba D2867.

10.2 Pesar el tubo de muestra con aproximadamente 10 mg. y registrar el peso.

10.3 Llenar el tubo de muestra hasta la marca 100 mm (con precisión de 1mm.) usando el vibrador alimentador descrito en el método D2854 y aislar la muestra cerrando la llave de paso.

10.4 Pesar el tubo de muestra lleno y registrar el peso.

10.5 Colocar el tubo de muestra lleno en posición vertical de acuerdo al montaje descrito en la figura 1.

10.6 Girar la llave de paso de tres líneas para descargar la corriente de aire que contiene tetracloruro de carbono evitando que pase a través de la muestra.

10.7 Abrir la llave de paso de la muestra. Permitir el flujo de aire seco y limpio a través del generador de vapor de tetracloruro hasta estabilizar la concentración a 250 mg/l (con precisión de 10 mg/l) a una temperatura de 25 °C (con precisión de 1°C) a un flujo total de gas de 1670 ml/min (con precisión de 15 ml/min) correspondientes a una velocidad superficial de 10 m/min. a través del tubo de muestra.

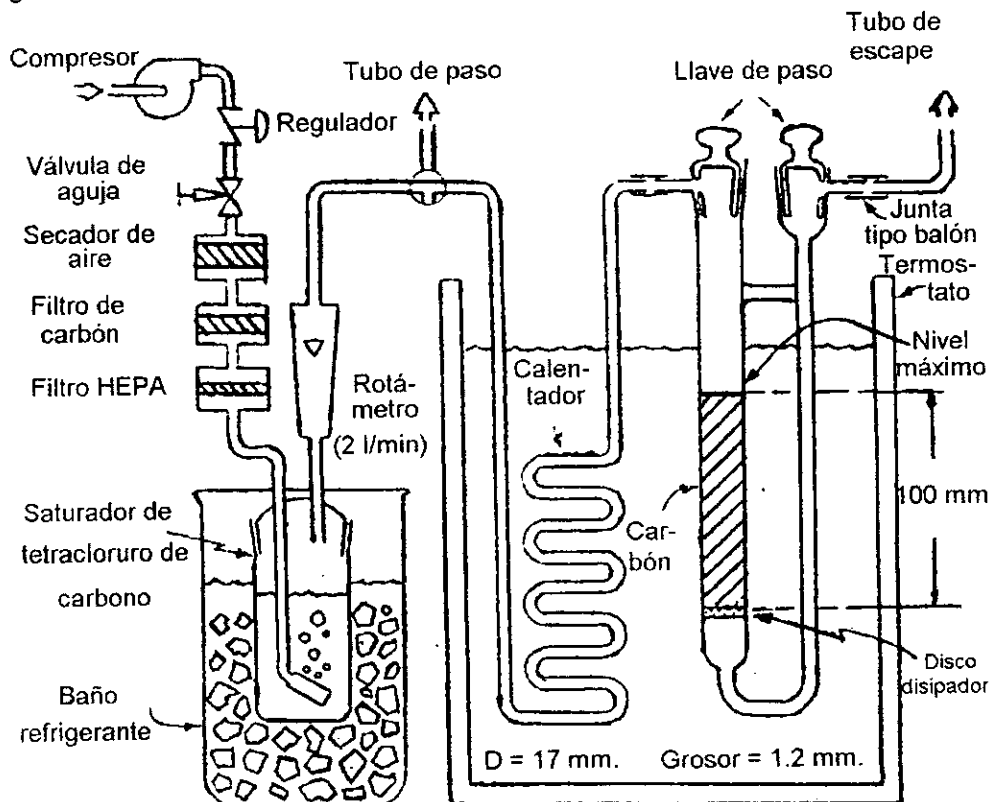
10.8 Al finalizar el periodo necesario para lograr las condiciones estables, abrir la llave de paso del tubo de muestra, hacer girar la llave de paso de tres líneas para hacer circular el aire con tetracloruro a través de la muestra y anotar el tiempo de inicio. El flujo de aire debe ser vertical y hacia abajo de tal manera que pase a través del tubo de muestra.

10.9 Mantener el flujo de gas a una velocidad de 1670 ml/min. durante 30 minutos. Al finalizar este periodo, hacer girar la llave de paso de tres líneas para desahogar el flujo de gas (pero manteniendo el flujo de gas a través de la llave de paso). Cerrar la llave de paso del tubo de muestra. Quitar el tubo con la muestra del equipo ensamblado, secar el exterior y pesar con precisión de 10 mg, registrando el peso obtenido.

10.10 Reemplazar el tubo de muestra en el equipo, hacer girar la llave de paso para reanudar el flujo de gas a través del tubo de muestra por un tiempo adicional de diez minutos.

10.11 Al final de los diez minutos repetir el procedimiento de pesado descrito en 10.9.

10.12 Repetir 10.10 y 10.11 hasta que la diferencia entre dos pesadas sucesivas sea menor de 10 mg.



Nota(1): La presión a la entrada del tubo de muestra debe ser mantenida en 105 más o menos 3kPa. Nota(2): La temperatura del gas en el serpentín de enfriamiento debe ser de 1°C.

**Figura 5.11. Dispositivo para determinar la actividad del carbón activado respecto al tetracloruro de carbono.**

## 11.- Cálculos.

11.1 Determinar la actividad del carbón de la siguiente forma:

$$A = (100)(D-C)/(C-B)$$

donde:

A= Actividad del carbón activo respecto al tetracloruro de carbono como un porciento del peso del carbón.

B= Peso inicial del tubo de muestra seco y sin carbón en gramos.

C= Peso inicial del tubo de muestra lleno, en gramos.

D= Peso final del tubo de muestra lleno.

t= Tiempo de exposición, en minutos (normalmente 10 min).

11.2 Concentración de tetracloruro de carbono. La concentración de tetracloruro es normalmente determinada por el primer peso alcanzado durante la medición utilizando la siguiente relación:

$$S = 1,000,000 (Dt - C) / Q(t)$$

donde:

S= Concentración de tetracloruro de carbono en mg/l.

Dt= Peso del tubo lleno después de t minutos de exposición, en gramos.

C= Peso inicial del tubo de muestra lleno.

