

Carbonization, activation and adsorbent properties of a Venezuelan coal

María M. Pérez y Clara I. Guerrero

*Departamento de Procesos y Sistemas y Laboratorio B, Universidad Simón Bolívar
Edo. Miranda, Venezuela*

Abstract

The activation process of a Venezuelan coal from West Basin, Fila Maestra Sector, Anzoátegui State, Venezuela, was carried out. Also the adsorbent properties of the five best activated coals were investigated. The material was crushed and characterized, followed by carbonization and activation.

The studied variables were carbonization time (between 0 and 120 min); carbonization temperature (between 300 and 900°C); activation time (between 0 and 10 h), activation temperature

(600 and 900°C); activating agent (water steam and carbon dioxide). The particle size between 1 and 4 mm was utilized, because these sizes are commonly used in industrial processes.

The best conditions for carbonization were $t=60$ min and $T=600^\circ\text{C}$ and for activation $t=2$ h and $T=900^\circ\text{C}$, using water steam as the activating agent.

The products were characterized according to their adsorbent properties and the results obtained indicate that they could be employed in water treatment and possibly for oil treatment.

Key words: Coal, carbonization, physical activation, pore diameter.

Carbonización, activación y propiedades adsorbentes de un carbón mineral venezolano

Resumen

Se estudió el proceso para la activación de un carbón mineral, procedente de la Cuenca Oriental, Sector Fila Maestra del Edo. Anzoátegui, Venezuela. Se evaluaron las propiedades adsorbentes de los cinco mejores carbones activados obtenidos. Para ello se trituro y caracterizó el material de partida, posteriormente se realizaron las experiencias de carbonización y por último, las activaciones del mismo.

Las variables objeto de estudio fueron: tiempo de carbonización (entre 0 y 120 min); temperatura de carbonización (entre 300 y 900°C); tiempo de activación (entre 0 y 10 h); temperatura de activación (600 y 900°C); agente activante (vapor de agua y dióxido de carbono). Se utilizó el tamaño de partícula comprendido entre 1 y 4 mm, por ser el más empleado en los procesos industriales.

Las condiciones más apropiadas para la carbonización fueron: $t=60$ min y $T=600^\circ\text{C}$ y para la activación: $t=2$ h, $T=900^\circ\text{C}$, agente activante: vapor de agua.

Se caracterizaron los productos en cuanto a sus propiedades adsorbentes y los resultados obtenidos indican que los mismos pueden ser utilizados en el tratamiento de aguas y posiblemente para el tratamiento de aceites.

Palabras clave: Carbón mineral, carbonización, activación física, diámetro de poro.

Introducción

Carbón activado es el término usado para definir un conjunto de productos muy porosos, hechos de materiales crudos carbonosos, con una superficie interior de gran tamaño (entre 400 y 2000 m²/g aproximadamente) y un volumen de poro de más de 30 cm³/100g.

El carbón activado es un producto conocido desde principios de siglo, por sus propiedades adsorbentes, las cuales tienen innumerables usos en la industria farmacéutica, petroquímica, de alimentos, petrolera y para protección ambiental [1].

En un principio la mayoría de los carbones activados utilizados para estas aplicaciones se elaboraron a partir de carbón vegetal, maderas, conchas de coco y otros elementos de origen vegetal. Más recientemente se ha ensayado con éxito su obtención a partir de carbón mineral.

El carbón es una roca sedimentaria combustible que contiene más del 50% en peso y más del 70% en volumen de material carbonoso, formada por la compactación o endurecimiento de restos de plantas alterados de modo similar a los depósitos de turba. Las diferencias en las clases de materiales vegetales (tipo), en el grado de avance de la diagénesis y el metamorfismo (rango), y el rango de impurezas (grado), dan lugar a la formación de yacimientos con variables características en cuanto a tipo, rango y grado se refieren.

Aun cuando el proceso de activación ha sido ampliamente estudiado a nivel mundial, en Venezuela son escasos los estudios realizados utilizando carbones venezolanos, los cuales presentan características particulares (carbones poco evolucionados, con alto contenido de cenizas y de materia volátil) [2,3].

El objetivo del presente trabajo es la elaboración de carbón activado a partir de un carbón mineral venezolano y la evaluación de sus propiedades adsorbentes más representativas, con la finalidad de proponer una utilización específica y así darle otro uso a las grandes reservas de carbón con las que cuenta el país [4].

Para lograr este objetivo se estudiaron las siguientes variables: tiempo del tratamiento de carbonización, temperatura de carbonización (T.C.), tiempo del tratamiento de activación, tem-

peratura de activación (T.A.) y agente activante (a.a.) [5-9].

Sección Experimental

Materia prima

El carbón mineral utilizado proviene de la Cuenca Oriental, Sector Fila Maestra, Edo. Anzoátegui, Venezuela. Se le asignó el código C0 para su identificación.

Carbonización

El proceso de carbonización se efectuó en un horno eléctrico marca Carbolite, de 7 Kg de capacidad.

Se utilizaron alimentaciones (7 Kg) de carbón previamente secado en estufa a 40°C y con granulometría de 1 a 4 mm.

La temperatura inicial del horno al momento de introducir el carbón, fue de 100°C. Una vez cargada la muestra se fijó la temperatura final (300, 450, 600, 750 y 900°C). Cuando el centro de la carga alcanza la temperatura deseada, comienza a contarse el tiempo del ensayo (0 a 120 min). Al término de este tiempo la muestra se descargó inmediatamente. Para las temperaturas más elevadas (750 y 900°C) fue necesario rociar la muestra con agua para evitar pérdidas por combustión.

Activación

Para los ensayos de activación se utilizó un horno vertical de 200 g de capacidad, la muestra se introdujo en una malla de acero inoxidable. Para la generación del vapor se utilizó una planta marca Hot Shot.

Una vez alcanzadas las condiciones de temperatura (600 y 900°C) y presión del activante (presión del vapor de agua 40 psi o flujo de CO₂ 60 ml/min), se introduce la muestra en el reactor y simultáneamente se comienza a contar el tiempo de activación (2,4,6,8 y 10 h); luego del cual la muestra se evacúa inmediatamente y se deja enfriar para posteriores análisis.

Los productos activados fueron identificados como C1, C2, C3, C4 y C5, en orden creciente de la Temperatura de Carbonización.

Los análisis se efectuaron siguiendo las siguientes normas y/o métodos: Humedad (COVENIN 1866-81); Cenizas y Materia volátil (COVENIN 1646-80); Azufre (COVENIN 1647-80); Carbono e Hidrógeno (AFNOR M03-038 y M07-025); Poder calorífico (COVENIN 1865-81); pH (ASTM D.3838-80); densidad real (COVENIN 1669-80); densidad aparente (Pícnómetro); Área superficial, diámetro promedio de poros y volumen de poros (Adsorción de N₂); Porosidad (ISO-1014, 1975); N° Iodo, N° Azul de Metileno y N° Fenol (AWWA B6.04-74); Pérdidas (método gravimétrico).

