

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



ELABORACION DE CARBONES ACTIVADOS
A PARTIR DEL AGAVE



DEPTO. DE PASANTES Y
EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

SERGIO ANTONIO LEON MALDONADO

INGENIERO QUIMICO

1981



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.

I N D I C E

.

- I. INTRODUCCION
- II. ANTECEDENTES
- III. PARTE TEORICA
- IV. PARTE EXPERIMENTAL
- V. RESULTADOS Y DISCUSION
- VI. CONCLUSIONES
- VII. BIBLIOGRAFIA

I. INTRODUCCION

Tradicionalmente diversas variedades del género Agave son cultivadas en las regiones áridas de la República Mexicana, siendo la fermentación alcohólica la industria más importante para su aprovechamiento. Actualmente el interés está centrado en la utilización e industrialización integral del Agave; así, de la hoja (penca) y tallo ("piña o metzontete") de la especie A. atrovirens han sido obtenidas mieles alimenticias, jugos, melazas, etc.⁽¹⁾

Aún aprovechada la planta de esta forma, se tiene como residuo al bagazo y fundamentalmente el material fibroso. Este último era utilizado en la elaboración de cuerdas y artesanías, pero el plástico, debido a su menor costo y mayor duración, ha desplazado a esta pequeña industria. En consecuencia, estos materiales incluyendo la raíz de la planta, aparentemente no tienen ninguna utilidad y si consideramos que periódicamente son desechadas - un gran número de ellas, el problema de la eliminación - crece desmesuradamente y es necesario intentar aprovechamiento de estos residuos.

Por ende, el presente trabajo tiene como finalidad - la elaboración y caracterización de carbón activado, utilizando como materia prima los desperdicios del Agave.

Con base en los resultados se podrá establecer la utilidad de éstos en la obtención de carbones activados y así proponer la solución a este problema.

II. ANTECEDENTES

Maguey

El maguey es originario de América, donde ha sido - cultivado por siglos. En la República Mexicana se cultiva diferentes variedades del género Agave, de las cuales son de particular interés industrial la atrovirens, americana, cochlearis, mapisaga y salmiana.

Debido a que el Agave tiene la característica de desarrollarse en terrenos arcillosos y de difícil riego, actualmente hay un gran interés en la replantación y creación de viveros, con el fin de combatir la erosión en los suelos de las zonas semáridas (Estados de Hidalgo, Tlaxcala, México, etc.). Así en 1970 el número total de Agaves plantados en el altiplano era superior a los 30 millones, siendo productivos más de 4 millones. (1)

El maguey produce "aguamiel" por un lapso de 2 a 4 meses, es por eso que continuamente se realizan replantaciones para sustituir las plantas desechadas. A éstas, - hasta el momento, no se les ha dado un uso racional, a pesar de que han sido elaborados diversos proyectos tendientes a lograr la industrialización integral del maguey, especialmente en lo que respecta al aprovechamiento de la especie Agave atrovirens, que es la más abundante.

Algunos autores⁽¹⁾ proponen que la variedad de Agave precitada puede utilizarse de la siguiente manera:

I. Jugos

- En la elaboración de pulque y bebidas embotelladas de tipo especial, mediante fermentación controlada.
- Obtención de levadura: forrajera y alimenticia.
- Producción de derivados bioquímicos: ácido láctico, ácido cítrico, ácido giberélico, aminoácidos, enzimas, dextrana.

II. Hojas de Agave

- Como forraje para rumiantes, por medio de ensilaje (proceso microbiológico que se lleva a cabo en condiciones anaeróbicas, favoreciendo la producción de ácido láctico, que contribuye a la conservación del vegetal).
- Extracción de cera. (separación de hecogenina).
- Obtención de saponinas (al realizar la hidrólisis de éstas, se han caracterizado las sapogeninas esteroideas presentes). (3, 4)
- Fibra.

III. Metzontete

Esta es la parte central del maguey, presenta una forma cilíndrica hueca y de cierta dureza cuando deja de ser productiva la planta.

- Preparación de forraje para rumiantes.
- Fermentaciones diversas (alcohólica y láctica).
- Obtención de fructosa o levulosa para usos industriales.
- Esteroides, especialmente hecogenina y deshidromagenina.
- Saponinas.

El aprovechamiento de los jugos se realiza actualmente en plantas piloto, la utilización de las hojas y el metzontete como forraje, representa una forma muy práctica de aprovechar completamente la planta, no obstante este proceso aún se encuentra en la fase experimental.

Las hojas, por su constitución fibrosa, se utilizaban en la elaboración de costales y cuerdas, pero el menor costo y durabilidad de otros materiales como el plástico y el henequén, impidió el desarrollo de esta pequeña industria, agravando el problema del uso práctico de las plantas desechadas.

Estructura del carbón

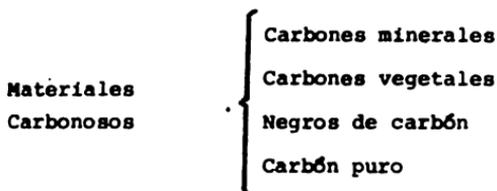
El carbón existe libre en la naturaleza en dos formas alotrópicas: grafito y diamante, con propiedades y usos muy diferentes.

En el diamante, perteneciente al sistema cristalino cúbico, cada átomo de carbono está rodeado por otros cuatro, situados en los vértices de un tetraedro regular, es decir, se encuentra en un estado de hibridación sp^3 , a una distancia que corresponde a la de un enlace covalente simple, debiéndose su dureza a la estabilidad de este tipo de enlace y a su uniformidad en todo el cristal.

En el grafito, los átomos de carbono se encuentran unidos formando hexágonos planos, con una hibridación sp^2 , en un arreglo similar a un anillo aromático, integrando éstos a su vez láminas planas. Estas se encuentran separadas entre sí, aproximadamente 3.35 \AA , (6) distancia muy grande para corresponder a un enlace químico, por lo que se mantienen unidas débilmente, por fuerzas de Van Der Waals; es por esto que el grafito es un material muy suave y puede servir como lubricante sólido, suspendido en grasas, ya que fácilmente se deslizan entre sí estas láminas.

Al analizar la estructura de los diferentes materiales carbonosos, se llega a la conclusión que todas son variantes de las formas alotrópicas mencionadas.

Smizek y Cerny clasifican los materiales carbonosos de acuerdo con su origen: (7)



Con excepción del diamante, todos están formados por placas hechas por hexágonos, pero con diferente ordenamiento, el grafito cristalino presenta el mayor orden, - con placas paralelas de gran tamaño, en un empaquetamiento característico.

Todos los que tienen estructura grafitica desordenada son conocidos también como carbón amorfo. Su estructura consiste en un pequeño número de placas planas paralelas empacadas aleatoriamente, generando pequeños cristales, orientados al azar unos con otros, formando una masa amorfa, aunque con características cristalinas.

Al aumentar la temperatura de un carbón amorfo, en ausencia de aire, aumenta el tamaño de las placas planas y en menor grado su ordenamiento, pudiendo en casos extremos, llegar a presentar algunos cristales la estructura -

del grafito, por lo que a este proceso se le conoce como grafitización. A temperaturas muy altas, se puede presentar la grafitización aún del diamante.

Adsorción

La adsorción es el fenómeno que consiste en la agrupación de un gas o un vapor en la superficie de un sólido o un líquido con el que se pone en contacto.

La superficie de un sólido, como la de un líquido, se encuentra en un estado de insaturación y presenta un campo residual de fuerza. Debido a éste, los átomos o moléculas de la superficie pueden atraer otros átomos o moléculas del exterior. Se presentan dos tipos de adsorción:

Adsorción física

Las fuerzas de interacción entre sólido y gas son débiles, similares a las que ocasiona la condensación; el calor desprendido durante el proceso es del orden de los calores de condensación; la cantidad adsorbida disminuye al aumentar la temperatura, cuando ésta es cercana a la temperatura de condensación del adsorbato, se forman varias capas en la superficie. Este proceso es reversible

y alcanza rápidamente el equilibrio. Se presenta en alguna medida en todos los sólidos y con todos los gases que se encuentran por debajo de su temperatura crítica. Además, depende de la superficie total disponible del sólido.

Adsorción química

Se forman enlaces químicos entre la superficie del sólido y las moléculas de adsorbato, formándose compuestos químicos en la superficie, de aquí que este proceso sea normalmente poco reversible y el calor de adsorción sea apreciable (del orden del calor de reacción). Se presenta a temperaturas altas, sólo en algunos sólidos y depende de las irregularidades de la superficie (centros activos).

La adsorción química está limitada a una capa de moléculas en la superficie y es de gran importancia en las reacciones catalíticas.

Porosidad

Una característica importante de los materiales adsorbentes es que tienen una gran cantidad de espacios va-

cos, lo cual representa un área interna considerable que aumenta su capacidad de adsorción.

Estos espacios vacíos o huecos son de diferentes magnitudes y formas y son accesibles a moléculas que son lo suficientemente pequeñas para entrar en ellos, en consecuencia, es conveniente conocer la cantidad de poros que de cada tamaño existen en el sólido poroso.

Para esto, es necesario adoptar un modelo que nos presente convenientemente el comportamiento de estos huecos o poros, a los que generalmente se les asigna una forma cilíndrica, aunque su geometría real sea muy complicada, así se habla de estructura de poros de los sólidos y de la distribución de volumen de poro, como el volumen que corresponde a los poros de cada radio dado.

De acuerdo a su tamaño, son clasificados en: microporos con un radio entre 0 y 50 \AA , mesoporos entre 50 y 500 \AA y macroporos con radios mayores.

En los sólidos aglomerados, como catalizadores o adsorbentes para gases, se presentan preferentemente microporos y macroporos, los primeros corresponden a los huecos en el interior de cada pequeña partícula individual y

los segundos a los espacios formados entre partículas - aglomeradas.