Q= Velocidad de flujo de gas ml/min.

t= Tiempo de exposición, en minutos ( normalmente 10 min. )

Si la muestra de carbono no muestra diferencias de peso alcanzado entre 10 y 20 minutos de exposición, la muestra pudo haber sido saturada en menos de 10 min. y el cálculo aproximado debe ser estimado con la concentración real. Una repetición del experimento a un periodo de saturación menor puede rendir una más exacta medida de la concentración.

## 12.- Reporte.

12.1 El reporte debe incluir el nombre del carbón utilizado, el tipo, el rango de tamaño nominal de partícula, la actividad relativa del carbón al tetracloruro de carbono, el número de la agencia y del técnico que hace la prueba así como los datos de dicha prueba.

## 13.- Precisión.

13.1 El error en los análisis indica una precisión para el método del 0.2% para muestras con actividades cercanas al 100% con una variación en el error que está en proporción inversa al porcentaje de actividad. Este es difícil de verificar experimentalmente, debido a que la variación de la actividad real de las muestras es sustancial. Sin embargo una serie de reportes de 31 pruebas en varios lotes de un solo tipo de carbón activado proporciona una actividad promedio de 62.8% con una desviación estándar de 5.3.

## ix) Método estándar para determinar la capacidad de adsorción del carbón activado en la eliminación de constituyentes indeseables del agua, mediante la técnica de la isoterma.

### 1.- Alcance.

1.1 Esta práctica cubre la determinación de la capacidad de adsorción del carbón para eliminar constituyentes indeseables de agua y desechos de agua y puede ser usada para determinar la capacidad de adsorción de carbón virgen y reactivado tanto granular como pulverizado.

1.2 Esta práctica no es recomendada para concentraciones de constituyentes volátiles ó que pueden sufrir descomposición bajo las condiciones de filtración de ésta prueba. Si no se tiene

certeza respecto al comportamiento de los constituyentes volátiles se debe efectuar un análisis entre una muestra filtrada a vacío y una no filtrada para obtener las conclusiones correspondientes.

1.3 Esta práctica es recomendada para determinar la capacidad de adsorción del carbón en las siguientes aplicaciones, pero no está limitada exclusivamente a las mismas:

3.1 Eliminar color en deshechos de industrias de teñido.

1.3.2 Eliminar olor, sabor ó ambos de agua potable.

1.3.3 Eliminar agentes tóxicos.

1.3.4 Eliminar agentes tensoactivos.

1.35 Eliminar BOD de deshechos de agua sanitaria.

1.36 Eliminar TOC de deshechos de agua de origen industrial.

1.4 Las siguientes prácticas son incluidas:

PRACTICA A.- Para agua con contenido mayor de 10 mg/l de constituyentes factibles de ser adsorbidos. Sección de 10 a 13.

PRACTICA B.- Para agua con contenido de 10 mg/l ó menor de constituyentes factibles de ser adsorbidos. Sección de 14 a 18.

## **2.- Documentos de referencia.**

2.1 ASTM estándares.

D1129 Definiciones de términos relacionados con agua.

D1193 Especificación para agua como reactivo.

D2652 Definiciones de términos relacionados con el carbón activado.

D3379 Prácticas para el muestreo de agua.

## **3.- Resumen de la práctica.**

3.1 Esta práctica consiste en la determinación de la capacidad de adsorción del carbón en equilibrio con el constituyente adsorbible (por contacto del agua con el carbón), cuantificando el constituyente eliminado y usando después la gráfica de una isoterma de Freundlich para calcular la capacidad de adsorción correspondiente.

3.2 La práctica A es usada para agua que contiene más de 10 mg/l de constituyentes adsorbibles y la práctica B es usada para agua que contiene 10 mg/l ó menos de constituyentes adsorbibles.

## **4.- Significado.**

4.1 Estas prácticas son usadas cuando el carbón activado se va a utilizar como un adsorbente en el tratamiento de aguas. Tanto el carbón granular como el pulverizado están disponibles comercialmente y una práctica estándar es necesaria para asegurar que tales carbones son evaluados bajo las mismas condiciones.

Un mismo tamaño de partícula de carbón debe ser usado para asegurar que las condiciones de prueba son las mismas. La práctica es generalmente ejecutadas a 20°C, sin embargo, otras temperaturas pueden ser usadas y registradas.

## **5.- Definiciones.**

5.1 Para definiciones de los términos usados en las prácticas relacionadas con el carbón activado ver las definiciones D 1129.

5.2 Para definiciones de términos usados en ésta práctica, relacionados con agua, ver las definiciones D 1129.

#### **6.- Interferencias.**

6.1 La muestra de agua no debe contener aceite inmisible.

6.2 Generalmente las membranas filtrantes contiene pequeñas cantidades de tensoactivos para lixiviar y agentes humectantes que pueden ser una fuente de error detectable en el método B.

#### **7.- Equipo.**

7.1 Agitador capaz de mantener el carbón en suspensión.

Nota 1: Un émbolo vibrador ó un agitador magnético son adecuados.

7.2 Molino capaz de generar 95% de material malla 325.

#### **8.- Materiales.**

8.1 Carbón pulverizado. El carbón debe ser molido hasta que un 95% pase a través de la malla 325 por cribado en húmedo ó equivalente y posteriormente secado en horno durante 3 horas a 150°C.

#### **9.- Muestreo.**

9.1 Muestrear el agua de acuerdo con la práctica D 3370.

PRACTICA A. Para agua que contiene más de 10 mg/l de constituyentes adsorbibles.

#### **10.- Procedimiento.**

10.1 Para agua que contienen entre 10 y 100 mg/l medir 10 alícuotas de 500 ml cada una de una muestra representativa de agua y transferir a matraces erlenmeyer de 1,000 ml. Para agua que contiene más de 100 mg/l, medir 10 alícuotas de 100 ml cada una de una muestra representativa y transferir a matraces erlenmeyer de 500 ml.

10.2 Agregar en contenedores por separado 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0 y 20.0 g (pesados con precisión de cuatro cifras significativas) de carbón pulverizado y secado en horno. Registrar los pesos individuales.