Resultados y Discusión

Carbonizaciones

1. Tiempo de carbonización

La Figura 1 muestra los resultados obtenidos durante la estimación del tiempo más adecuado para el tratamiento de carbonización. Se

puede observar que el desprendimiento de materia volátil procede en forma muy rápida durante los primeros 30 min, para las dos temperaturas ensayadas. Transcurrido este tiempo las variaciones en el contenido de la misma se hacen menos notorias. Se decidió tomar 60 min como el tiempo necesario para lograr la estabilización en el contenido de la materia volátil. Este tiempo es el transcurrido una vez que el centro de la carga llega a la temperatura deseada.

2. Temperatura de carbonización

La Tabla 1 muestra los análisis realizados a los productos carbonizados a diferentes temperaturas.

Se observa una disminución progresiva en el contenido de materia volátil de los mismos (entre 33,2 % y 95,6 %) y un aumento progresivo en el contenido de cenizas de los mismos (entre 36,2 % y 67,2 %) (Tabla 1 y Figura 2). Durante la carbonización del material se desprenden volátiles, producto de las reacciones de craqueo, de aroma-

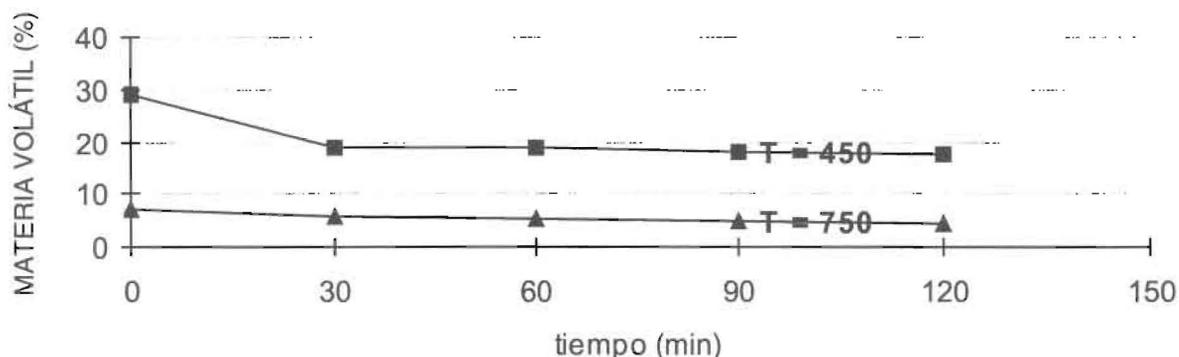


Figura 1. Evaluación del Tiempo de Carbonización.

Tabla 1

Análisis de la materia prima y de los productos carbonizados. t. permanencia: 1 h

Análisis	Temperaturas de Carbonización (°C)					
	C0	300	450	600	750	900
Humedad (%)	6,3	4,0	4,0	5,3	6,4	4,4
Cenizas (%) b.s.	5,8	7,9	8,5	8,9	9,4	9,7
Materia Volátil (%) b.s.	45,2	30,2	22,7	10,7	5,5	2,0
No. Iodo (mg/g)	286	288	289	284	277	275
Area Sup (m ² /g)	2,1	2,7	3,1	2,5	3,2	2,9
d _p poros (Å)	649,8	48,4	42,9	54,4	64,2	60,8
Volumen poros (cc/g)	0,0345	0,00323	0,00337	0,00339	0,00510	0,00449

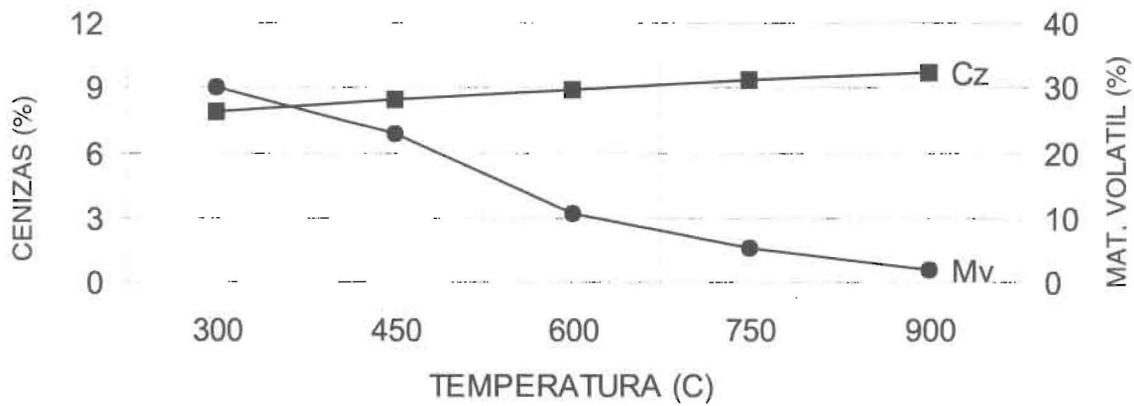


Figura 2. Variación de las Cenizas y la Materia Volátil con la Temperatura de Carbonización.

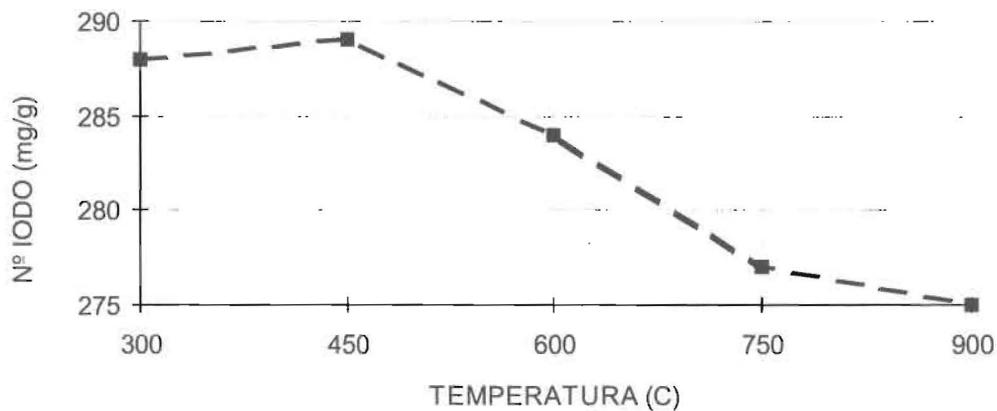


Figura 3. Variación del Número de Iodo con la Temperatura de Carbonización.

tización y de condensación [10]. Hasta los 200°C ocurre básicamente una deshidratación y desorción de gases del carbón; aumentos posteriores en la temperatura provocan la rotura de enlaces carbono-carbono, dando como producto compuestos de peso molecular inferior a los de partida, y cuyas temperaturas de ebullición son menores que las temperaturas de trabajo, por lo tanto son volatilizados. Al mismo tiempo ocurren las reacciones que involucran la formación de nuevos enlaces carbono-carbono, ya sea por ciclización o por aromatización, originando un sólido más condensado y se produce desprendimiento de hidrógeno y compuestos gaseosos [10]. A medida que se incrementa la temperatura de carbonización, estas reacciones se producirán en mayor extensión, lo que provoca una disminución en el contenido de materia volátil residual en el semicoque que resulta del proceso.