En los demás materiales adsorbentes es normal que se presenten poros de todos tamaños, siendo los más abundantes los mesoporos para adsorbentes en fase líquida.

Carbón activado

Este término se aplica a los materiales carbonosos - cuya propiedad de adsorber gases o líquidos se ha incrementado (activado).

Se sabe de su empleo, con fines medicinales, desde tiempo de los egipcios, ⁽¹¹⁾ así como su posterior utilización en la refinación de azúcar, no obstante el desarrollo de su producción comercial se inició hasta 1901, con lo cual se extendió enormemente su uso. En la primera - guerra mundial se utilizó en la adsorción de gases tóxicos. Este uso aumentó mucho más su producción.

Cuando se carboniza una materia orgánica, se obtiene un carbón amorfo; en la superficie de éste existen impurezas (compuestos con hidrógeno y oxígeno principalmente), debido a una transformación incompleta del material que ocasiona que el carbón sea poco adsorbente. El proceso - de activación consiste en la eliminación de estos compuesg

tos residuales de su superficie, mediante reacción química con un agente activante, que aumenta considerablemente su poder de adsorción.

Los carbones activados son elaborados a partir de sechos vegetales o animales, como serrín, cáscaras de fruta, semillas, huesos, etc., dependiendo las propiedades del carbón, de la materia prima y del método de activación empleado.

Los procesos que se siguen para la obtención de carbón activado son muchos, existe un gran número de patentes, que en realidad son variantes de dos procesos de activación.

Activación con gases oxidantes

Se lleva a cabo en dos etapas: la materia prima se carboniza en ausencia de aire y el carbón así obtenido es activado empleando gases oxidantes: vapor de agua sobrecalentado, aire, CO_2 , a temperaturas entre 800 y $1,000^\circ\text{C}$ ⁽¹¹⁾; se ha recomendado el vapor de agua para mejores resultados. (9, 11)

Un proceso típico de activación con vapor⁽⁷⁾ emplea un horno rotatorio que se mantiene a temperaturas arriba de

800°C por calentamiento externo. El vapor puede ser inyectado a lo largo de la zona de calentamiento mediante una tubería central perforada, manteniéndose el tiempo de residencia necesario.

Existen procesos de activación⁽¹³⁾ en los que se maneja el material carbonoso en forma dispersa en el gas activo en hornos verticales, alimentados por la parte inferior, el tiempo de paso por el horno se selecciona en tal forma que la mayor parte del material reaccione.

Para obtener carbón prensado, que se emplea para adsorción de gases, primero se mezcla la materia prima con un aglutinante y se presiona para darle la forma deseada, por expulsión a través de cribas en orificios de diferentes formas, secándose antes de la activación.

Activación con sales minerales

En estos procesos, la materia prima se mezcla con una solución de un agente químico que actúa como activante, se seca y entonces se carboniza a una temperatura entre 600 y 1,000°C; ⁽¹¹⁾ después de la carbonización se elimina el activante disolviéndolo.

Los agentes activantes que comúnmente se emplean son:

NaCl , Ca(OH)_2 , H_2PO_4 , así como sa-

les de este último. La selección del activante se efectúa generalmente de acuerdo con su costo y su recuperabilidad en el proceso. El mejor activante es el $ZnCl_2$, pero es también el de mayor costo.

Para la activación se emplea ⁽⁷⁾ hornos rotatorios calentados externamente; para el secado final se emplea también equipo rotatorio.

Al aumentar la temperatura de activación, aumenta la actividad, pero a temperaturas muy altas la actividad decrece rápidamente, la temperatura óptima depende esencialmente de la materia prima.

Es probable que las sales minerales proporcionen una estructura sobre la que el carbón se deposita, evitando la formación de compuestos extraños en su superficie. Como los activantes que se emplean son agentes deshidratantes, probablemente su acción consiste en eliminar los átomos de hidrógeno y oxígeno de la superficie en forma de agua y no como compuestos con carbón. Además, la capacidad de adsorción y selectividad de un carbón depende de la porosidad del mismo y ésta es función del activante usado.

Estructura del carbón activado

Es esencialmente la del carbón amorfo, es decir, con siste en un gran número de cristales, de dimensiones submicroscópicas, formados por placas con poco ordenamiento, separados y acomodados al azar, formando un gran número - de huecos; a diferencia del grafito, formado por cristales de un tamaño mayor y con más orden.

La capacidad de adsorción de un carbón depende de la superficie que origina su estructura porosa. Además se - presenta el fenómeno de condensación capilar en los poros.

Para explicar la selectividad por el adsorbato en la adsorción que presentan algunos carbones activados, se ha sugerido⁽¹¹⁾ la existencia de lugares específicos o centros activos en la superficie, únicos lugares en donde se presenta la adsorción. Estos centros activos son debidos a la presencia de compuestos de carbono con oxígeno e hidrógeno, en ocasiones en forma de grupos funcionales,⁽⁶⁾ de tipo ácido o básico, formados preferentemente en las irregularidades de la superficie, que determinan la mayor adsorción de un compuesto básico o ácido, respectivamente. Estos centros activos se forman durante el proceso de car bonización, o después de éste, al contacto con oxígeno.

Son muchas las aplicaciones del carbón activado, ya sea en fase líquida o en fase vapor.

En fase gaseosa, se emplea en forma granular, con el fin de concentrar en un volumen pequeño una gran capacidad adsorbente, además de que se alcanza rápidamente el equilibrio y se mantiene un lecho firme, minimizando el desgaste. Sus usos principales son:

- En máscaras para adsorber gases tóxicos.
- Recuperación de disolventes.
- Separación de mezclas orgánicas.
- Purificación de aire en hospitales, auditorios, etc.

En fase líquida, el carbón en polvo da resultados más rápidos, se emplea en general para eliminar impurezas; son varios los factores que afectan la selectividad de la adsorción, principalmente la estructura del soluto, del disolvente y del sólido mismo. El pH de la solución tiene un efecto determinante en la adsorción de impurezas que tienen carga eléctrica, en medio ácido son mejor adsorbidas las partículas con carga negativa; mientras que la adsorción de las partículas sin carga no se ve afectada por el pH.

En soluciones, el uso de temperaturas elevadas favorece la rapidez de adsorción de las partículas en solución, cuando disminuye la viscosidad. Por otra parte, la adsorción es mayor en soluciones concentradas; esto se expresa mediante medidas de adsorción, en forma de -

concentración de la solución en el equilibrio, para diferentes cantidades de adsorbente a la misma temperatura, - obteniéndose una isoterma de adsorción.

Se usa ampliamente en la refinación de azúcar, aplicándolo a contracorriente, esto es, una solución con la mayor cantidad de impurezas, se trata con un carbón parcialmente usado; después de filtrar, la solución de mediana pureza se trata entonces con un carbón fresco, que después se usará para tratar otra solución concentrada. El carbón "agotado" se somete a un tratamiento con ácido para recuperar parcialmente su actividad, o se desecha. Este proceso de dos etapas puede efectuarse empleando etapas adicionales, aprovechando mejor la capacidad de adsorción del carbón.

Las aplicaciones más importantes en fase líquida son:

- Decoloración de azúcares y mieles.
- Purificación de grasas y aceites.
- Eliminación de color, olor o espuma en productos alimenticios no coloidales, gelatinas, vinagre, jugos de frutas, etc.
- Eliminación de color, olor en bebidas alcohólicas.
- Eliminación de precursores de color u olor.

- Purificación de agua, eliminación de materia vegetal, olor, color.
- Carbón de gran pureza para uso médico, como adsorbente de productos tóxicos o secreciones, en forma interna o externa.
- Purificación de productos bioquímicos: penicilina, enzimas, vitaminas, hormonas, etc.
- Eliminación de materiales inorgánicos en soluciones.

Se emplea también ampliamente como catalizador o como soporte de catalizador.

III. PARTE TEORICA

Adsorción

La cantidad de gas adsorbida por un sólido depende de la temperatura y de la presión de equilibrio, describiéndose empíricamente el fenómeno mediante una función de adsorción⁽¹⁸⁾:

$$V = f(p, T)$$

Al trazo del volumen adsorbido ante la presión de equilibrio a una temperatura constante, se le conoce como isoterma de adsorción.

La primera ecuación obtenida en forma empírica para presiones bajas, es la ecuación de Freundlich:

$$v = K p^{1/n}$$

en la que la constante K se interpreta como una medida de la capacidad de adsorción del sólido y n (>1) como la magnitud de la intensidad de adsorción.

Han sido desarrolladas diversas teorías para explicar la adsorción, una de las primeras fué la teoría del potencial de Polanyi,⁽¹⁸⁾ en la que se considera que la superficie del sólido presenta un campo de potencial. Las mo

moléculas al interactuar con éste, son adsorbidas, resultando una compresión gradual del vapor y si ésta es suficiente, hará que el vapor se condense en la superficie. De esta teoría resulta que la relación entre el potencial eléctrico y el volumen adsorbido, sea independiente de la temperatura, por lo que se obtiene lo que llaman una "curva característica". La dificultad que presenta esta teoría es la de disponer de una expresión para el potencial eléctrico, que sin ser muy complicada, considere los factores que lo afectan.

Langmuir propuso en 1918⁽¹⁷⁾ una teoría que considera que las moléculas adsorbidas son retenidas en la superficie del sólido mediante fuerzas similares a las que mantienen unidos los átomos o moléculas en el interior del sólido. Por lo que este autor considera que la adsorción a presiones bajas es una consecuencia del tiempo que transcurre desde el momento en que son retenidas las moléculas, después de chocar con la superficie del sólido, hasta el instante en que se desprenden, dependiendo este proceso de la intensidad de las fuerzas en la superficie. Como éstas actúan a una distancia menor al diámetro molecular, no se podrá formar más de una capa de espesor monomolecular sin embargo, para presiones mayores, se pueden formar capas superiores, en un proceso similar a la condensación.