10.3 Transferir la menor cantidad de carbón pesada a un matraz que contenga la muestra de agua. Etiquetar el matraz con el peso del carbón agregado. Agitar el matraz para humedecer el carbón, taparlo y colocar el agitador anotando el tiempo. Repetir el procedimiento en cada una de las dosis subsecuentes a intervalos regulares para permitir una filtración adecuada. Generalmente, un intervalo de 5 minutos es conveniente. El matraz restante es usado como control.

10.4 Agitar cada matraz durante 2 horas.

10.5 Después de 2 horas, filtrar cada muestra y controlar la separación mediante una membrana filtradora nueva de 0.40 a 0.45 micrómetros.

NOTA 2. Si la muestra de agua contiene constituyentes volátiles se puede utilizar una filtración a presión con gas nitrógeno para reducir pérdidas.



10.6 Analizar el filtrado para el constituyente específico de interés y registrar los resultados a cada peso correspondiente.

### 11.- Cálculos.

11.1 Determinar la cantidad de constituyentes adsorbidos ( X ) en miligramos como sigue:

$$X = C_0V - CV$$

donde:

Co = Concentración del constituyente antes del tratamiento del carbón en mg/l.

C = Concentración del constituyente después del tratamiento con carbón mg/l.

V = Volumen de la muestra en litros.

11.2 Determinar la cantidad de constituyente adsorbido por unidad de peso del carbón X/M en miligramos por gramo dividiendo X entre el peso de C usando la siguiente relación:

$$X/M = ( C_0V - CV )/M$$

donde M= peso del carbón, en gramos.

**Tabla 5.4 Formato para el reporte de datos.**

M(g. de carbón)	C(concentración remanente mg/L)	(C)(V) remanente mg.	Constituyente X adsorbido, mg.	X/M= mg/g
Control	500	50	---	---
0.0500	475	47.5	2.5	50
0.1000	450	45.0	5.0	50
0.2000	420	42.0	8.0	40
0.5000	310	31.0	19	38
1.000	200	20.0	30	30
2.000	100	10.0	40	20
5.000	35	3.5	46.5	9.3
10.00	12	1.2	48.8	4.9
20.00	4	0.4	49.6	2.48

### 12.- Reporte.

12.1 Elaborar una tabla para reportar los datos obtenidos; esta tabla debe incluir los siguientes datos ordenados de manera sucesiva: M (gramos de carbón ), C (concentración remanente en solución, mg/l), CV (constituyente remanente en solución, mg), X (constituyente adsorbido, mg ) y por último la razón X/M ( en mg/g ) para cada cantidad de carbón activo utilizado.

12.2 Graficar los datos.

12.2.1 Usar papel log-log de 3 ciclos y graficar las concentraciones remanentes en mg/l sobre el eje de las abscisas y X/M sobre el eje de las ordenadas y entonces conectar los puntos.

12.2.2 Si se obtiene una línea recta, el punto sobre la abscisa corresponde a la concentración inicial Co, y si la isoterma es extrapolada para intersectar con ésta línea el valor X/M en este punto de intersección puede ser leído en escala ordinaria. Este valor extrapolado X/Mo representa

la cantidad de impurezas adsorbidas cuando el carbón está en equilibrio con la concentración afluyente. Este valor representa la capacidad final del carbón como adsorbente.

### 13.- Precisión y exactitud.

13.1 La precisión máxima de éste método de prueba está limitada por la precisión del método usado en la determinación de las concentraciones de los constituyentes.

13.2 La exactitud es limitada por la exactitud del método usado en la determinación de las concentraciones de los constituyentes.

PRACTICA B. Para agua que contiene 10 mg/l ó menos de constituyentes adsorbibles.

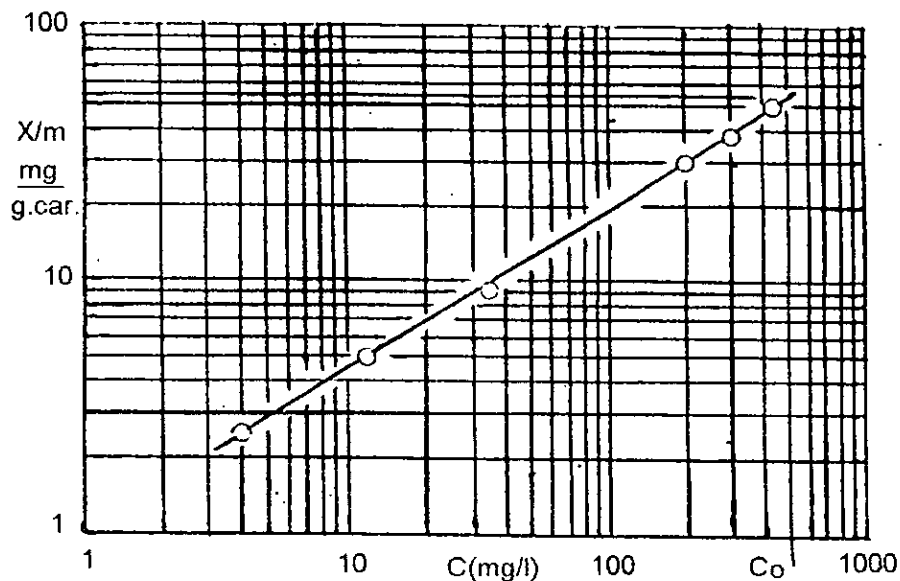


Figura 5.12 Gráfica de los datos de concentración ( C ) en mg/L

### 14.- Materiales.

14.1 Carbón en suspensión. Pesar exactamente 1.0000g de carbón pulverizado y secado en horno. Transferir a un matraz volumétrico de 1 litro y aforar con agua grado tipo II ( especificación D1193 ) de tal manera que 1 ml de suspensión contenga 1 mg de carbón.

### 15.- Procedimiento.

15.1 Medir 8 alícuotas de 500 ml cada una de una muestra representativa de agua, la cual será transferida a cada uno de ocho matraces erlenmeyer de 1,000 ml.