La parte inorgánica del material (las cenizas), al no tomar parte en las reacciones antes descritas, se va concentrando en el producto sólido.

Se puede observar hasta 600°C, que a pesar de que la materia volátil se redujo entre un 33 y un 95 %, la adsorción de Iodo es prácticamente igual a la obtenida para el carbón sin tratamiento. Para las temperaturas de carbonización de 750 y 900°C, se observa una ligera disminución en los valores del Número de Iodo (Figura 3). Las posibles explicaciones a estos hechos son las siguientes:

La liberación de materia volátil, va ocasionando la formación de poros [11], pero como la masa de carbón es grande (7 Kg) y la materia volátil tiene que abrirse camino entre ella, es bastante probable que muchos de esos poros queden taponados y como consecuencia no se observe un aumento en la adsorción de Iodo, siendo este

efecto más notable a bajas temperaturas, por condensación de productos volátiles dentro de los poros del material. Paralelamente, a partir de 500°C puede depositarse carbón pirolítico, producto de las reacciones de craqueo de la materia volátil, que a su vez obstruye los poros.

Para las temperaturas de carbonización de 750 y 900°C parece estar ocurriendo otro fenómeno, ya que se observa una disminución progresiva en la adsorción de Iodo, aún por debajo del carbón sin tratamiento. A estas temperaturas se forman microporos provocados por la salida de moléculas muy pequeñas (H_2). Puede ocurrir que al enfriarse el producto carbonizado, estos poros se contraigan y se hagan inaccesibles a temperatura ambiente, tal como lo exponen Loison y col. [11]. Otra transformación posible a altas temperaturas es un rearrreglo de los átomos de carbono [12]. La salida del hidrógeno provoca un acercamiento de los planos grafiticos y por ende se forma una estructura más ordenada y menos porosa. Como esta transformación depende de la temperatura de carbonización [13], explicaría la tendencia a la disminución del Número de Iodo con el aumento de la temperatura de carbonización de 750 a 900°C.

En la Tabla 1 se observa que el valor del área superficial de los productos carbonizados no aumentó, en relación con la del carbón sin tratamiento; sin embargo se produjo una importante modificación en la distribución y tamaño de los poros de los mismos.

En cuanto al diámetro promedio de poro se observa una notable disminución en su valor, lo cual es favorable para la fase de activación (los microporos y los mesoporos son los que más aportan al valor del área superficial), los mejores valores corresponden a las temperaturas de carbonización de 300, 450 y 600°C, los valores para 750 y 900°C son más elevados y esto explicaría la disminución en la adsorción de Iodo, la cual está asociada a los microporos.

Los volúmenes de poros de los materiales carbonizados son sensiblemente menores que los del carbón sin tratamiento por lo que se puede inferir que aún cuando existen poros de menor diámetro, estos se encuentran en menor proporción que en el carbón mineral. Es necesario aclarar que la fase de carbonización prepara la superficie del carbón para su posterior activación (en el

caso bajo estudio, por agentes físicos) y si se logra la formación de micro y mesoporos durante esta etapa, es factible el ataque del agente activante para la formación de un mayor número de microporos.

Activaciones

1. Tiempo de activación

Las Figuras 4 a 6 y la Tabla 2, muestran los resultados de las experiencias realizadas para la determinación del tiempo más adecuado para la activación de los productos carbonizados. Como propiedades de control se tomaron el porcentaje de materia volátil y el Número de Iodo, observando el tiempo necesario para lograr estabilización en alguna de ellas.

La Figura 4 muestra los resultados obtenidos de las activaciones a 600°C, del material carbonizado a 300°C, usando vapor de agua como agente activante. Puede observarse que hasta 10 horas sólo existe una ligera tendencia a la estabilización en el contenido de materia volátil, pero no en la adsorción de Iodo. Esto se puede deber a su mayor contenido de volátiles, ya que durante la carbonización el material sufrió transformaciones menos severas que a otras temperaturas, observándose principalmente el desprendimiento de agua. Por lo anteriormente expuesto, se tomó 10 horas como tiempo de activación, para los ensayos realizados con el material carbonizado a 300°C.

Se aprecia en la Figura 5, y a partir de 6 horas de tratamiento con vapor de agua, una tendencia a la estabilización en el contenido de materia volátil; mientras que la adsorción de Iodo se mantiene más o menos constante a lo largo del tratamiento. Por estas razones se tomó 6 horas como tiempo adecuado para realizar las activaciones a 600°C, del material carbonizado a 450°C.

Paralelamente se realizaron otros ensayos a 600°C, con el material carbonizado a 450°C, usando CO_2 como agente activante. Se verificó que el tiempo de activación es semejante, ya que se observa para ambos parámetros, una tendencia a la estabilización a las 6 horas de tratamiento (Figura 6).

De las activaciones a 900°C, del material carbonizado a 450°C, usando vapor de agua

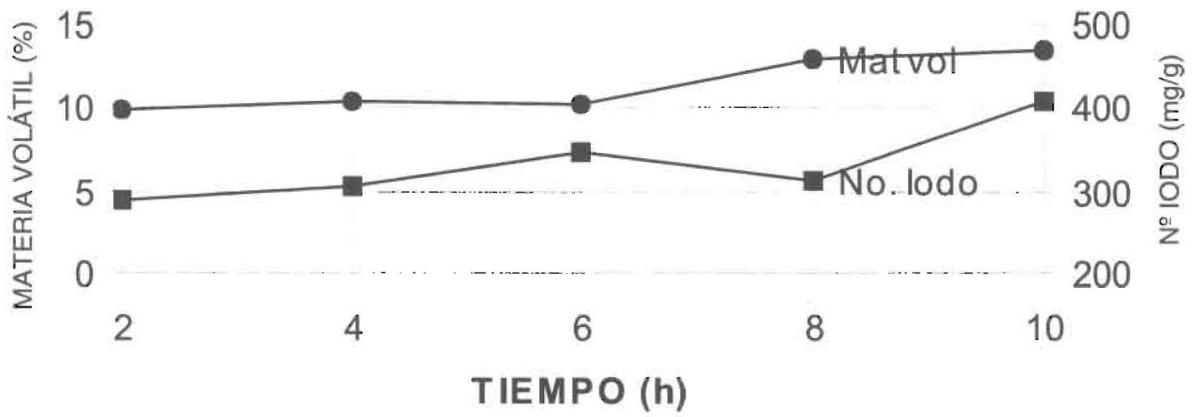


Figura 4. Influencia del Tiempo de Activación sobre la Materia Volátil y el Nº de Iodo.
T.C.= 300°C. T.A.= 600°C, a.a.: vapor de agua.