Langmuir obtiene una ecuación, considerando que: toda la superficie del sólido tiene la misma capacidad para adsorción, el mecanismo de adsorción es siempre el mismo y las moléculas adsorbidas no afectan la adsorción de otras. La ecuación es la siguiente:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{V_m b} + \frac{P}{V_m}$$

para la que:

P es la presión de equilibrio.

V es el volumen adsorbido.

V_m es el volumen adsorbido cuando se ha llenado una capa de espesor monomolecular.

b es una constante.

mediante el trazo de P/V ante P , se obtiene una línea recta, cuya pendiente es $1/V_m$ y ordenada en el origen $1/V_m b$.

A presiones bajas, la ecuación de Langmuir describe correctamente el comportamiento de muchos sistemas, pero a presiones mayores no se cumple, debido a la formación de capas de espesor multimolecular y en sólidos porosos, al llenado de tales poros.

De Boer explica la formación de varias capas, ⁽¹⁸⁾ sugiriendo que la superficie polar de un sólido induce un -

dipolo en la primera capa adsorbida, no polar; a su vez, ésta induce otro en la capa siguiente y así sucesivamente. Se supone que la energía de interacción disminuye exponencialmente con el número de capas:

$$\epsilon(x) = \epsilon_0 e^{-ax}$$

en donde a tiene la forma:

$$a = -1/d_0 \ln(\alpha/d^3)^2$$

y d_0 diámetro molecular.

d distancia entre dipolos sucesivos.

α polarizabilidad.

Si se considera que ϵ es el potencial necesario para causar la condensación, aunque antes de esto se forman varias capas con propiedades particulares, puede expresarse:

$$\epsilon = RT \ln(P_0/P)$$

entonces:

$$RT \ln(P_0/P) = \epsilon_0 e^{-ax}$$

$$\ln[\ln(P_0/P)] = \ln(\epsilon_0/RT) - ax$$

si el espesor de la película líquida se da por:

$$x = \frac{v V_L}{S V_0}$$

en donde:

- v volumen del gas.
- V_L volumen molar del líquido.
- V_0 volumen molar del gas.
- S superficie del sólido cubierta.

sustituyendo el valor de a y de x:

$$\ln \{ \ln(P_0/P) \} = \ln(\epsilon_0/RT) - \frac{V_L}{S V_0} \cdot \frac{1}{d_0} \ln(d^3/a) v$$

como:

$$V_m = \frac{d_0 S}{V_L} V_0$$

$$\ln \{ \ln(P_0/P) \} = \ln(\epsilon_0/RT) - \ln(d^3/a) \frac{v}{V_m}$$

del trazo de $\ln \{ \ln(P_0/P) \}$ ante v , se obtiene una línea recta, de cuyos parámetros es posible evaluar V_m .

Aunque se sabe que esta relación se cumple en varios casos, Brunauer et. al. (19) critican esta teoría, argumentando que la energía de unión que puede atribuirse a la polarización es realmente muy pequeña, por lo que estos autores concluyen que la relación precitada es puramente empírica.

Las isotermas que se han encontrado, quedan agrupadas en 5 tipos, ⁽²⁰⁾ dándose en cada una la interpretación del fenómeno, sugiriendo la presencia de capilares y mediante la mayor o menor atracción del adsorbato por el sólido que por sí mismo.

Brunauer, Emmett, Teller ⁽¹⁹⁾ desarrollaron una ecuación para la adsorción en capas multimoleculares, mediante una generalización de la teoría de Langmuir, con las mismas consideraciones, suponiendo además que el calor de adsorción es igual para todas las capas más allá de la primera e igual al calor de condensación del adsorbato.

Sea $s_0, s_1, s_2, \dots, s_i$ el área cubierta por 0, 1, 2, . . . i capas de moléculas adsorbidas; en el equilibrio, la velocidad de condensación en el sólido debe ser igual a la velocidad de evaporación de la primera capa:

$$a_1 p s_0 = b_1 e^{-E_1/RT} s_1 \quad (1)$$

para lo cual se considera que E_1 , el calor de adsorción de la primera capa es, al igual que a_1 y b_1 , una constante (ya que se supone que una vez adsorbidas las moléculas no interactúan) y p es la presión.

Para la segunda capa, la velocidad de condensación - sobre la primera capa es igual a la de evaporación de la segunda:

$$a_2 p s_1 = b_2 e^{-E_2/RT} s_2 \quad (2)$$

y sucesivamente

$$a_3 p s_2 = b_3 e^{-E_3/RT} s_3 \quad (3)$$

$$\cdot \quad \cdot$$

$$\cdot \quad \cdot$$

$$a_i p s_{i-1} = b_i e^{-E_i / RT} s_i$$

La superficie total del sólido es, cuando se forma - un número infinito de capas:

$$A = \sum_{i=0}^{\infty} s_i \quad (4)$$

Si el espesor promedio de una capa adsorbida es igual a:

$$v_0 = \frac{v_m}{A} \quad (5)$$

donde v_m es el volumen adsorbido al completarse la primera capa. El volumen total adsorbido es:

$$V = \sum_{i=0}^{\infty} i v_0 s_i = v_0 \sum_{i=0}^{\infty} i s_i \quad (6)$$

entonces:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{V}{V_0} \Lambda = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} s_i}{s_1} \quad (7)$$

Si el calor de adsorción en las capas superiores es constante, e igual al de licuefacción:

$$E_2 = E_3 = \dots = E_i = E_L \quad (8)$$

y además:

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \dots = \frac{b_i}{a_i} = g \quad (9)$$

se define:

$$y = \frac{s_1}{s_0} = \frac{a_1}{b_1} p e^{E_1/RT} \quad (10)$$

$$x = \frac{s_2}{s_1} = \frac{p}{g} e^{E_L/RT} \quad (11)$$

entonces:

$$s_3 = x s_2 = x^2 s_1 \quad (12)$$

$$s_i = x s_{i-1} = x^{i-1} s_1 = y s_0 x^{i-1} = c s_0 x^i \quad (13)$$

definiendo:

$$c = \frac{y}{x} = \frac{a_1}{b_1} g e^{(E_1 - E_L)/RT} \quad (14)$$

al sustituir en (7)

$$\frac{v}{V_m} = \frac{c s_0 \sum_{i=1}^{\infty} i x^i}{s_0 + c s_0 \sum_{i=1}^{\infty} x^i} \quad (15)$$

La suma del denominador corresponde, por ser una progresión geométrica infinita, a:

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{1-x}$$

mientras que la del numerador:

$$\sum_{i=1}^{\infty} i x^i = x \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)^2}$$

al sustituir en (15):

(16)

$$\frac{v}{V_m} = \frac{c x}{(1-x)^2 (1 + cx/(1-x))} = \frac{c x}{(1-x)(1-x + cx)}$$

cuando la presión es igual a la de vapor de saturación - del gas:

$$P = P_0 \quad , \quad \text{entonces } i = \infty$$

entonces, de (3)

$$a P_0 s_{\infty-1} = b s_{\infty} e^{-E_L/RT}$$

$$\frac{a}{b} P_0 e^{E/RT} = \frac{P_0}{g} e^{E/RT} = \frac{s_{\infty}}{s_{\infty-1}} \approx 1 \quad (17)$$

de (11):

$$\frac{P}{g} e^{E_L/RT} = x \quad (18)$$

dividiendo (18) entre (17):

$$\frac{P}{P_0} = x \quad (19)$$

sustituyendo en (16):

$$V = \frac{V_m c P}{(P_0 - P)(1 + (c-1)P/P_0)} \quad (20)$$

que puede arreglarse en la forma:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (21)$$

Del trazo de $P/V(P_0 - P)$ ante P/P_0 , se obtiene V_m , a partir del cual es posible calcular el área del sólido, mediante:

$$S = \frac{V_m N_o}{V_o} \sigma$$

donde: S es el área específica del sólido, cm^2/g .

V_m es el volumen adsorbido al completarse una capa de espesor molecular, cm^3/g adsorbente.

V_o es el volumen molar del gas = $22\,400\text{ cm}^3$ STP/g mol.

N_o es el número de Avogadro = 6.02×10^{23} moléculas/g mol.

σ área proyectada sobre la superficie que ocupa una molécula, cm^2 .

Se ha propuesto ⁽²¹⁾ que el área por molécula es la que presenta en un arreglo de empaque bidimensional, calculada mediante la ecuación:

$$\sigma = 1.09 \left[\frac{M}{N_o \rho} \right]^{2/3} \text{ en } \text{cm}^2 \quad (22)$$

En la que M es peso molecular, N_o el número de Avogadro y ρ la densidad del líquido puro a la temperatura del experimento.

Otra forma de evaluar V_m es leer directamente, en la isoterma de adsorción, el volumen que corresponde al punto en que comienza la porción recta de la isoterma, donde se ha completado la primera capa adsorbida, llamado también punto B en la isoterma.

Para los sistemas en que c tiene un valor pequeño, - es decir, $E_1 - E \ll 0$, entonces, es mayor la atracción entre las moléculas del adsorbato, que entre éstas y el adsorbente y en consecuencia la porción convexa de la isoterma es muy pequeña o toda es cóncava.

A presiones relativas menores de 0.05, la ecuación de B.E.T. no se cumple experimentalmente, ya que predice un volumen adsorbido menor al que realmente se presenta, - probablemente debido a la consideración que el calor de adsorción en la primera capa es independiente de lo ya adsorbido.

Tampoco se cumple a presiones relativas mayores de 0.3, ya que predice un volumen mayor al que normalmente se observa, debido a que realmente no se forma un número infinito de capas, sino que, por las limitaciones de espacio en los huecos y capilares, se forma un número finito n , para ésto, es posible llevar las sumas de la ecuación (15) hasta n , y resulta:

$$V = \frac{V_m c x}{(1-x)} \left[\frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (c-1)x - cx^{n+1}} \right] \quad (23)$$

Como para n igual a 4 ó 5, (15) es una buena aproximación a esta ecuación, con V_m y c calculados con (15), - al sustituirlos en (23), es posible determinar el número máximo de capas n por una prueba de acierto y error.