15.2 Pipetear 1 ml de la suspensión de carbón preparada a un matraz que contenga la muestra de agua, mezclar vigorosamente durante el pipeteo, rotular el matraz, taponarlo y poner en agitación anotando el tiempo. Pipetear las siguientes cantidades de la mezcla a intervalos regulares dentro del resto de matraces adecuadamente rotulados, mezclar vigorosamente, las cantidades referidas

son: 2.5, 5.0 7.5 10.0 25.0 y 50 ml . Tapar cada matraz e iniciar la agitación. Generalmente un intervalo de 5 minutos es adecuado. Se usará el último matraz como control.

15.3 Agitar cada matraz durante 2 horas.

15.4 Después de dos horas filtrar cada muestra y controlar la separación usando una membrana nueva de 0.40 a 0.45 micrómetros.

NOTA 3. Es recomendable que cada membrana filtradora sea enjuagada con 500 ml de agua grado tipo II (especificación D1193) previo a su uso.

15.5 Analizar los filtrados refiriéndose al constituyente específico de interés y registrar los resultados correspondientes a cada peso de carbón tal como se muestra en la tabla 5.4. Con los datos de esta tabla se construirá la gráfica 5.12 en la cual el eje de las abscisas corresponde a la concentración C (siendo  $C_0$  la concentración inicial) y en las ordenadas se grafica la razón X/M (miligramos adsorbidos entre gramos de carbón activado utilizado).

## **x) Método estándar para determinar la capacidad de operación del carbón activado granular.**

### **1.- Alcance.**

1.1 Esta práctica cubre la determinación de la capacidad de operación del carbón activado granular para eliminar constituyentes indeseables del agua. Esta práctica puede ser usada para determinar la capacidad de operación del carbón activado granular, ya sea virgen ó reactivado.

1.2 Esta práctica puede ser aplicada al tratamiento de aguas residuales de origen industrial, de agua potable sanitaria y otros efluentes similares.

1.3 Esta práctica es recomendada para determinar la capacidad de operación de un peso dado de carbón activado granular utilizado para eliminar componentes indeseables en agua pero no es una práctica limitada a éste uso.

1.3.1 Esta práctica sirve en la eliminación de color, sabor, olor, elementos tóxicos, agentes tensoactivos, desechos de agua sanitaria y TOC de desechos de agua industrial.

### **2.- Documentos de referencia.**

2.1 Estándares ASTM.

D1129 Definiciones de términos relativos al agua.

D1193 Especificaciones para agua como reactivo.

D2652 Definición de términos relativos al carbón activado.

D2867 Método de prueba para determinar la humedad del carbón activado.

D3370 Práctica de muestreo de agua.

### **3.- Resumen de la práctica.**

3.1 La capacidad de operación de un carbón activado granular es determinada por filtración de una muestra de agua a un flujo constante a través de un lecho de carbón contenido en una columna transparente diseñada para obtener una calidad específica del efluente.

### **4.- Significado.**

4.1 Esta práctica puede ser usada para evaluar la funcionalidad en la operación de un carbón activado granular disponible comercialmente, más específicamente la capacidad de operación es determinada por la adecuada calidad del efluente obtenido.

4.2 Esta práctica puede ser usada para determinar la calidad de un efluente obtenido cuando se trata una muestra de agua con carbón activado granular para eliminar constituyentes indeseables y esto es generalmente hecho a 20°C, sin embargo otras temperaturas pueden ser usadas y registradas.

4.3 Esta práctica puede ser usada para comparar diferentes tipos de carbón activado granular, en este caso la dificultad consistirá en la obtención de muestras representativas.

4.4 Esta práctica puede requerir un extenso periodo de tiempo para una completa determinación de la capacidad de adsorción con aguas que contienen baja concentración de constituyentes adsorbibles, por ejemplo, en ciertas aguas potables municipales se han determinado concentraciones bajas de haloformas ó de sus precursores, en tales casos el tiempo requerido para el término de la prueba puede ser de varias semanas e incluso de meses.

#### **5.- Definiciones.**

5.1 Para consultar las definiciones de términos usados en éste método, referentes al carbón activado, ver las definiciones D2652.

5.2 Para consultar los términos usados en éste método (referente al agua) consultar las definiciones D1129.

#### **6.- Interferencias.**

6.1 La muestra de agua no debe contener cantidades apreciables de aceite.

6.2 La presencia de materiales en suspensión en la muestra de agua puede producir problemas hidráulicos y de canalización ó ambos durante la prueba. Un pre-tratamiento para eliminar sólidos en suspensión menores que ó iguales a 5 mg/l es recomendado.

#### **7.- Equipo.**

7.1 El equipo consiste en lo siguiente:

7.1.1 Columna transparente, soportada verticalmente de 25.4 mm (con tolerancia de 25 mm) de diámetro interior y aproximadamente 215 mm de longitud. El fondo de la columna será cerrado y provisto con un desagüe de aproximadamente 4 mm de diámetro interno. Algunas conexiones deben ser colocadas en el tope y en el fondo de la columna para permitir la admisión y descarga de la solución así como para poder enjuagar el lecho de carbón tal como se indica en la figura 5.13. También es necesario colocar instrumentos de medición y regulación de flujo a través de la columna. Ver figura 5.13.

7.1.2 Soporte para el carbón activado granular. El soporte que se sugiere es una criba malla 60 de un material compatible con la solución, sin embargo otros soportes tales como cuentas de vidrio ó grava fina pueden ser usados dependiendo de cada caso particular.

#### **8.- Reactivos.**

8.1 Carbón activado granular.

8.2 Agua como reactivo tipo IV.

8.3 Pureza de reactivos. A menos que se indique de otra manera el agua debe ser del tipo IV como reactivo y de acuerdo a las especificaciones D1193 ASTM.