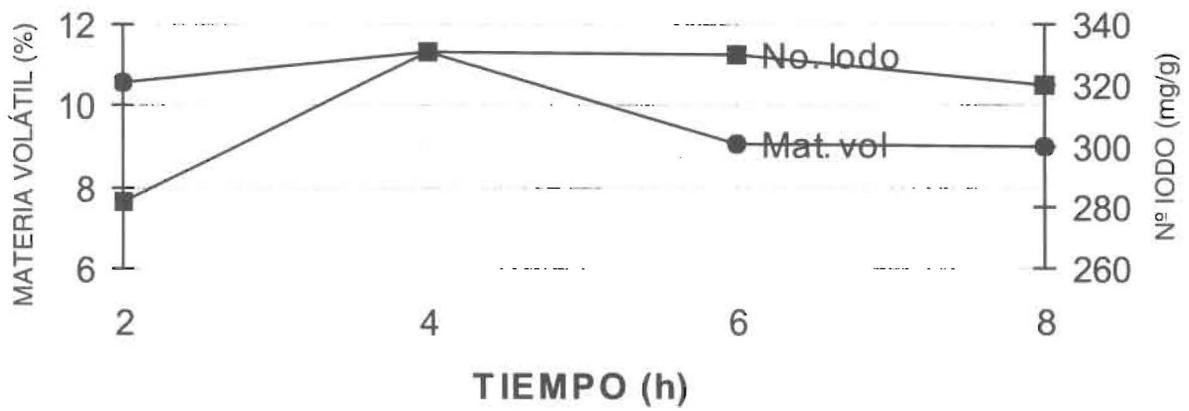


Figura 5. Influencia del Tiempo de Activación sobre la Materia Volátil y el Nº de Iodo.
T.C.= 450°C. T.A.= 600°C, a.a.: vapor de agua.

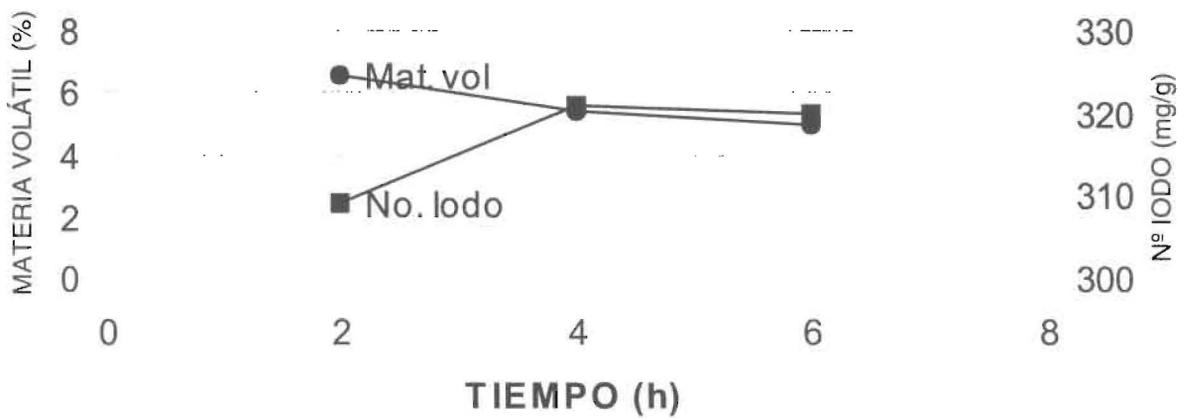


Figura 6. Influencia del Tiempo de Activación sobre la Materia Volátil y el Nº de Iodo.
T.C.= 450°C. T.A.= 600°C, a.a.: CO₂.

Tabla 2
Análisis de los carbones activados para la determinación del tiempo de activación
T.C.: 450°C, T.A.: 900°C, a.a.: vapor de agua

Análisis	Tiempo de Activación	
	2 h	4 h
Nº Iodo (mg/g)	746	738
Materia Volátil (%) b.s.	6,5	6,6

Tabla 3
Tiempos de activación seleccionados. a.: CO₂ y vapor de agua

Tratamiento de las Muestras		Tiempo (h)
T.C. (°C)	T.A. (°C)	
300	600 y 900	10
450 a 900	600	6
450 a 900	900	2

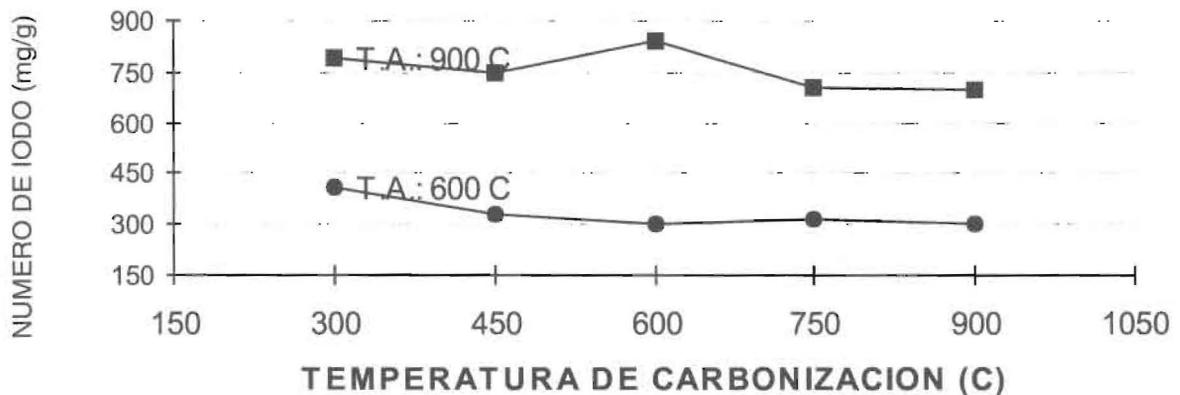


Figura 7. Efecto de las Temperaturas de Carbonización y de Activación sobre el Nº de Iodo.
a.a.: vapor de agua.

como agente activante (Tabla 2), se puede apreciar que tanto la materia volátil como el Número de Iodo tienden a estabilizarse a partir de 2 horas de tratamiento. Esto se debe a que las reacciones involucradas en el proceso necesitan calor para su desarrollo [10], (son endotérmicas) y ocurren preferencialmente a temperaturas entre 800 y 900°C.



La Tabla 3 resume los tiempos empleados para las diferentes experiencias de activación realizadas.