La ecuación de B.E.T. es la que comunmente se emplea para determinar áreas específicas, por su simplicidad y - además porque la relación de áreas obtenidas para un sólido empleando dos adsorbatos, es menor que la obtenida empleando otros métodos,⁽¹⁸⁾ no obstante que es válida en un cierto intervalo; hay que considerar también que no es posible hablar de valores absolutos exactos de área superficial.

Porosidad

Cuando se determina el área específica de un sólido irregular, una parte de ella, que puede llegar a ser considerable, corresponde al área interna, es decir, el área que presentan los huecos o poros formados en el sólido. Como el tamaño de estos poros determina en gran medida la efectividad de la adsorción, por el tamaño de los adsorbatos, es necesario conocer la distribución del volumen de poros del sólido.

Un método que fué muy usado para estas determinaciones es el del porosímetro de mercurio, basándose en el hecho de que, debido a su gran tensión superficial, no humedece la mayor parte de los sólidos y si todos los poros, - considerados de forma cilíndrica, son accesibles, la presión requerida para que entre el mercurio en un poro, depende de su radio, llenándose aquellos para los cuales se cumple:

$$r > \frac{2 \gamma |\cos \theta|}{P} \quad (24)$$

r es el radio del poro.

γ la tensión superficial del mercurio.

θ el ángulo de contacto.

P la presión.

El análisis de la distribución de volumen de poro se hace como sigue:

El volumen dV de los poros de radio comprendido entre r y $r + dr$, se relaciona con el radio r por una función de distribución:

$$dV = D(r) dr$$

Si γ y θ son constantes, de la ecuación (24):

$$rdP + Pdr = 0$$

de donde, como $dr < 0$:

$$D(r) = \left[\frac{P}{r} \right] \frac{dV}{dP}$$

del trazo de volumen penetrado ante la presión P , se obtiene, para cada punto, la pendiente de la curva; con el radio de poro, calculado de la ecuación (24), se obtiene la función de distribución $D(r)$ que se traza ante r .

Los poros de un sólido, además de limitar el número promedio de capas adsorbidas en la superficie, tienen el efecto de ocasionar el fenómeno de condensación capilar. Una característica de estos sistemas es que se presenta - el fenómeno de histéresis, es decir, los puntos de la isoterma de desorción no coinciden con los de adsorción, excepto cuando la presión es cercana a cero o a la de saturación. Para una presión dada, el volumen adsorbido es - mayor en la isoterma de desorción y para alcanzar el volumen que se obtuvo en la isoterma de adsorción, para esta presión, es necesario compensar el efecto de la tensión - superficial mediante una disminución de presión. El fenómeno de histéresis se puede considerar una característica de sólidos porosos.

Para calcular la distribución de volumen de poros es posible emplear datos de adsorción o de desorción, aunque generalmente se prefieren los de desorción porque mientras ocurre la adsorción, el menisco aún no está bien de-

finido, en cambio, durante la desorción sí lo está y la descripción del fenómeno es más cercana a la realidad. Sin embargo, cuando existen poros con la entrada muy estrecha, en forma de "tintero", se prefieren datos de adsorción, porque durante la desorción es necesario que la presión sea lo suficientemente baja para vaciar un poro - del tamaño de la entrada de éste; cuando se alcanza este punto, se tiene una desorción repentina; para los demás - sólidos porosos la desorción es gradual.

Para determinar esta distribución se considera que - se presentan simultáneamente dos mecanismos: adsorción fisica en las paredes de los poros y condensación en el hueco así formado, al cual en adelante llamaremos "capilar", para distinguirlo de un poro cuando está vacío.

Wheeler propuso ⁽²²⁾ una ecuación para la determinación del volumen de los poros:

$$V_s - V = \int_{r_{pn}}^{\infty} \pi (r-t)^2 L(r) dr \quad (25)$$

donde: V es el volumen adsorbido.

V_s es el volumen adsorbido a la presión de saturación.

t es el espesor de la capa adsorbida.

r_{pn} es el radio del poro más grande completamente lleno a esa presión.

$L(r)$ es la longitud de poros con radio entre r y $r + dr$.

En esta teoría se supone que la distribución de tamaño $L(r)$, obedece una función de Maxwell o Gaussiana y t es constante e igual al espesor de la multicapa, de acuerdo a la ecuación de B.E.T. Posteriormente Oulton propuso que la distribución de poros se puede calcular directamente de los datos de la isoterma de adsorción, sin asignarle una forma particular y que t es constante e igual al espesor del número estadístico de monocapas en el punto de histéresis.

Barrett, Joyner y Halenda⁽²²⁾ hacen un análisis de la desorción con datos de isotermas de nitrógeno, considerando poros de forma cilíndrica. Estos autores postulan que al disminuir la presión, disminuye el espesor de la capa adsorbida. Con base en consideraciones geométricas llegan a:

$$V_{pn} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A_{c_j} \quad (26)$$

V_{pn} es el volumen correspondiente a los poros de radio r_{pn} , que empiezan a vaciarse después de n decrementos de presión.

Δt_n es el cambio en el espesor, debido a la n -ésima disminución de P .

A_{Cj} es el área promedio del capilar durante el decremento j .

R_n se define como:

$$R_n = \frac{r_{pn}^2}{(r_{kn} + \Delta t_n)^2}$$

r_{kn} es el radio del capilar, antes del cambio de espesor Δt_n .

El primer término de la ecuación (26) corresponde al volumen de todos los poros de radio r_{pn} ó mayor, después del n -ésimo Δt ; el segundo término es el volumen de los poros de radio mayor a r_{pn} .

Para simplificar la ecuación (26):

$$A_c = A_p \frac{\bar{r}_c}{\bar{r}_p}$$

A_p es el área del poro de radio promedio \bar{r}_p .

\bar{r}_c es el radio promedio del capilar.

$$\bar{r}_c = \bar{r}_p - t_r$$

se define:

$$c = \frac{\bar{r}_c}{\bar{r}_p} = \frac{\bar{r}_p - t_r}{\bar{r}_p}$$

y se llega a:

$$V_{pn} = R_n \Delta V_n - R_n \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} c_j A_{pj} \quad (27)$$

Estos autores estiman el radio del capilar r_k de la ecuación clásica de Kelvin.

La ecuación de Kelvin expresa una relación entre el radio del capilar r_k con la presión relativa:

$$\ln P/P_0 = \frac{-2\gamma V \cos \theta}{RT r_k} \quad (28)$$

γ es la tensión superficial del adsorbato líquido.

V es el volumen específico del mismo.

θ es el ángulo de contacto entre el líquido y el capilar, para el nitrógeno líquido, se considera igual a 0° .

Además, proponen que se puede emplear la ecuación (27) para determinar el volumen de los poros, con un valor constante para c , seleccionándolo de acuerdo con el intervalo en que se encuentran los tamaños de poros y al valor máximo de ellos. Los valores de t en función del radio los obtienen de datos experimentales.

El procedimiento seguido en este método, consiste en determinar para cada radio seleccionado, a la presión relativa calculada de la ecuación de Kelvin, el volumen correspondiente de la isoterma de desorción y convertirlo a volumen de líquido. Con los datos para el poro de radio r_n y el radio mayor inmediato, se calcula ΔV , si éste es un valor muy pequeño, es posible considerar que el volumen que corresponde a poros de mayor radio es despreciable y si además el término de corrección es despreciable, se obtiene entonces V_{pn} . Finalmente con este valor y el radio hidráulico para poros cilíndricos ($r_h = \frac{r}{2}$) se calcula el área del grupo de poros correspondientes a ese radio medio:

$$A_p = \frac{2 V_p}{\bar{r}_p} \quad (28a)$$

Esta área interviene en el término de corrección para el cálculo del volumen de poros inmediatos más pequeños, para el cual se calcula a su vez el área, que su mada a la primera constituyen el área acumulada, que interviene en el cálculo del volumen del grupo siguiente de poros y así sucesivamente.

Seleccionando un valor adecuado para la constante c , los autores obtienen resultados de área total de poros - cercanos al área específica obtenida por el método de - B.E.T., lo cual implica que prácticamente toda el área - del sólido se debe a los poros, siendo mínima el área de la superficie exterior, teniendo como base la ecuación de B.E.T.

Brunauer y Bodor proponen ⁽²³⁾ un método termodinámico para calcular la distribución de volumen de poro, sin con siderar inicialmente la forma geométrica de ellos. Para tal efecto utilizan la ecuación de Kiselev para condensación capilar:

$$\gamma ds = \Delta u da \quad (29)$$

γ es la tensión superficial del líquido.

da es la superficie que desaparece al llenarse un poro.

$\Delta\mu$ la variación del potencial químico en el proceso.

n el número de moles de líquido tomadas por el poro.

Para todo el adsorbente, el área de los capilares será:

$$S = \frac{1}{\gamma} \int_{a_H}^{a_S} A_a da \quad (30)$$

$A_a = -\Delta\mu = -RT \ln P/P_0$ es la energía libre de adsorción.

a_S moles adsorbidas a la presión de saturación.

a_H número de moles al terminar el ciclo de histerénesis.

El número de moles desorbidos se obtiene con el volumen desorbido durante la disminución inicial de la presión; por integración gráfica de la ecuación (30), se cal

cula el área de los capilares, y con el volumen de líquido, se calcula el radio hidráulico, que es un radio medio del grupo de capilares que empiezan a desorberse:

$$r_h = \frac{V}{S} \quad (31)$$

Para la siguiente disminución de la presión, se obtiene la cantidad desorbida por el siguiente grupo de poros, disminuyendo del volumen desorbido medido el correspondiente a una disminución en el espesor de la capa adsorbida en los poros del primer grupo, es decir:

$$V_2 = V_2 \text{ TOTAL} - V_2'$$

En este punto, el modelo resulta incompleto, pues para obtener esta corrección es necesario considerar alguna forma geométrica particular, si se trata de cilindros, entonces:

$$V_2' = V_{12} = S_1 \left[t_{12} + t_{12}^2 / 2 r_1 \right] \quad (32)$$

siendo t_{12} el cambio en el espesor de la capa adsorbida en los poros del primer grupo.