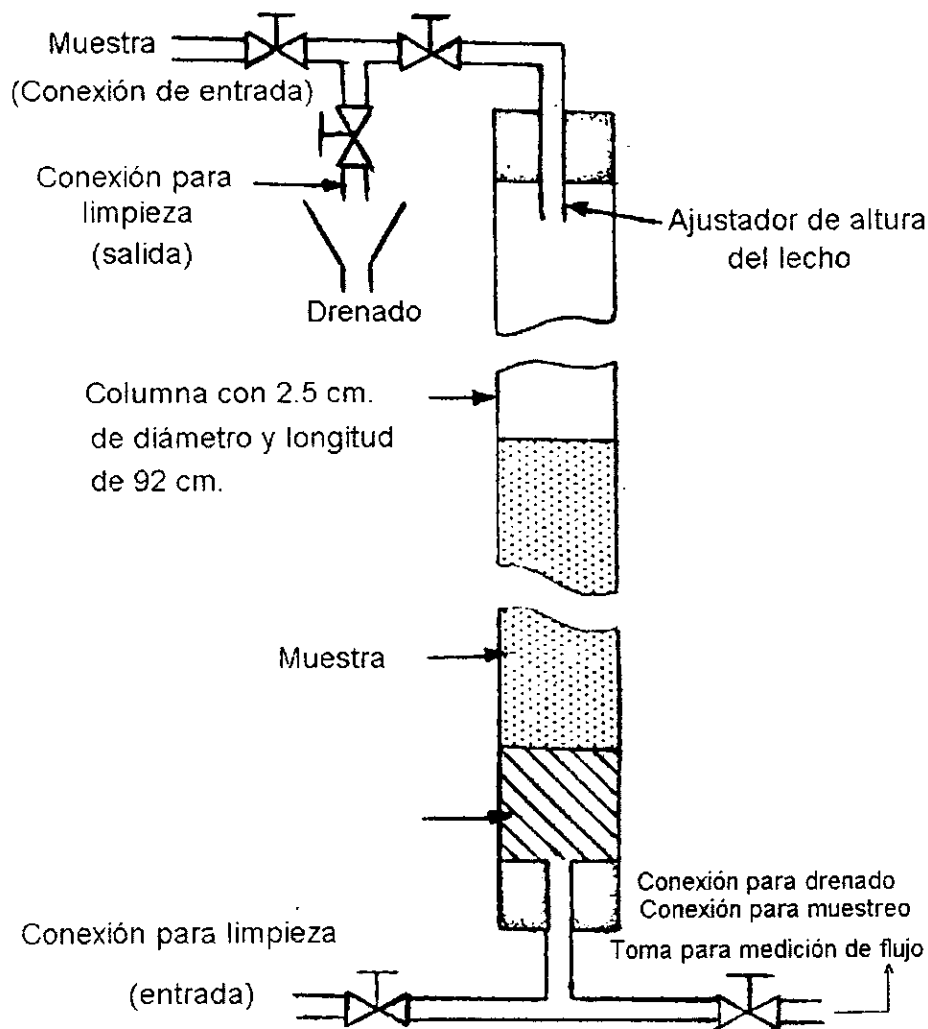


Figura 5.13 Arreglo típico para determinar la funcionalidad operacional del carbón activado.

### 9.- Muestreo.

9.1 Obtener la muestra de agua de acuerdo con la práctica D3370.

## 10.- Procedimientos.

10.1 Se mide aproximadamente 300 ml de carbón activado granular en una probeta. Pesar el carbón con precisión de 0.1 g , registrar el peso y transferir entonces a un matraz erlenmeyer de 100 ml y agregar suficiente agua para cubrir completamente la muestra.

Nota: La humedad del carbón activado debe ser determinada de acuerdo con la norma D2867 y debe ser registrada.

10.2 Remover la pasta de carbón activado y agua, colocándola posteriormente en una parilla. Calentar durante 2 horas agregando agua cuando sea necesario para conservar el nivel de la misma. El propósito de esto es eliminar aire atrapado en el interior del carbón activado granular. Almacenar el carbón durante una noche es también adecuado para lograr deaerear la muestra.

10.3 Transferir el carbón tratado como se mencionó anteriormente a la columna, hacerlo en pequeñas cantidades y conservando una delgada capa de agua sobre el carbón durante la transferencia. Para lograr un mejor llenado de la columna ésta debe contener de una cuarta a una tercera parte de su volumen con agua previo a la transferencia de la muestra. La eliminación de bolsas de aire remanente en el carbón se efectúa por enjuague con una corriente de agua limpia en la columna hasta lograr de un 10 a un 25% de expansión en el lecho durante 2 a 5 minutos golpeando ligeramente la columna.

10.4 Filtrar la muestra de agua a ser tratada por flujo a través de la columna a una velocidad de 15 ml/min, manteniendo un nivel de agua de por lo menos 50mm. sobre el lecho de carbón activado.

10.5 Muestrear periódicamente las corrientes de entrada y salida de la columna y analizar la presencia del constituyente de interés. La frecuencia del muestreo dependerá de lo que se espere con cada corrida. Es importante que se registre con precisión el gasto volumétrico que debe permanecer constante durante el estudio de la columna.

10.6 Continuar el estudio con la columna hasta que el análisis del efluente iguale la concentración de la corriente de entrada o hasta alguna otra concentración previamente convenida del constituyente de interés.

Nota 2: Si una capa de material suspendido se forma en la parte superior de la columna será necesario eliminarla usando un aspirador.

10.7 Graficar el gasto volumétrico en el eje de las abscisas y el análisis correspondiente del efluente en el eje de las ordenadas.

## 11.- Cálculos.

11.1 Integrar el área entre las curvas de entrada y de salida al equipo y como punto final determinar la cantidad de constituyentes adsorbidos. Esta cantidad es conveniente determinarla en miligramos ó en microgramos.

11.2 Determinar la capacidad de adsorción de la manera siguiente:

$$\text{capacidad de adsorción, mg/g} = (\text{mg. adsorbidos}) / (\text{g de carbón})$$

donde: g de carbón = Peso original X(1- (% Humedad)/100).

## 12.- Precisión y exactitud.

12.1 La precisión de esta práctica es limitada por la exactitud de los métodos usados en la determinación de la concentración de los constituyentes.

## **xi) Método estándar (ball-pan) para determinar la dureza del carbón activado.**

### **1.- Alcance.**

1.1 Este método de prueba proporciona un procedimiento para la determinación de la dureza del carbón activado granular, usando balines de acero. Para el propósito de esta prueba el carbón activado granular es aquél cuyo 90% de sus partículas son mayores que la malla 80 (180 micro metros) determinado mediante la prueba D 2862.