2. Activaciones con vapor de agua

En lo referente al Número de Iodo se aprecia en la Figura 7 que para la temperatura de activación de 600°C, no se produjo un aumento apreciable en la adsorción de Iodo, al compararlo con el valor para el carbón sin ningún tratamiento, siendo los valores más elevados los obtenidos para los productos carbonizados a 300 y 450°C, los cuales adsorbieron 407 y 330 mg/g de carbón, respectivamente. En general, la adsorción de Iodo tiende a disminuir al aumentar la temperatura de carbonización. Para la temperatura de activación de 900°C, se observa un aumento significativo en el valor del Número de Iodo, en com-

paración con los obtenidos a 600°C y con el del carbón sin tratamiento; los valores más elevados fueron para los productos carbonizados a 300, 450 y 600°C, con valores de adsorción de Iodo de 790, 746 y 845 mg/g de carbón respectivamente, lo cual representa un aumento de 176, 161 y 195%, en comparación con la materia prima. Dicha mejora se debe a que las reacciones de gasificación se ven favorecidas a temperaturas de aproximadamente 900°C (por ser endotérmicas) y a que durante la activación continúa el desprendimiento de compuestos volátiles de bajo peso molecular (CH_4 y H_2 principalmente), iniciado durante la etapa de carbonización. Nuevamente se observa la tendencia de menor adsorción de Iodo a mayor temperatura de carbonización.

Por todo lo anteriormente expuesto se puede inferir que la etapa de carbonización es fundamental en el desarrollo de la porosidad, tal como lo afirman algunos autores [12,13], durante la misma se desarrolla la estructura porosa que permite el acceso de los agentes activantes para el posterior desarrollo de la microporosidad y esta última es la que contribuye de manera determinante en el valor del área superficial y por ende en las propiedades adsorbentes del material. Los

tres materiales que presentaron los mayores valores para la adsorción de Iodo fueron aquellos carbonizados a 300, 450 y 600°C y son los mismos que exhiben los valores más favorables, una vez activados.

En la Tabla 4 se presentan los análisis de área superficial, diámetro promedio de poros y volumen de poros, realizado a los carbones activados con vapor de agua a 900°C. Se pueden apreciar los cambios drásticos que sufrieron los productos, durante la etapa de activación. En primer lugar se observa un incremento significativo en los valores de área superficial, conservando la tendencia obtenida durante la carbonización (los mejores valores corresponden a las temperaturas de carbonización de 300, 450 y 600°C). En segundo lugar se observa una disminución en los valores de diámetro promedio de poros, y en tercer lugar se observa un incremento importante en los volúmenes de poros (más notorio hasta los 600°C); todo esto es favorable para la obtención de un carbón activado de calidad óptima.

En la Figura 8 se presentan los porcentajes de pérdidas o grado de gasificación, obtenidos durante las experiencias de activación. A 600°C se puede observar que las pérdidas de material son menores, a medida que aumenta la tempera-

Tabla 4
Análisis superficial de los carbones activados. T.A.: 900°C; a.a.: vapor de agua

Análisis	Temperaturas de Carbonización (°C)				
	300	450	600	750	900
Area Sup (m^2/g)	526,5	407,0	547,1	319,4	200,6
d_p poros (Å)	20,5	25,2	23,1	21,1	21,1
Volumen de poros (cc/g)	0,2702	0,2564	0,3172	0,1683	0,1056

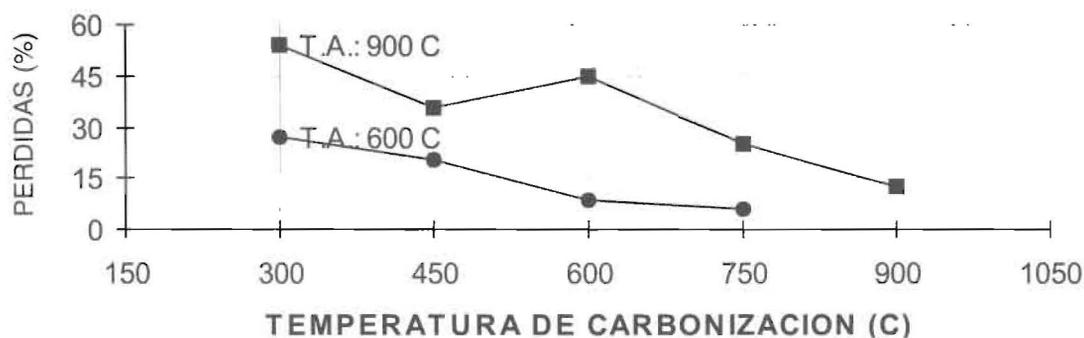


Figura 8. Efecto de las Temperaturas de Carbonización y de Activación sobre las pérdidas. a.a.: vapor de agua.

tura de carbonización; debido a que si el material fue sometido a temperaturas elevadas durante la carbonización, las transformaciones ocurren principalmente durante esta etapa (desprendimiento de compuestos volátiles, reacciones de condensación, reacciones de craqueo y otras), en consecuencia durante la activación el mismo sólo va a sufrir las pérdidas asociadas a las reacciones de gasificación. A 900°C los porcentajes de pérdidas son mayores que los obtenidos en las activaciones a la temperatura menor, por estar favorecidas las reacciones de gasificación y se sigue observando que a mayor temperatura de carbonización menor es la proporción de pérdidas.

Se puede apreciar una relación entre el porcentaje de pérdidas y el Número de Iodo, en general las muestras que exhiben los mayores porcentajes de pérdidas son las mismas que presentan los mayores valores para la adsorción de Iodo (Figuras 7 y 8); también se puede observar que a medida que las pérdidas son menores, menor es el Número de Iodo, para la mayoría de las muestras. La explicación a este hecho es que a medida que las reacciones de gasificación proceden en mayor extensión, se produce una mayor activación del material y gracias a ello, es capaz de adsorber mayor cantidad de Iodo en solución.

3. Activaciones con CO₂

La adsorción de Iodo, para las activaciones a 600°C, es muy similar a la encontrada para las activaciones con agua a la misma temperatura (Figura 9). Nuevamente se observa que la temperatura de activación menor no logra mejorar, en forma significativa, las propiedades adsorbentes del producto, en comparación con la materia prima. Los valores más elevados corresponden a los productos carbonizados a 300 y 450°C. Para la temperatura de activación de 900°C, los valores de adsorción de Iodo se duplican, en comparación con los encontrados a 600°C, pero son entre 15 y 27% menores que los determinados para las activaciones con vapor de agua a 900°C (posiblemente la proporción carbón/agente activante para el caso del CO₂ no fue la más efectiva; sin embargo esta variable no constituyó objeto de estudio en el presente trabajo). Se observa que a medida que la temperatura de carbonización es mayor, la adsorción de Iodo disminuye.

La Tabla 5 muestra los análisis de área superficial, diámetro promedio de poros y volumen de poro, realizados a los carbones activados con CO₂ a 900°C.