S_1 la superficie de estos poros.

para un tercer grupo de capilares, la corrección es:

$$V_3' = V_{13} + V_{23} \quad (33)$$

donde

$$V_{13} = S_1 \left[t_{13} + t_{13}^2 / 2r_1 - V_{12} \right] \quad (34)$$

$$V_{23} = S_2 \left[t_{23} + t_{23}^2 / 2r_2 \right]$$

$t_{13} = t_1 - t_3 =$ cambio de espesor en las capas de los poros del primer grupo, debido a las 2 desorciones.

$t_{23} = t_2 - t_3 =$ cambio de espesor en las capas de los poros del segundo grupo, debido a la segunda desorción.

Para los volúmenes sucesivos, los términos de corrección se vuelven más complicados.

Con los datos de r y del volumen acumulado $V(r)$, es decir, el volumen de los poros de radio r y mayores, se obtiene una curva, cuya pendiente dV/dr es la distribución de volumen.

Con la idea de la isoterma característica, es decir, el trazo de V/V_m ante $\ln P/P_0$ es el mismo para cualquier adsorbente, para un adsorbato dado, con un V_m obtenido - de la ecuación de B.E.T., es posible determinar una curva característica del adsorbato de t ante $\ln P/P_0$. Se ha - propuesto⁽²⁴⁾ que, para nitrógeno a la temperatura de condensación como adsorbato, puede emplearse satisfactoriamente, para determinar t , una relación de este tipo:

$$t = c_1 \left[\frac{-c_2}{\ln P/P_0} \right]^{c_3} \text{ en } \text{Å} \quad (35)$$

se recomiendan:

$$c_1 = 3.54$$

$$c_2 = 5$$

$$c_3 = 1/3$$

Por ser de mayor simplicidad el tratamiento y como - las áreas obtenidas son cercanas a las obtenidas por el - método de B.E.T., resulta más práctico seguir un modelo - que suponga que los poros tienen forma cilíndrica, si la forma de la isoterma de desorción no sugiere que son muy irregulares.

Un método similar al de Barrett y Halenda, que resulta menos complicado, es el propuesto por Roberts, (25) que da como resultado áreas de acuerdo con el método de B.E.T., suponiendo poros cilíndricos y que consiste en suponer - que para un grupo de poros, de radio medio \bar{r}_i , con un volumen V_i , cuando está cubierto por una capa adsorbida de espesor t_j , el volumen libre dentro del capilar W_{ij} , será menor, de tal manera que:

$$V_i = \left[\frac{\bar{r}_i}{\bar{r}_i - t_j} \right]^2 W_{ij} = Q_{ij} \cdot W_{ij} \quad (36)$$

A la presión correspondiente a r_1 , los poros con este radio están libres de condensado, cubiertos sólo por una capa adsorbida, estando los poros más pequeños llenos de condensado; si la cantidad desorbida es W_{11} , el volumen de este grupo de poros es:

$$V_2 = Q_{11} W_1 = Q_{11} W_{11} \quad (37)$$

Para el siguiente grupo de poros, la cantidad total desorbida es:

$$W_2 = W_{12} + W_{22} \quad (38)$$

W_{12} es el volumen libre en los poros de radio r_1 cuando el espesor de la capa es t_2 .
 $(t_2 < t_1)$

W_{22} es el volumen en los poros de radio r_2 , -
 con una capa de espesor t_2 .

el volumen de este grupo de poros es:

$$V_2 = Q_{22} W_{22} = Q_{22} (w_2 - W_{12}) \quad (39)$$

o bien, mediante la (36):

$$V_2 = Q_{22} \left(w_2 - \frac{V_1}{Q_{12}} \right) \quad (40)$$

generalizando (38), para un grupo de poros con radio medio \bar{r}_j :

$$w_j = \sum_{i=1}^j W_{ij} \quad (41)$$

generalizando (39), y aplicando (41):

$$V_j = Q_{jj} W_{jj} = Q_{jj} \left(w_j - \sum_{i=1}^{j-1} W_{ij} \right) \quad (42)$$

o bien:

$$V_j = Q_{jj} \left[w_j - \sum_{i=1}^{j-1} \frac{V_i}{Q_{ij}} \right] \quad (43)$$

Para calcular el volumen j 'ésimo de poros, se requiere el volumen total desorbido w_j , el volumen de todos los grupos de poros interiores (con radio mayor) y los factores Q , que mediante el cálculo de t por la ecuación (35), son fácilmente calculables, ya que se estima con la ecuación de Kelvin el radio de poros correspondientes a la presión relativa dada. El área de cada grupo de poros se calcula con el concepto de radio hidráulico, ecuación (28a).

Este método proporciona una forma menos complicada de calcular la distribución de volumen de poro, con resultados parecidos a los métodos anteriores.

IV. PARTE EXPERIMENTAL

Para la elaboración del carbón activado se siguió el procedimiento que se indica a continuación:

Selección y picado

Las muestras (*A. atrovirens karw*) fueron divididas - de acuerdo con su constitución, en: raíz, hoja y tallo (metzontete). Se obtuvieron trozos pequeños de cada material.

Secado

Tallo. Secado por exposición al sol durante 6 días (40% de humedad).

Hoja. Después de 6 días expuestas al sol, se secaron completamente, manteniéndose por 4 horas a 120°C en una estufa eléctrica (80% de humedad).

Raíz. No requiere secado.

Molienda. Se realizó empleando un molino de martillos Micro Pulverizer tipo 1 W.

Para el tallo fue necesario seleccionar muestras pequeñas, para lo cual se realizó un tamizado, mediante un cernidor automático Ogawa-Seiki Co., empleando para la obtención de carbón la fracción retenida en la malla No 20 (ASTM).

Preparación de la mezcla materia prima-activante

Se probaron diferentes condiciones de contacto, variando:

- Tiempo de contacto materia-activante
- Concentración de la solución de activante
- Proporción de activante a materia prima
- Calentamiento durante el contacto

Se usó como activante $ZnCl_2$ y preferentemente H_3PO_4 .

Carbonización

Se realizaron carbonizaciones en el intervalo de 500 a $800^{\circ}C$, para tal efecto se trabajó con una retorta de acero inoxidable. Esta es un cilindro cerrado que en una de sus bases posee un tubo para el desprendimiento continuo de gases. Para el calentamiento se utilizó una mufla Oga

wa-Seiki Co., integrada a un transformador tipo A de 1 fa se. Con un juego de cuchillas se varía el voltaje suministrado, cambiando la potencia y controlando la velocidad de calentamiento. Con un termopar se registra la tem peratura interna de la mufla y mediante un termostato se mantiene la temperatura constante.

Una vez efectuada la carbonización del material, es necesario lavar el carbón obtenido para eliminar los com puestos formados por la descomposición del activante y - las impurezas debidas al desgaste de la retorta. Por - ejemplo:

- I. Lavado con agua, en varias porciones, con calentamiento y agitación, hasta pH neutro.
- II. Tratamiento con una solución al 10% de HCl, con calentamiento y agitación durante 15 minutos y lavado con agua hasta pH neutro.
- III. Lavado con agua caliente y después con una solución a ebullición de HCl al 10%, finalmente agua a ebullición hasta pH neutro.

Secado

Se secó el carbón durante 5 horas aproximadamente, a una temperatura de 150°C en una estufa eléctrica.

Molienda y clasificación

Se molió en un mortero y se pasó por un tamiz de malla No. 200 reuniéndose la fracción positiva para su caracterización.

Determinación de capacidad adsorbente

Se usó el método del azul de metileno, que consiste en agregar a una solución de concentración conocida de este compuesto una cantidad dada de carbón activado, se determina la concentración final de la solución y con estos datos se puede inferir la cantidad en peso adsorbida por el carbón. El procedimiento es el siguiente:

Para calcular la concentración final se elabora una curva de calibración de la siguiente manera:

Se pesa 0.6 gramos de azul de metileno y se pasa a un matraz aforado de 1000 ml., se agrega 50 ml. de ácido acético y se afora con agua destilada, así se obtiene una

solución con una concentración de 6×10^{-4} g/ml. Se toma 1 ml. de esta solución, se pasa a un matraz aforado de 100 ml., aforando con agua destilada, obteniendo una solución con una concentración de 6×10^{-6} g/ml. De esta última se toma 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 y 10 ml., colocando a cada volumen en un matraz aforado de 10 ml. y se afora con agua destilada. Se tiene 10 soluciones de diferente concentración cuya absorción se mide en un espectrofotómetro Perkin-Elmer 202 UV/VIS. La máxima absorbencia se obtuvo a 640 milímetros. La siguiente tabla muestra la concentración de cada una de las 10 soluciones y sus respectivas absorbencias.

TABLA 1

SOLUCION	ABSORBENCIA	CONCENTRACION $\times 10^6$ g/ml.
1	0.07	0.6
2	0.14	1.2
3	0.21	1.8
4	0.265	2.4
5	0.325	3.0
6	0.375	3.6
7	0.45	4.2
8	0.49	4.8
9	0.505	5.4
10	0.58	6.0

En un sistema de coordenadas cartesianas se trazan - los valores de concentración ante los de absorbencia y pa ra obtener la mejor recta, por medio del método de mínimos cuadrados se hace el ajuste respectivo. Así, se obtienen los siguientes valores:

$$\text{pendiente} = 10.43 \times 10^{-6}$$

$$\text{ordenada en el origen} = -0.301 \times 10^{-6}$$

$$\text{coeficiente de correlación} = 0.9969$$

Puede escribirse la ecuación siguiente:

$$C = (10.43A - 0.301) \times 10^{-6} \quad \text{g/ml.} \quad (\text{a})$$

donde A es absorbencia y C es concentración

La determinación de capacidad adsorbente se hace de la siguiente manera: se pesa una muestra de carbón activado y se pasa a un matraz erlenmeyer de 200 ml., se agrega un volumen V_0 de la solución que tiene una concentración de 6×10^{-4} g/ml., se calienta con agitación por 15 minutos, se filtra y del filtrado se toma una alícuota para aforarla a un volumen conveniente con lo que se tiene una dilución D.A la solución así obtenida se determina -

su absorbencia A , y con la ecuación (a) se calcula la concentración remanente C .