1.2 Este estándar puede involucrar materiales, operaciones y equipos potencialmente peligrosos y no proporciona todas las indicaciones para resolver problemas de seguridad asociados con su uso. Es responsabilidad del usuario de este estándar el consultar y establecer las prácticas de seguridad y salud apropiadas, así como determinar la aplicación de los reglamentos de seguridad adecuados previo a su uso.

### **2.- Documentos de referencia.**

#### **2.1 Estándares ASTM:**

B19 Especificación para cartuchos con chapa de bronce, bandas, platos, discos y barras (con propósitos de prueba).

B150 Especificaciones para varillas, barras y perfiles de aluminio y bronce.

D2652 Definiciones de términos relacionados al carbón activado.

D2862 Métodos de prueba para determinar la distribución de tamaño de partícula del carbón activado granular

D2854 Métodos de prueba para determinar la densidad aparente del carbón activado.

D2867 Método de prueba para determinar la humedad del carbón activado.

E11 Especificación para mallas de tela de alambre con propósitos de prueba.

E300 Práctica de muestreo en industrias químicas.

### **3.- Terminología.**

3.1 General. Los términos generales aplicables a éste estándar están especificados en las definiciones D 2652.

3.2 Descripción de términos específicos de éste estándar:

3.2.1 Tamaño nominal de partícula. Para partículas de carbón en forma natural e irregular, es aquél rango de tamaño de partícula, expresado en términos de la especificación E 11 cuya medida más pequeña excluye no más del 5% del tamaño de distribución de partículas y cuyo tamaño mayor final no excluye más del 5% de dicha distribución de un peso base de carbón considerado.

3.2.2 Tamaño nominal de partícula en carbón en forma de pellet. Es aquél rango de tamaño de partícula expresado en términos de la especificación E 11 cuya cantidad final menor no admite más del 10% del tamaño de distribución de partícula y cuyo mayor final no admite más del 5% de dicha distribución de un peso base de carbón considerado.

3.2.3 Tamaño de partícula nominal final menor. Es aquél tamaño de partícula expresado como el equivalente a la especificación E 11, la cual define la porción excluida de la distribución de tamaño de partícula de menor dimensión de acuerdo con las definiciones 3.2.1 ó 3.2.2

#### 4.- Resumen del método.

4.1 Una muestra cribada y pesada de carbón es colocada en el interior de un recipiente especial para determinar la dureza, junto con algunos balines de acero inoxidable, éste dispositivo es sujetado a un vibrador que proporciona un movimiento combinado: rotacional y de martillo durante 30 min. Al concluir este periodo, la degradación del tamaño de partícula es determinado por medición de la cantidad de carbón retenido sobre una criba cuya mitad de sus aberturas están cerradas y mitad abiertas, lo que define el mínimo tamaño nominal de partícula de la muestra original.

#### 5.- Significado y uso.

5.1 Algunos métodos han sido empleados en el pasado para determinar la resistencia de las partículas de carbón activado a la degradación bajo condiciones de servicio, incluyendo el método "ball-pan", el método de la barra removedora y el método del polvo elutriado. Ninguno de éstos métodos ha probado ser completamente satisfactorio para todas las aplicaciones y todos han sido cuestionados por el comité ASTM-D-28 sobre pruebas para establecer la resistencia a la degradación del carbón activado. Sin embargo el método "ball-pan" ha sido extensamente usado en el pasado y tiene una amplia historia en la industria del carbón activado para medir la propiedad inexactamente descrita como "dureza". En este contexto la prueba es generalmente usada para establecer esa característica medible en un carbón. Concediendo que el hecho de que la prueba no mide la resistencia real a la degradación durante su uso puede ser, no obstante, usada para establecer una comparación entre lotes de un mismo tipo de carbón.

#### 6.- Equipo y material.

6.1 Vibrador rotatorio mecánico. Diseñado para producir de 140 a 160 golpes y de 280 a 320 movimientos de rotación por minuto en un arreglo de cribas estándar especificación E 11. Se debe ajustar el arreglo de las cribas con el número respectivo de las mismas, el receptor del fondo y la cubierta o tapa. Ajustar el tope del fondo para dejar un espacio de aproximadamente 1.6 mm entre el plato del fondo y las cribas, permitiendo de esta manera que el juego de cribas pueda rotar libremente. Fijar el plato cubierta con un tapón de corcho el cual se deberá extender de 3.2 a 0.5 mm sobre el arreglo de cribas.

6.2 Cribas de tela de alambre. Estas estarán de acuerdo con la especificación E11; requiriéndose seis o al menos cuatro las cuales soporten la distribución de tamaño de partícula esperada en la muestra y una de las cuales (designada como la "criba de la prueba de la dureza"), tiene las aberturas tan cerradas como sea posible en la mitad del número total de aberturas de la criba, lo que define el menor tamaño de partícula nominal de la muestra original. La tabla A enlista las "cribas de prueba de la dureza" correspondientes a cada criba de tamaño mínimo nominal.

6.3 Fondo receptor y tapa cubierta ( ver 6.1).

6.4 Fondo para prueba de la dureza, teniendo las dimensiones que se indican en la figura 5.14.

6.5 Cronómetro con alarma de precisión no menor a 5 segundos, con duración mínima para un intervalo de 600 seg. (10 min.).

6.6 Partidor de muestra, de una etapa, tipo separador de acuerdo con la sección 30.5.2 de la práctica E 300.

6.7 Balanza con precisión no menor a 0.1g.



6.8 Brocha suave de alambre de bronce ó latón.

6.9 50 balines de acero de 12.7mm. de diámetro (con precisión de 0.1mm.) y 50 de 9.5 mm de diámetro (con precisión de 0.1 mm).

#### **7.- Muestreo.**

7.1 La guía para el muestreo de carbón activado granular es dada en la práctica E 300.

#### **8.- Calibración.**

8.1 La calibración de las balanzas deberá ser realizada por un laboratorio utilizando métodos estándar. Las cribas serán calibradas a intervalos razonables de acuerdo con el procedimiento descrito en la especificación E 11.

#### **9.- Procedimiento.**

9.1 Determinar el tamaño nominal de la muestra de acuerdo con el método de prueba D 2862 y también el contenido de humedad de acuerdo con el método D 2867.