Se puede observar que los valores obtenidos para el área superficial son muy inferiores

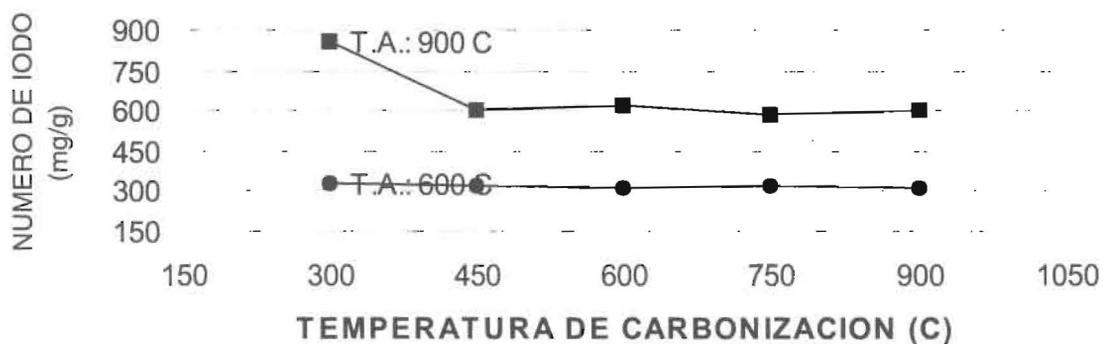


Figura 9. Efecto de las Temperaturas de Carbonización y de Activación sobre el N° de Iodo. a.a.: CO₂

Tabla 5
Análisis superficial de los carbones activados. T.A.: 900°C; a.a.: CO₂

Análisis	Temperaturas de Carbonización (°C)		
	300	450	600
Area Sup (m ² /g)	367.1	69,2	61,4
d _p poros (Å)	18,9	27,6	30,4
Volumen poros (cc/g)	0,1731	0,0478	0,0467

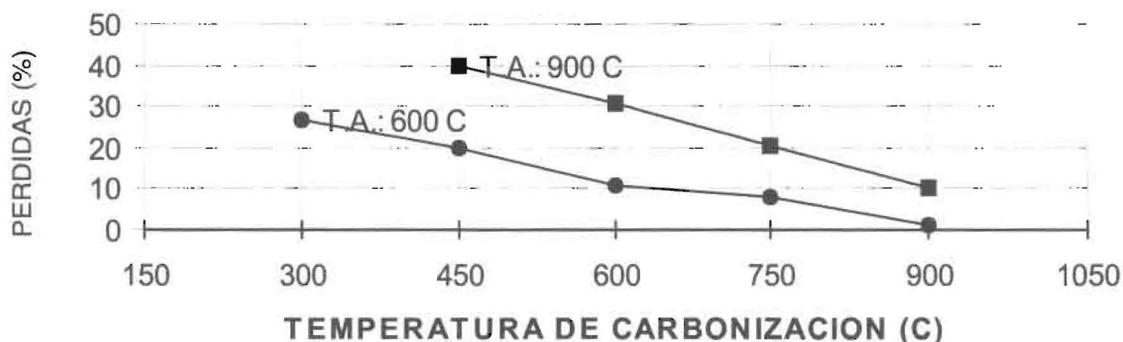


Figura 10. Efecto de las Temperaturas de Carbonización y de Activación sobre las pérdidas. a.a.: CO₂

respecto a los obtenidos durante las activaciones con vapor de agua, al igual que los volúmenes de poro. El valor de diámetro de poro correspondiente a la temperatura de carbonización de 300°C es el menor de todos los reportados y esto explicaría el valor más elevado encontrado para la adsorción de Iodo.

La Figura 10 muestra los porcentajes de pérdidas para los productos activados con CO₂, se puede apreciar que las tendencias son similares a las observadas para los productos activados con vapor de agua: a mayor temperatura de carbonización el porcentaje de pérdidas disminuye, para las dos temperaturas de activación. También se cumple que las pérdidas son mayores para la temperatura de activación mayor.

Evaluación de las propiedades adsorbentes de los carbones activados seleccionados

La Tabla 6 muestra la caracterización realizada a la materia prima y a los cinco materiales activados (C0 y C1 a C5).

Cenizas, Azufre, Carbono e Hidrógeno

El valor inicial de las cenizas se triplica en los carbones activados. Esto es consecuencia directa de su concentración en los mismos, por la pérdida de compuestos volátiles y por la acción oxidante del agente activante.

En la literatura se reportan carbones activados comerciales, preparados a partir de carbones minerales, los cuales contienen entre 6 y 16% de cenizas; dichos carbones se emplean en el tratamiento de aguas residuales [14]. Otros carbo-

nes activados comerciales, obtenidos a partir de lignitos y utilizados comercialmente en los Estados Unidos, presentan contenidos de cenizas entre 25 y 30% [9].

El contenido de azufre se reduce a la mitad, aproximadamente, en todos los carbones activados. Este elemento se desprende en parte durante la carbonización (en forma de sulfuro de hidrógeno y otros gases azufrados) y durante la activación. Su disminución en el carbón activado es beneficiosa, por los problemas de contaminación que podría acarrear su presencia, para determinados usos.

La relación atómica C/H aumenta en el carbón activado, como es de esperar, debido principalmente a las reacciones de condensación y aromatización, las cuales provocan el desprendimiento de hidrógeno y la formación de un residuo más rico en carbono.

pH

Los valores de pH oscilan entre 6,6 y 7,0, estos difieren apreciablemente del pH del carbón sin tratamiento y evidencian cambios profundos en los grupos funcionales del carbón, con el tratamiento.

El efecto del pH en la adsorción de colorantes se debe principalmente a las variaciones que éste puede provocar en la solubilidad y en la disociación de los mismos [9]. El pH del adsorbente puede afectar el pH del líquido donde se va a producir la adsorción y es por esta razón que son preferidos aquellos carbones que no ocasionan cambios bruscos en esta propiedad (carbones activados aproximadamente neutros). Esto sin embargo, es cierto de manera general, ya que para algunas aplicaciones específicas puede ser nece-

Tabla 6
Caracterización del carbón mineral y de los productos activados. b.s.: base seca

Análisis	C0	C1	C2	C3	C4	C5
Humedad (%)	6,3	10,1	9,4	9,7	9,2	9,1
Materia. Volátil (%) b.s.	45,2	5,3	6,5	6,6	6,1	2,5
Cenizas (%) b.s.	5,8	17	18	16,6	13,5	14,3
Azufre (%) b.s.	2,0	1,06	1,1	1,09	1,17	1,22
Carbono (%) b.s.	68	76	73,2	73,7	76,3	77,5
Hidrógeno (%) b.s.	4,7	1,6	1,7	1,9	1,8	1,9
pH	2,5	7,0	6,7	6,8	7,0	6,6
Densidad real (g/ml)	1,22	1,92	1,92	1,85	1,59	1,67
Densidad aparente (g/ml)	0,79	0,65	0,73	0,66	0,69	0,74
Porosidad (%)	43	66	62	64	57	56
Area Sup (m ² /g)	2,1	526,5	407,0	547,1	319,4	200,6
Diámetro prom. poros (A ^o)	649,8	20,5	25,2	23,1	21,1	21,1
Vol. poros (cc/g)	0,0345	0,2702	0,2564	0,3172	0,1683	0,1056
Nº Iodo (mg/g)	286	790	738	845	703	700
Pérdidas (%)	—	54,2	35,9	44,8	24,8	12,2
Nº Azul Metileno (mg/g)	—	57	47	72	35	0
Nº Fenol (%)	—	33,2	30,6	32,0	22,9	16,5

sario que el carbón activado cambie el pH del producto sobre el cual actúa; por ejemplo, el carbón utilizado en el tratamiento de algunos aceites industriales, tiene como una de sus funciones, clarificar el aceite y bajar el pH. Según la literatura, carbones activados obtenidos a partir de lignitos exhiben valores de pH entre 5,6 y 5,7 (Norma ASTM D 3838-80). Uno de los últimos pasos durante la preparación de carbón activado a partir de antracita, es ajustar el pH entre 6 y 8 [9].