La cantidad adsorbida por gramo de carbón m_{ad} está dada por:

$$m_{ad} = \frac{\Delta C V}{m} \quad (b)$$

donde ΔC es el cambio en la concentración de la solución, debido a la adsorción:

$$\Delta C = C_o - C_f \quad \text{en g./ml.} \quad (c)$$

V es el volumen de la solución en ml.

m es la cantidad de adsorbente en gramos,

C_o es la concentración inicial de la solución y

C_f es la concentración final, que se relaciona con la concentración obtenida después de una dilución D , mediante:

$$C_f = C D \quad (d)$$

si se sustituyen adecuadamente las ecuaciones (c) y (d) en la (b), se obtiene:

$$m_{ad} = \frac{(C_0 - CD) v}{m} \quad (e)$$

donde C está dado por la ecuación (a).

Los carbones de mayor capacidad adsorbente fueron caracterizados por adsorción de nitrógeno en un Analizador Automático Digisorb 2500, Micromeritics Instruments Corp., del Instituto de Química. En este aparato fueron determinadas el área específica, distribución del tamaño y volumen de los poros y distribución del área específica.

Este aparato funciona en forma totalmente automática, regulado por una computadora PDP-8/m. Determina puntos de equilibrio en la adsorción, controlando la cantidad de adsorbato, que puede ser nitrógeno o kriptón, que se encuentra en el sistema.

Antes de iniciar una determinación, las muestras son colocadas en recipientes previamente desgasificados, conectados al sistema de vacío y son calentadas para eliminar gases y vapores de la atmósfera; una vez hecho ésto, - se introduce helio para mantenerlas en un medio inerte, - ya que a temperaturas ordinarias no es adsorbido.

Una vez preparadas así las muestras, ya pesadas, se colocan en el lugar donde se llevará a cabo las determinaciones. En éste se determina con helio el volumen libre del recipiente.

Con un sistema de vacío capaz de alcanzar presiones menores de 0.0001 mm. de Hg, las muestras son evacuadas.

Las muestras son entonces sumergidas en un recipiente Dewar que contiene el líquido refrigerante, nitrógeno líquido; este recipiente se mantiene a un nivel dentro de límites requeridos en forma automática, para lo que se cuenta con un recipiente Dewar con nitrógeno líquido de reserva.

Para determinar cada punto de equilibrio, el sistema introduce automáticamente una pequeña cantidad de adsorbato, establecida por el programa, midiéndose la presión a intervalos previamente estipulados, cuando se obtienen varias lecturas sucesivas iguales, con una tolerancia de aproximadamente del 6%, se determina la cantidad adsorbida mediante un balance de materia en el sistema, ya programado en el aparato.

Se obtiene el área específica de acuerdo al método de B.E.T. mediante un ajuste por el método de mínimos cuadrados de los primeros cinco puntos de equilibrio, que corresponden a presiones relativas entre 0.055 y 0.20 (presión relativa = presión/presión de vapor del adsorbato - (616 mm. de H_g para N₂ líquido a 75° K)).

Para obtener la isoterma de adsorción completa, se determinan otros 39 puntos de equilibrio, además cuando se desea la isoterma de desorción, se introduce adsorbato hasta saturar la muestra y se obtienen 39 puntos de equilibrio.

Para obtener cada uno de estos puntos, el sistema de vacío funciona durante un tiempo predeterminado, el gas que se desorbe se retiene en una trampa que se encuentra sumergida en el líquido criogénico, como las muestras, entonces se determina el punto de equilibrio por mediciones sucesivas sin variación de la presión.

La distribución de volumen de poros se calcula con los datos de adsorción o de desorción, empleando el método de Barrett, Joyner y Halenda,⁽²²⁾ en la forma descrita por Roberts et. al.⁽²⁵⁾ Para esto, se tienen en la memoria de la computadora valores de espesor de capa adsorbida para diferentes presiones relativas, los valores intermedios se obtienen mediante una interpolación lineal.

Las instrucciones y los datos se proporcionan con un teletipo modelo ASR-33, con el que se obtienen también - los resultados; áreas específicas, de nitrógeno o de Krypton, isothermas de adsorción, de desorción de nitrógeno, - distribución de volumen de poros.

Agradecemos la valiosa ayuda proporcionada por el - Quím. Rubén Alfredo Toscano e Ing. Químico Luis Enrique - Cordero Lerma, en la determinación de los espectros de - U.V./visible y área específica, respectivamente.

V. RESULTADOS Y DISCUSION

En general se obtuvo un mejor resultado al utilizar como activante H_3PO_4 en igualdad de condiciones de temperatura, tiempo de contacto, etc. Un carbón tratado con $ZnCl_2$ mostró una capacidad adsorbente de 90 mg. de A de M/g. de C, mientras que otro, tratado con H_3PO_4 presenta una adsorción de 124 mg. de A de M/g de C (A. de M. = azul de metileno).

En la tabla 2 se hace evidente la influencia del tiempo de contacto materia prima-activante; en ella se observa que a excepción de la raíz, un período prolongado de mezclado mejora la capacidad adsorbente del producto. En la raíz, debido a su naturaleza, un tiempo largo de contacto puede ocasionar que se desintegre parcialmente, originando un carbón con menor actividad.

TABLA 2

MATERIA PRIMA	TIEMPO DE CONTACTO (Días)	TEMPERATURA (°C)	CAPACIDAD ADSORBENTE (mg de A.M./g de C)
Raíz	2	700	235
	22	700	209
Hoja	2	600	82
	9	600	89
	14	600	100
Tallo	5	700	146
	8	700	175

De manera similar en la tabla 3 se observa el efecto del calentamiento de la mezcla (80°C) durante el tiempo - de contacto sobre la actividad del carbón. Se puede ver que en general este calentamiento suple el tiempo de contacto prolongado y mejora la capacidad.

TABLA 3

CAPACIDAD	CONDICIONES DE CONTACTO	TEMPERATURA (°C)	CAPACIDAD ADSORBENTE (mg de A de M/g de C)
Raíz	3 horas, con calentamiento	700	220
	2 días	700	244
Hoja	3 horas, con calentamiento	700	109
	9 días	500	108
Tallo	5 horas con calentamiento	700	210
	15 días	700	165

ACTIVANTE : ACIDO FOSFORICO

La temperatura de carbonización es una de las principales variables que influyen en las características del producto, además se sabe que la temperatura óptima varía de acuerdo al material por carbonizar. Así se encontró una temperatura de carbonización de 700°C para la raíz y tallo y 800°C para la hoja (Tabla 4).

TABLA 4

MATERIAL	TEMPERATURA (°C)	CAPACIDAD ADSORBENTE (mg de A de M/g de C)
Raíz	600	107
	700	209
	800	127
Hoja	600	90
	800	132
Tallo	600	130
	700	165
	800	100

ACTIVANTE : ACIDO FOSFORICO

TIEMPO DE CONTACTO : 16 DIAS A TEMPERATURA AMBIENTE

En la tabla 5 se presenta la variación de la capacidad adsorbente en función del tratamiento posterior a la carbonización que le fue dado al producto.

TABLA 5

MATERIAL	CONDICIONES DE CONTACTO	TRATAMIENTO	CAPACIDAD ADSORBENTE (mg de A de M/g de C)
Raíz	3 horas, con calentamiento	I	110
		II	220
		III	151
	2 días	I	235
		II	244
	Hoja	2 días	I
II			116
9 días		I	108
		II	119
Tallo	18 días	I	158
		II	183
		III	142

ACTIVANTE : ACIDO FOSFORICO

TEMPERATURA DE CARBONIZACION : 700°C

- Tratamiento: I. Lavado con agua.
- II. Tratamiento con HCl y lavado con agua.
- III. Lavado con agua, tratamiento con HCl
 y lavado con agua.

Evidentemente el lavado con HCl (tratamiento II) mejora la capacidad, debido a la naturaleza intrínseca del activante y del material con el que está construida la retorta.

Finalmente, en la tabla 6 se muestran las características de los mejores carbones activados elaborados.

TABLA 6

MATERIAL	CARBON No.	CONDICIONES PREVIAS	TEMPERATURA DE CARBONIZACION (°C)	CAPACIDAD ADSORBENTE (mg A.N./g C)	AREA ESPECIFICA (m ² /g.)
Raiz	1	22 días	700	216	748
	2	20 días	500	231	1135
	3	2 días	700	244	933
	4	3 horas, con calentamiento	700	220	974
	5	ZnCl ₂ 3 horas, con calentamiento	700	147	1028
Tallo	6	8 días	700	196	1053
	7	18 días	500	183	1035
	8	5 horas, con calentamiento	700	210	916
Hoja	9	9 días	500	119	1106
	10	9 días	600	130	589
	11	3 horas, con calentamiento	700	124	719
Merck				234	778

ACTIVANTE : ACIDO POSFORICO

En la figura 1 se muestra la isoterma de adsorción - de nitrógeno del carbón 1, que corresponde a la isoterma en forma de "S" como la que predice la ecuación de B.E.T. En la figura 2 se muestra la isoterma de adsorción y de - desorción del carbón 2, de ella se deduce que se trata de un sólido muy poroso, ya que como se observa, se presenta "histéresis", los puntos de desorción no coinciden con - los de adsorción.