9.2 Obtener una muestra representativa adicional de 125 ml de carbón de acuerdo con la práctica E 300.

9.3 Cribar esta muestra para determinar la distribución de tamaño de partícula usando el método D 2862. Descartar las fracciones por encima del mayor y por debajo del menor tamaño nominal de partícula. Obtener al menos 100 ml de material dentro de éste rango de tamaño nominal de malla. Usar si es necesario el material obtenido en 9.2

9.4 Medir 100 ml de muestra cribada en el interior de una probeta graduada de acuerdo con el método de prueba D 2854 y pesar con precisión de 0.1 g.

9.5 Colocar el fondo receptor para la prueba de dureza (figura 5.14) sobre el fondo receptor estándar. Vertir la muestra cribada y pesada en el interior del fondo de prueba y agregar los balines de acero.

9.6 Completar el juego de cribas apilando cinco mallas y la tapa superior sobre el fondo para la prueba de la dureza. Las cribas extra, sirven en este caso únicamente para completar la capacidad del vibrador evitando así los cambios en la acción de dicho vibrador y el reajuste del retenedor de cribas.

9.7 Colocar el juego de cribas en el vibrador y poner a funcionar durante 30 minutos con el golpeteo de martilleo en acción.

9.8 Al final del periodo ya mencionado, quitar el fondo receptor para la prueba de la dureza del juego de cribas y colocar la malla de prueba de la dureza sobre el fondo receptor.

9.9 Retirar los balines de acero del fondo receptor de la prueba y transferir la muestra a la malla de prueba de la dureza quitando con la brocha las partículas adheridas en los orificios de la malla. Completar el juego de cinco cribas y la malla de cubierta sobre la criba de la prueba de la dureza así como el fondo receptor. Colocar nuevamente en el vibrador y poner a funcionar éste con el movimiento de martilleo en operación durante 10 min. (con tolerancia máxima de 10 seg. ).

9.10 Al finalizar éste periodo retirar el juego de cribas del vibrador y transferir el remanente de la muestra sobre la malla de prueba de la dureza en un recipiente previamente pesado y determinar el peso total con precisión de 0.1 g.

9.11 Vertir totalmente el contenido del fondo receptor (usando la brocha) y colocar en el interior de un recipiente previamente pesado y determinar el peso total con precisión de 0.1 g.

### 10.- Cálculos.

10.1 Calcular el número de dureza de la prueba con la siguiente ecuación:

$$H = B(100)/A$$

donde:

H= Número de dureza de la prueba.

B= Peso de la muestra retenida sobre la malla de prueba de la dureza ( ver 9.10 ) en gramos.

A= Peso de la muestra en el fondo receptor ( ver 9.4 ) en gramos.

10.2 Para checar la precisión de la prueba, calcular la dureza "ball-pan" del fondo receptor de la manera siguiente:

$$H_2 = 100(1 - C/A)$$

donde:

C= Cantidad en el fondo receptor, de 9.11 en gramos.

Si H<sub>2</sub> difiere en un 2% se puede asumir que ciertas cantidades significativas de carbón no han sido cuantificadas por lo que la prueba debe realizarse nuevamente.

**Tabla 5.5 Cribas de la prueba de la dureza (HTS) correspondientes a la especificación E 11 que define al menor tamaño nominal de partícula (SNPS).**

SNPS			HTS			SNPS			HTS		
Abertura (mm)	Malla	E	Abertura (micras)	Malla	E	Abertura (micras)	Malla	E	Abertura (micras)	Malla	E
5.6	3 1/2		2800	7		850	20		425	40	
4.75	4		2360	8		710	25		355	45	
4.00	5		2000	10		600	30		300	50	
3.35	6		1700	12		500	35		250	60	
2.80	7		1400	14		425	40		212	70	
2.36	8		1180	16		355	45		180	80	
2.00	10		1000	18		300	50		150	100	
1.70	12		850	20		250	60		125	120	
1.40	14		710	25		212	70		106	140	
1.18	16		600	30		180	80		90	170	
1.00	18		500	35		----	----		---	----	

Nota. El material usado es lámina con alguna de las siguientes especificaciones:

(1) Cubierta de latón, UNS 26000, templado ya sea a dureza intermedia ó alta (de 60 HRB ó mayor ).

(2) Aluminio bronce, UNS C61400, templado suave y dureza 140 HB ó mayor (ver especificación B150).

### 11.- Reporte.

11.1 El reporte deberá incluir lo siguiente:

11.1.1 Nombre del proveedor del carbón.

11.1.2 Grado de designación de la muestra.

11.1.3 Tamaño nominal de partícula y contenido de humedad ( según 9.3 )

11.1.4 Número de dureza "ball-pan".

11.1.5 Nombre de la agencia y del técnico que hace la prueba.

11.1.6 Número de identificación y fecha de la prueba.

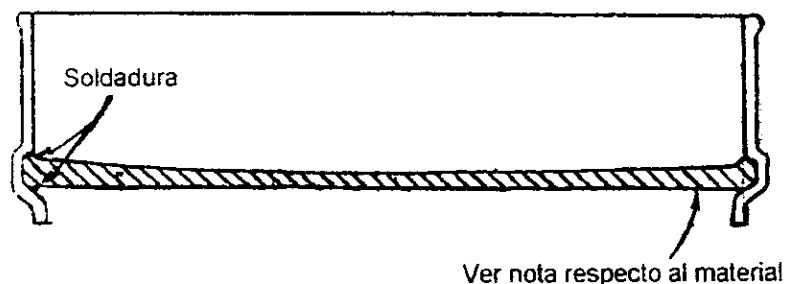
11.1.7 Número de lote del cual fue tomada la muestra.

## 12.- Precisión.

12.1 Los análisis de errores indican una precisión del 1% para el método aplicado a muestras con número de dureza cercano a 100, el cual es un valor típico. La adhesión del material a las cribas, brochas, etc., hace improbable que el número de dureza calculado en 10.1 sea sobrestimado, sin embargo efectos de humedad pueden incrementar ó disminuir el valor de H. El valor de H<sub>2</sub> da el límite superior de dureza si ignoramos el efecto de la humedad.