Densidad real

Como puede apreciarse en la Tabla 6, la densidad real aumenta con la activación, si se compara con la del carbón mineral sin tratamiento; esto es ocasionado por la mayor condensación de las moléculas que componen el material activado [15].

Estudios realizados con diferentes tipos de materia prima, tales como coco, madera y lignito, confirman los resultados obtenidos en el presente estudio: la densidad real aumenta con la activación en todos los casos. En particular para el

lignito sin tratamiento, la densidad real era de 1,43 y luego de la activación este valor asciende a 2,15 [9].

Se puede observar también una disminución de este parámetro, con el aumento de la temperatura de carbonización; y en concordancia con otras propiedades, los valores inferiores corresponden a las temperaturas de carbonización de 750 y 900°C, pero siempre son superiores a la del material sin activar.

Densidad aparente

Al comparar los valores de densidad aparente de los carbones seleccionados, con el de la materia prima sin tratamiento se observa una ligera disminución en dicha propiedad (Tabla 6).

La densidad aparente disminuye con el tratamiento de activación en todos los casos y depende del grado de activación que alcance el producto; por ejemplo, para un lignito sin tratamiento la densidad aparente reportada fue de 1,09 y para el lignito sobreactivado llega hasta 0,31 [9].

Porosidad

Los valores de porosidad, como es lógico, se incrementaron con el tratamiento de activación. Este aumento da un indicio de que efectivamente se produjo un desarrollo de la misma en los carbones activados, aun cuando no proporciona mayor información acerca de los tamaños de poros. Se puede esperar también un aumento en las propiedades adsorbentes del producto, con respecto a la materia prima [9,14,15]. Se observa una ligera tendencia a disminuir el porcentaje de porosidad al aumentar la temperatura de carbonización (excepto para 600°C); nuevamente los valores menos favorables corresponden a las temperaturas de carbonización de 750 y 900°C.

Área superficial

Estos valores también son ilustrativos del desarrollo de la porosidad en los carbones activados. Se observa que el aumento del valor de este parámetro, en comparación con el carbón sin tratamiento, es considerable, los mejores valores corresponden a las temperaturas de activación de 300, 450 y 600°C.

Mantell [9], reporta áreas superficiales entre 500 y 800 m²/g, para diferentes tipos de lignitos activados comerciales. Martin [14], trabajó con diversos tipos de carbones activados y demostró que los productos con las mayores áreas superficiales, eran los más aptos para la adsorción de moléculas pequeñas; por otra parte, aquellos con áreas superficiales menores resultaron ser los más idóneos en la adsorción de moléculas grandes (colorantes). Su conclusión es que el valor del área superficial no es indicativo de las propiedades adsorbentes del carbón activado, sino más bien es la distribución de poros la que proporciona una mayor información al respecto.

Diámetro promedio de poros

Se observa hasta 600°C, que el diámetro promedio de los poros es menor que el reportado para el carbón sin tratamiento, acercándose más al de los llamados microporos y el valor del área superficial es mayor (Tabla 6), confirmando el hecho de que los microporos son los que más aportan al área superficial. Para las temperaturas de 750 y 900°C puede ocurrir que poros formados durante la carbonización se contraigan al enfriarse el material y se hagan inaccesibles a tem-

peratura ambiente, tal como lo exponen Loison y col. [11].

Volumen total de poros

Para todas las temperaturas de carbonización, se puede apreciar un aumento significativo en el volumen de poros, en comparación con el de la materia prima. Los mejores valores son los que corresponden también a los valores más elevados de área superficial; es decir 300, 450 y 600°C. Se observa que los valores de volumen de poros correspondientes a las temperaturas de 750 y 900°C son los menores, lo cual explicaría el hecho de que a pesar de que son las temperaturas donde se encontraron los diámetros de poros más cercanos a los microporos, son también los mismos cuyas áreas superficiales son menores. Otra transformación posible a altas temperaturas es un rearrreglo de los átomos de carbono [12]. La salida del hidrógeno provoca un acercamiento de los planos grafiticos y por ende se forma una estructura más ordenada y menos porosa.

Número de Iodo

Los resultados de porosidad indican que hubo un desarrollo de la misma, en comparación con la materia prima y los valores obtenidos para el área superficial confirman estos hechos. Según Carruba y colab [5], los valores de Iodo se relacionan de manera aproximada con el área superficial. En los resultados obtenidos se observa que la adsorción de Iodo es casi el doble que los valores del área superficial y que siguen aproximadamente las mismas tendencias; es decir, aquellas temperaturas de carbonización que exhibieron los valores más elevados para el área superficial, son las mismas que presentan los valores más elevados para la adsorción de Iodo. Por todo lo expuesto se puede suponer que la porosidad desarrollada por los carbones activados presenta una proporción elevada de mesoporos y microporos, los cuales son responsables de la adsorción de Iodo [16, 17].

Porcentaje de pérdidas

Los resultados obtenidos para las activaciones de los productos carbonizados a 300 y 600°C están por el orden del 50%, que corresponde al valor encontrado como óptimo para carbones minerales, según lo reportan algunos autores [6,14].

El porcentaje de gasificación da evidencia del grado de avance de las reacciones de activación, ya que ambos factores están directamente relacionados. Aparentemente también existe una relación entre el porcentaje de pérdidas y los valores de área superficial, porque las dos propiedades presentan las mismas tendencias; excepto para la temperatura de carbonización de 300°C, sin embargo es necesario aclarar que el tiempo de activación para esta muestra fue de 10 h, en comparación con el de las demás temperaturas de carbonización, el cual fue de 2 h.