Una posible explicación para el fenómeno de histéresis en la región de baja presión, es la existencia de poros en forma de "tintero", con la entrada muy estrecha, - que impide prácticamente que se vacíen por completo, quedando atrapado adsorbato en estos poros, que podrían ser también ramificaciones de otros poros, así se explican - también las desorciones repentinas que se marcan en la - isoterma de desorción. Se ha sugerido también⁽²⁸⁾ que la adsorción ocasiona esfuerzos en la estructura porosa del material, que si excede del límite elástico de esta estructura, ocasiona una deformación irreversible en ella, - especialmente en materiales suaves como es el carbón activado.

La histéresis en la región de alta presión se debe - sin duda a la existencia de huecos muy irregulares, de - tal forma que existen vacíos prácticamente inaccesibles,-

que son llenados sólo cuando la presión es igual a la de saturación; esta inaccesibilidad puede ser debida a entra
das sumamente estrechas, similares a ventanas, probable-
mente de un tamaño similar al diámetro molecular. De-
bido a todo esto, se puede suponer que se trata de un car
bón muy poroso, con poros de forma irregular, algunos de
ellos poco accesibles, aún para adsorbatos pequeños.

En la figura 3 se presenta la distribución de volu-
men de poros del carbón 1, el máximo volumen de poros co-
rresponde a aquellos diámetros entre 20 y 25Å. Y la figu-
ra 4 muestra la distribución de volumen de poros del car-
bón 2 con un máximo para poros con diámetro entre 35 y 40
Å, aunque con un volumen total mayor, probablemente ambas
estructuras porosas sean similares. Estos máximos para -
poros con diámetros tan pequeños podría significar que co
rresponden a la entrada de otros espacios más anchos, con
firmando la suposición de existencia de poros con forma -
de "tintero" y pudiendo aún existir poros más pequeños, -
del orden del tamaño de la molécula de adsorbato, por lo
tanto, difícilmente detectables.

Como los dos carbones fueron obtenidos del mismo ma-
terial, con el mismo activante y condiciones previas igua-
les, pero a diferentes temperaturas, siendo ésta menor en
el carbón 2, entonces, se puede pensar que al aumentar la

temperatura más allá del valor óptimo, disminuye la cantidad de poros, debido probablemente a un aumento excesivo del tamaño de los poros, que ocasiona la desintegración parcial del material. Simultáneamente se forman microporos a raíz de las imperfecciones de la superficie del sólido.

Con un tiempo de contacto menor, se tiene una menor desintegración, de acuerdo al resultado obtenido con el carbón 3.

Al emplear $ZnCl_2$ como activante, probablemente se obtienen poros de diámetro muy pequeño, menor al de la molécula de azul de metileno (aproximadamente 14 \AA), como se puede deducir de los resultados de los carbones 4 y 5.

El calentamiento de la mezcla materia prima activante, si bien incrementa la adsorción de azul de metileno del carbón, no lo hace en igual medida con el área específica, debido probablemente a que favorece la formación de poros de gran tamaño, siendo mínima la cantidad de poros pequeños, que serían accesibles a la molécula de nitrógeno, con que se determina el área específica, inaccesibles al azul de metileno.

En el caso de las hojas, una temperatura mayor oca-

siona que los poros pequeños aumenten de tamaño, con lo -
cual se tiene una mejor adsorción de azul de metileno, -
aunque disminuye el área específica.

En los carbones que fueron caracterizados, el mayor volumen de poros corresponde a aquéllos con diámetros pequeños, en el intervalo de los microporos, siendo la distribución de volumen de poros de todos ellos similar, por esto, pueden destinarse a la adsorción en fase líquida, - cuando los adsorbatos sean de un tamaño pequeño o bien pa ra adsorción de gases, si se presenta en forma de carbón prensado.