Los efectos de la humedad durante una prueba serán anulados si no ocurren cambios en la humedad entre los puntos 9.4 a 9.11.

12.2 Es difícil evaluar la precisión del método porque la variación de la dureza dentro de un lote relativamente pequeño de carbón activado es substancial. Una prueba hecha en 31 muestras de un mismo carbón han proporcionado un promedio de dureza de 95.7 y una desviación estándar de 1.3 (con precisión de 1.4%).



Nota: El material del plato de la criba debe ser cualquiera de los siguientes: (1) Bronce UNS C26000 templado semi-duro y dureza de 60HRB ó mayor (2) Aluminio-bronce, UNS C61400, templado suave y dureza de 140 HB ó mayor.

**Figura 5.14 Criba para prueba de la dureza (ball-pan).**

## Conclusiones.

En el estudio del carbón activado es de gran importancia no solamente conocer las rutas de manufactura más comunes para producirlo y las condiciones de operación correspondientes.

Tampoco basta conocer los principios teóricos que rigen la conducta adsorptiva de esta familia de compuestos, ya que como se ha establecido la elección de los equipos y rutas de fabricación de tales materiales se inicia con la pregunta ¿qué uso específico tiene destinado? y en base a esta pregunta es que se proyecta una ruta de manufactura. Pero dada la incertidumbre asociada al desconocimiento de ciertos aspectos referentes a la contribución de las diferentes etapas de activación, resulta necesario realizar aquellas pruebas necesarias para determinar si el producto obtenido cumple con los requerimientos de calidad a él asociados. Desde el punto de vista de control de calidad resulta indispensable realizar las pruebas necesarias para saber si el producto fabricado cumple las especificaciones correspondientes y de no ser así, realizar los ajustes respectivos en el proceso de producción. Es por ello que resulta necesario conocer aplicar correctamente aquellas pruebas estandarizadas que tienen como función caracterizar al carbón activado.

El objetivo de este capítulo radica principalmente en dar a conocer la importancia de los métodos de caracterización y también en que consisten algunos de los métodos más importantes tanto físicos como químicos para caracterizar al carbón activo.

El nivel de importancia de las propiedades de un carbón activado es una función directa del uso que tiene destinado pero en términos generales podemos mencionar como características más relevantes al área específica, la distribución de tamaño de poro, la resistencia al impacto, la densidad, la humedad y su capacidad para adsorber sustancias específicas tales como el tetracloruro de carbono y el yodo, la temperatura de ignición y el pH entre otros.

Si un carbón activado debe ser usado como soporte para catalizadores ó como lecho fijo, será necesario conocer su dureza así como su densidad. Si se debe usar un carbón en operaciones a altas temperaturas será indispensable conocer su temperatura de ignición y dependiendo de las condiciones de acidez requeridas en alguna aplicación será necesario conocer su pH.

Dado que la capacidad de adsorción no es una propiedad exclusiva del carbón ya que depende de la especie química que se va a adsorber será necesario realizar las pruebas correspondientes a la adsorción respecto a diferentes componentes tales como el yodo o el tetracloruro de carbono.

## CONCLUSIONES GENERALES.

Se puede concluir estableciendo que aún y cuando la industria del carbón activado se ha desarrollado desde inicios de siglo, es en las décadas recientes en que los problemas de contaminación de agua y aire han impulsado la diversificación de los usos y aplicaciones de esta familia de productos; este impulso tiene como consecuencia lateral pero no por ello menos importante el conocimiento más extenso de los aspectos esenciales del fenómeno de la adsorción implicado y de su teoría correspondiente. Con relación a este tema se ha establecido que las estructuras que en gran parte son responsables de la actividad superficial de los carbones activo son los llamados cristalitas, éstos cristalitas son unas estructuras formadas por la agrupación de uno ó más de las placas aromáticas que forman al carbón activado, tales placas planas aromáticas poseen en gran medida átomos de carbón que al encontrarse en las orillas están unidos únicamente a otros tres átomos teniendo así una valencia insatisfecha misma que tiende a dictar su conducta adsorbtiva.

También ha sido necesario establecer que uno de los aspectos importantes a considerar cuando se decide producir un carbón activado, es el uso específico que tiene destinado ya que es en base a este parámetro como se selecciona un método de manufactura, así como las materias primas más convenientes; las rutas más comunes son la activación física y la activación química teniendo asociadas cada una de éstas ciertas ventajas y desventajas propias de cada método.

Resulta conveniente recordar que si bien es cierto que algunas operaciones de eliminación ó separación de determinados componentes son factibles técnicamente mediante la utilización de carbón activado, también es cierto que el costo que ello implica puede hacer que desde el punto de vista económico el proyecto no resulte rentable; es por esto que se han ideado los llamados métodos de regeneración los cuales tienen como finalidad restituir la actividad a un carbón activo ya usado, con la máxima eficiencia posible. Entre los métodos de regeneración más usados se encuentra la llamada oxidación húmeda controlada y la regeneración térmica; en el caso de la regeneración térmica existen equipos estandarizados que forman unidades comerciales típicas, en éstas el corazón del sistema está constituido por el horno del cual existen dos tipos principales conocidos como horno de múltiple fogón y horno rotatorio; la evaluación del uso de estos equipos de regeneración desde el punto de vista costo-beneficio se facilita con el análisis realizado en el capítulo dedicado a la regeneración.

Una vez que se ha obtenido ó regenerado un carbón activado por cualquier ruta que se haya elegido, se hace indispensable la caracterización del producto obtenido, esto con la finalidad de saber si el carbón producido cumple con las especificaciones correspondientes y de no ser así para modificar las condiciones de procesamiento. La necesidad de ajustar los parámetros de proceso en la fabricación de un carbón activo es producto de la incertidumbre asociada al desconocimiento de algunos aspectos referentes a la manera en que contribuyen las diferentes etapas de activación a las características del producto terminado. Entre las características más relevantes a evaluar en un carbón activado se encuentra su densidad, dureza, temperatura de ignición, humedad, granulometría y su capacidad para adsorber selectivamente sustancias tales como el yodo y el tetracloruro de carbono.