Número de Azul de Metileno

El azul de metileno es una molécula de tipo básica, de tamaño considerable. Su adsorción da indicios del contenido de macroporos del carbón activado [18]. Se puede suponer un ligero predominio de los grupos de tipo ácido, en la superficie del carbón (basado en los valores obtenidos para el pH); según Graham [19], cuando el azul de metileno se ioniza en medio acuoso, queda cargado positivamente, cualquier interacción con grupos acídicos negativos en la superficie del carbón es de carácter atractivo y la cantidad de pigmento adsorbido en la primera monocapa puede considerarse como una función de la disponibilidad superficial o de la distribución de tamaños de poros únicamente, en ausencia de otros factores. En la Tabla 6 se puede apreciar que los valores obtenidos para la adsorción de azul de metileno siguen la misma tendencia que la observada para el área superficial específica; así mismo, los valores más elevados para la porosidad están asociados con los mayores valores de adsorción de azul de metileno, todo lo cual parece reafirmar lo expuesto por el autor. Paralelamente se observa que a medida que la temperatura de carbonización es mayor, menor es la adsorción de azul de metileno (excepto para 600°C), lo cual concuerda con resultados discutidos con anterioridad.

Número de Fenol

El fenol es una molécula de mediano tamaño, la cual exhibe un comportamiento ácido; aún cuando su adsorción no está favorecida por el pH de los productos, la mayor accesibilidad de sus moléculas pareciera estar condicionada por su tamaño. Graham [19], trabajó con dos moléculas de iguales dimensiones, pero de cargas contrarias (azul de metileno y amarillo de metilo) y con

diferentes tipos de carbones activados de tipo ácido (entre ellos un lignito), él demostró que el porcentaje de superficie accesible es menor en el caso del amarillo de metilo, debido a su carga negativa. Se puede observar nuevamente que los valores más adecuados para la adsorción de fenol están asociados con las temperaturas menores de carbonización y los porcentajes menores corresponden a las temperaturas de carbonización de 750 y 900°C.

Conclusiones

La materia prima estudiada es apropiada para la preparación de un carbón activado con posibilidades de ser utilizado en procesos industriales, tales como tratamiento de aguas y de aceites, ya que sus propiedades son semejantes a las de los carbones comerciales (en cuanto a los valores de área superficial, % cenizas, % humedad, porosidad, Número de Fenol).

Las condiciones experimentales más favorables, resultaron ser:

- Tiempo de Carbonización: 60 min. Temperatura de Carbonización: 600°C
- Tiempo de Activación: 2 h. Temperatura de Activación: 900°C.

El agente activante más efectivo, bajo las condiciones experimentales utilizadas, fue el vapor de agua, el cual permitió la obtención de los valores más elevados para el área superficial.

La evaluación de las propiedades adsorbentes determinaron que el mejor producto es el carbonizado a 600°C, seguido por los materiales carbonizados a 300 y 450°C. Los de menor calidad son los productos carbonizados a 750°C y especialmente a 900°C, indicando que se producen reacciones de grafitización, las cuales conllevan a la formación de un material más ordenado y menos poroso.

El diámetro promedio de poros, por sí solo, no es suficiente para concluir acerca de la estructura porosa del material (en cuanto a cantidad y tipo de poro que presenta el mismo), se necesita conocer el área superficial y el volumen total de poros.

La adsorción de Azul de Metileno se ve impedida, aparentemente por el tamaño de los poros, aún cuando el pH ligeramente ácido, de los

carbones activados, favorece su adsorción. La adsorción de Fenol, por el contrario, se encuentra favorecida a pesar de las fuerzas repulsivas existentes entre esta molécula y la superficie de los productos.

Se observó una relación entre el grado de gasificación y la adsorción de Iodo, y entre este último y el área superficial de los productos.

Los resultados presentados, evidencian la necesidad y la conveniencia de ahondar en estudios de esta naturaleza, para obtener productos de calidad superior y también evaluar la factibilidad económica, pensando en un desarrollo de material activado a mediano plazo.

Referencias Bibliográficas

1. Ciacara, C. "Factibilidad técnica de la sustitución de importaciones de Carbón Activado utilizado en Venezuela". Miniproyecto, Coordinación de Ing. Química, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela. 1998.
2. Riátiga, C. "Carbón Activado a partir de un Carbón Bituminoso de medio volátil". Tesis de Maestría, Coordinación de Ing. Química, Universidad Simón Bolívar. Caracas, Venezuela. 1997.
3. Pérez, M.; Delgado, L. y Abreu, E. "Estudio de tres Cuencas Carboníferas de Venezuela". Anales del II Congreso Latinoamericano de Geoquímica Orgánica. Caracas, Venezuela. Noviembre, 1990.
4. Ministerio de Energía y Minas. Anuario Estadístico Minero, 25^o Aniversario. Caracas, Venezuela. 1990.
5. Carruba, R.; Urbanic, D.; Wagner, N. and Zanitsch, R. "Perspectives of Activated Carbon. Past, present and future". Bulletin of Calgon Corporation. Pittsburgh. U.S.A. P.A. 15230. 1978.
6. Muñoz, M.; Illán, M.; Martín, J.; Linares, A. y Salinas, C. Energy & Fuels. Vol 6. pp 9 - 15. 1992.
7. Austin, G. "Carbón Activado". Manual de Procesos Químicos en la Industria. Vol 1. 1^a Edición, México, pp 153-175. 1990.
8. Goitia, E. "Obtención de Carbón Activado a partir de Coque Retardado". Miniproyecto, Coordinación de Ing. Química, Universidad Simón Bolívar. Caracas. Venezuela. 1995.
9. Mantell, C. "Carbon and Grafite Handbook". Interscience Publishers, New York, U.S.A. 1968.
10. Lowry, H. "Chemistry of Coal Utilization". Vol I. John Wiley & Sons, Inc. New York, U.S.A. 1945.
11. Loison, R.; Foch, A. y Boyer, A. "Le Coke". Centre d'Etudes et Recherches de Charbonnages de France. Paris, Francia. Traducido al Español. 1986.
12. Yanai, H.; Takahashi, H; and Iskiyama, K. J. of Chem. Eng. of Japan. Vol 6, No. 55. pp 443 - 446. 1973.
13. Muaki, H.; Kobayashi, F. and Higashi, I. Nippon Kagaku Zasshi. Vol 92. pag 1086. 1971. Chem. Abstract 76: 117788y.
14. Martín, R. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. Vol 19. pp. 435-441. 1980.
15. Caturla, F.; Molina-Sabio, M. y Rodríguez-Reinoso. Carbon. Vol 29. No. 6, pp 99 - 1007. 1991.
16. Scaffidi, A. "Obtención de Carbones Activados Químicamente a partir de Desechos Agrícolas". Trabajo de Grado, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. 1995.
17. Da. Silva, B. "Obtención de Carbón Activado a partir de Tusa de Maíz por Activación Física en una Etapa con Vapor de Agua y Dióxido de Carbono". Trabajo de Grado, Facultad de Ciencias, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. 1990.
18. Nandy, S. and Walker, P. Fuel. Vol 50. pag 345. 1971.
19. Graham, D. J. Phys. Chem. Vol 59. pp. 896-900. 1955.

Recibido el 22 de Septiembre de 1997

En forma revisada el 19 de Marzo de 1999