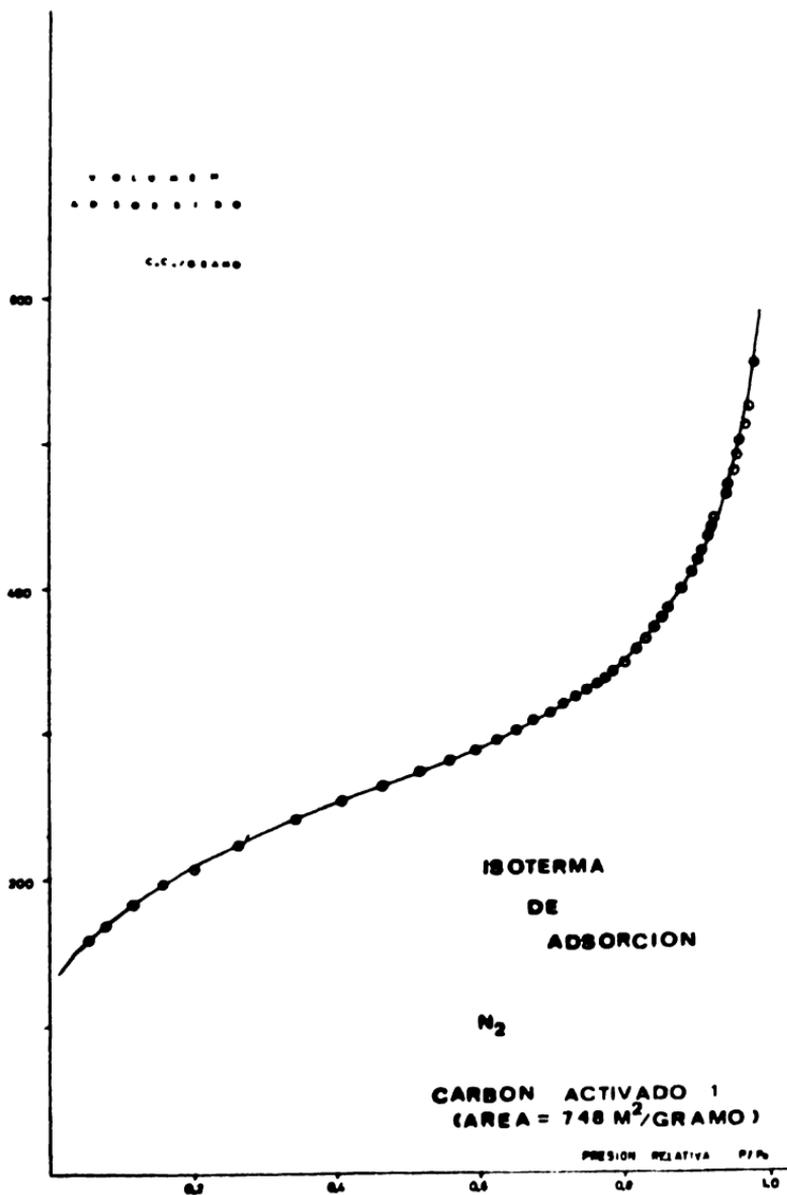


FIGURA 1

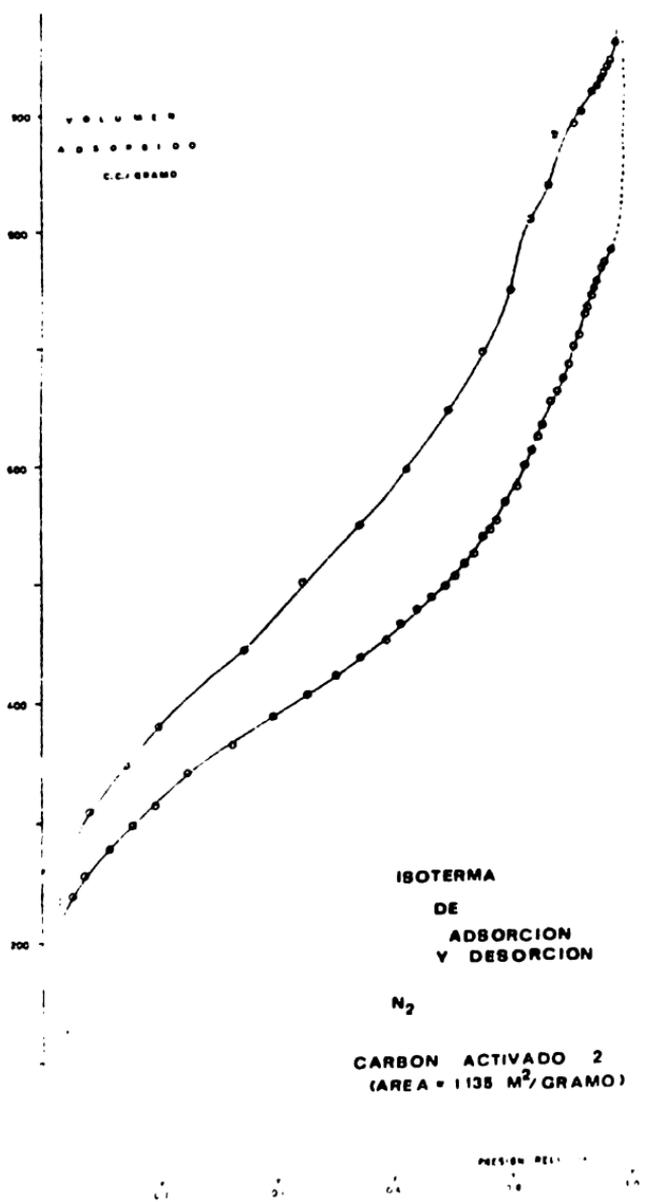


FIGURA 2

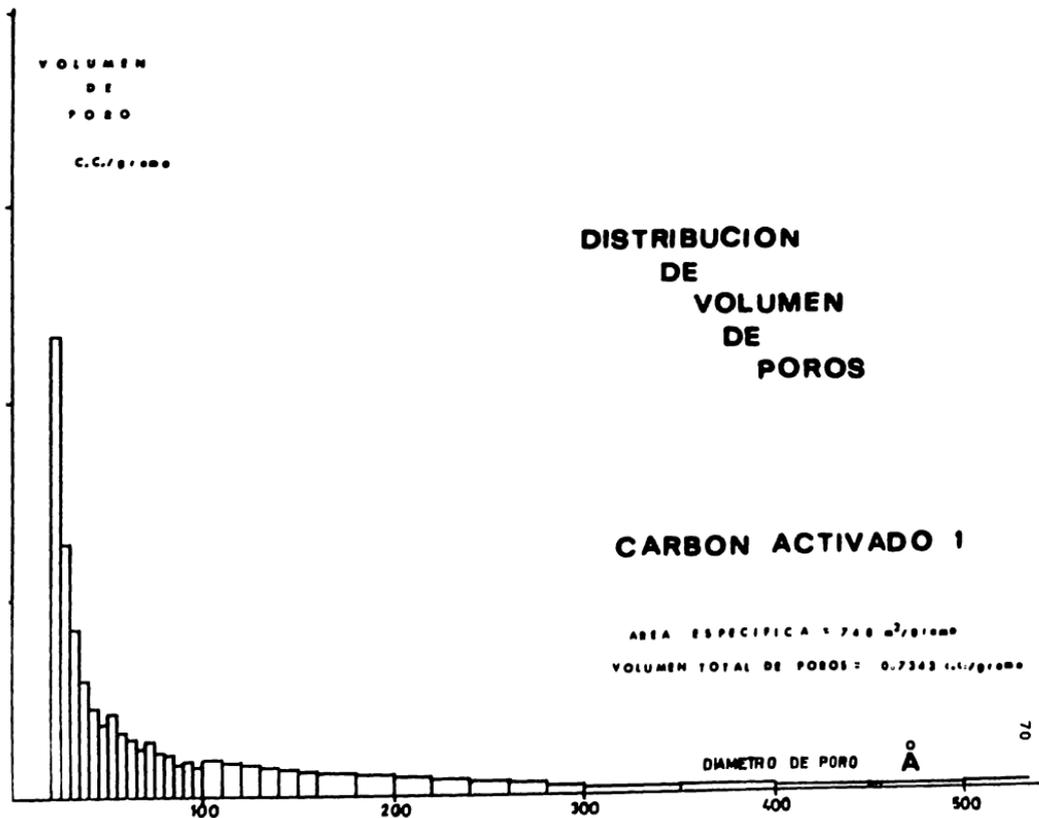


FIGURA 3

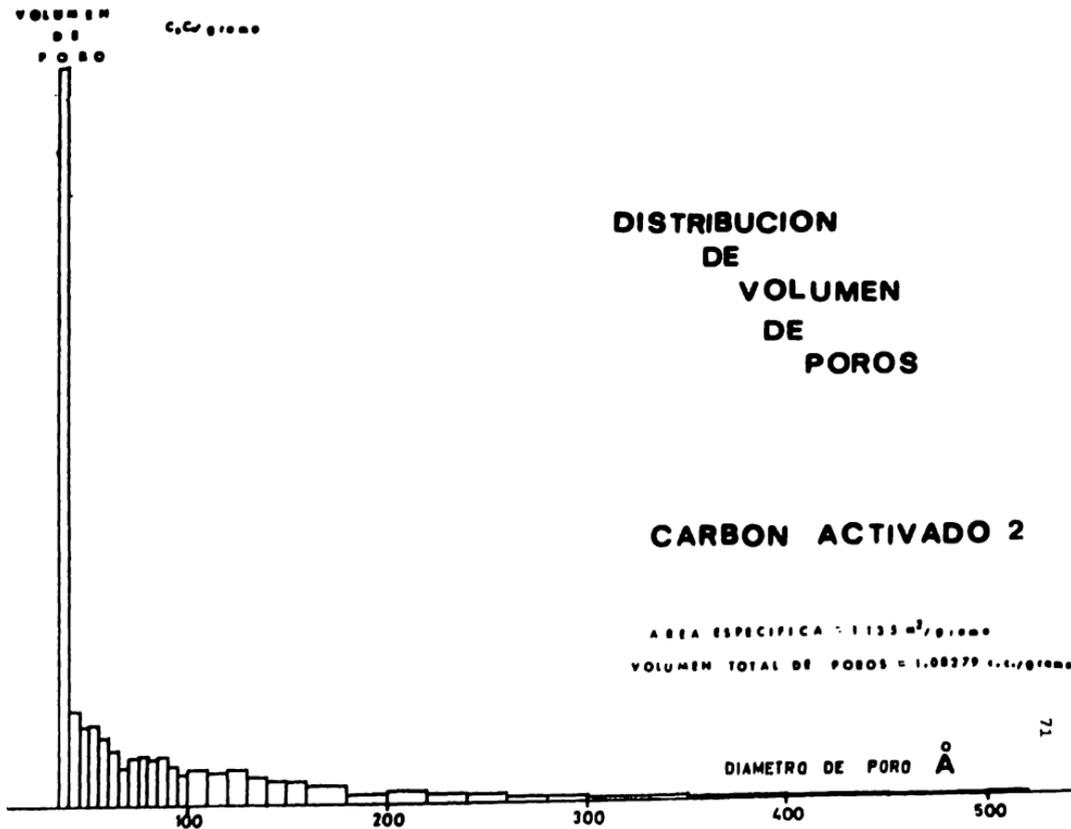


FIGURA 4

VI. CONCLUSIONES

Es posible obtener carbón activado con buena capacidad adsorbente, empleando como materia prima la planta - del maguey, especialmente su raíz.

Cuando se emplea H_3PO_4 como agente activante, se logra una mejor capacidad adsorbente que cuando se utiliza $ZnCl_2$.

Se obtienen carbones con diámetro de poro en el intervalo de los microporos, por lo cual pueden tener algunos usos en fase líquida, o bien para adsorción de gases, como carbón prensado.

Los carbones obtenidos tienen un área específica considerable, superior aún a la de los carbones comerciales (TABLA 6), hasta en un 45% (carbón 2).

Un tiempo largo de contacto del activante con la materia prima, aumenta la capacidad adsorbente del carbón, - a excepción de la raíz, la cual probablemente sufre una - desintegración parcial, lo cual origina una menor capacidad adsorbente.

Una temperatura muy elevada favorece la desintegración del material, disminuyendo la capacidad de adsorción,

si bien una temperatura muy baja ocasiona que se tenga -
una activación incompleta.

Por lo anterior, es recomendable realizar un estudio
de factibilidad para una planta productora de carbón acti
vado, empleando plantas de maguey en su elaboración.

VII. BIBLIOGRAFIA

1. Sánchez Marroquín, A.
Los agaves de México en la industria alimentaria.
Centro de estudios económicos y sociales del tercer mundo.
México, 1973.
2. Goncalves De Lima, Oswaldo.
El maguey y el pulque en los códices mexicanos.
Fondo de Cultura Económica.
México, 1956.
3. Kintya, P.K., Krokhtmslyuk, V.V., Bobeiko, V. A., Chirva, V.Ya. (Chem. Inst. Kishlev, U.S.S.R.)
Pharmazie 30, 396 (1975).
de: chemical abstracts 83-144506f
4. Kintya, P. K., Bobeiko, V. A., Gulya, A.P. (Inst. Khim., Kishenev, U.S.S.R.)
Khim. Prir Soedin. 11, 104 (1975)
de: chemical abstracts 83:75370t.
5. Mantell, Charles L.
Carbon and graphite handbook
Interscience publishers
John Wiley and sons Inc., N. Y., 1968.

6. Coughlin, Robert W.
Ing. and Economics Prod. Res. Dev.
8, 12 (1963).

7. Smizek, Cerny
Active carbon, manufacture, properties and applications
Elsevier publishing Co., N.Y., 1970.

8. Glasstone, S.
Tratado de química física
trad. de la 2a. ed.
Ed. Aguilar, Madrid, 1972.

9. Fornwalt, Helbig, Scheffler
British Chemical Engineering
8, 546 (1963).

10. Langmuir, Irving
J. Am. Chem. Soc., 38, 2221 (1916)

11. Hassler, John W.
Activated carbon
Chemical publishing Co., N.Y., 1963.

12. Smith, J. M.
Chemical Engineering Kinetics
Mc Graw Hill Co., N.Y., 1970.

13. Buerger, Guth, Ludovici (Bayer A.-G.)
Ger. 2615437 (Cl. C01B31/10)
de: chemical abstracts P88:76017 y
14. Shreve, N., Brink, J.
Chemical process industries 4th. ed.
Mc Graw Hill Co., N.Y., 1977
15. Mantell, C. L.
Adsorption
Mc Graw Hill Co., N.Y., 1945
16. Barrow, G. M.
Química Física 2a. ed.
Ed. Reverté, México, 1972
17. Langmuir, Irving
J. A. Chem. Soc., 40, 1361 (1918)
18. Adamson, A. W.
Physical Chemistry of surfaces, 3rd. ed.
John Wiley, New York 1976
19. Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E.
J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)

20. Brunauer, Deming, Deming, Teller
J. Am. Chem. Soc., 62, 1723 (1940)

21. Emmett, P. H. Brunauer, S.
J. Am. Chem. Soc. 59, 1553 (1937)

22. Barrett, E., Joyner, G., Halenda, P.
J. Am. Chem. Soc. 73, 373 (1951)

23. Brunauer, S., Mikhail, R., Bodor, E.
Journal of Colloid and Int. Science, 24, 451 (1967)

24. Dollimore, D., Heal, G. R.
Journal of Colloid and Int. Science, 33, 508 (1970)

25. Roberts, B. F.
Journal of Colloid and Int. Science, 23, 266 (1967)

26. Cordero, L. E.
Carbones activados elaborados a partir de hueso de dátil.
Tesis, Universidad Autónoma de Zacatecas, 1979.

27. Cohan, L. H.
J. Am. Chem. Soc. 60, 433 (1938)

28. Bailey, A, Cadenhead, D.A., Davies, D.H., Everett,
D.H., Miles, A.J.
Trans. Faraday Soc. 67, 231 (1971)