

Obtención, caracterización y ensayo de telas de carbón activas

Carlos Fernando Estévez Mujica

Ingeniero Químico. Estudiante Ingeniería Industrial. Universidad de los Andes

Juan Carlos Moreno-Pirajan

Profesor Titular. Director Departamento Química. Universidad de los Andes

Edgar Mauricio Vargas S.

Instructor. Departamento de Ingeniería Química. Universidad de los Andes

PALABRAS CLAVE

Telas de Carbón Activas, Adsorción, Pesticidas.

KEY WORDS

Activated Carbon cloth, Adsorption, Activation, Pesticides.

RESUMEN Las telas de carbón activas (TCA) han mostrado ser uno de los materiales adsorbentes más atractivos, debido a sus excelentes tasas de adsorción, altas áreas específicas y pocos problemas operacionales al compararse con otros materiales adsorbentes como el carbón activado granular. Sin embargo el alto costo de producción de las TCA se ha convertido en su principal desventaja. Bajo esta consideración este proyecto estudia la producción de TCA a partir de textiles de algodón (materia prima económica) usando un proceso de activación termo-química, bajo la variación de dos parámetros experimentales en la activación: el tiempo de humectación en solución de Ácido Fosfórico, y la concentración de la misma. Las TCA se caracterizaron mediante el análisis de isotermas de adsorción de N₂ a 77K, difracción de rayos X y espectroscopia infrarroja. Finalmente el estudio evaluó la eficiencia de adsorción de las TCA cuando son usadas en corrientes acuosas con agro-pesticidas en un sistema empacado.

ABSTRACT Activated carbon cloth (ACC) has shown to be one of the most attractive adsorbent materials, due to his excellent adsorption rates, high specific area and lower operational problems when it is compared with other conventional materials, like granular activated carbon. However, ACC production shows elevated costs becoming its principal disadvantage. Under this consideration, this research studies the production of ACC from cotton textiles (an economical raw material) using a combined chemical-thermo activation process, under a variation of two experimental parameters in the chemical activation stage: Humidify time in Phosphoric Acid Solution and Solution Concentration. The characterization of the ACC produced, is obtained by the analysis of the isotherms of adsorption of N₂ at 77K, X-ray diffraction and Infrared spectroscopy results. Finally the research evaluates ACC adsorption efficiency when it is used in agro-pesticides on a packed bed system.

INTRODUCCIÓN

Las TCA son materiales que poseen elevadas porosidades (microporosidad principalmente), que les dan áreas superficiales muy grandes (950-1550 m²/g), ideales para ser usadas en procesos de adsorción en fase líquida o gaseosa; capacidad que se acrecienta ya que las TCA presentan bajas caídas de presión, tienen el doble de la capacidad adsorptiva del carbón activado granular a una tasa de adsorción superior, mayor eficiencia de filtrado y menores problemas por adsorción de humedad. Surgieron en 1966 algunos estudios con TCA a partir de telas de viscosa y TCA a partir de acetato[1,2].

Estas características especiales han sido aprovechadas en una gran cantidad de aplicaciones en la vida moderna, desplazando a otros materiales adsorbentes tradicionales e incluso entrando en nuevos campos de la ciencia gracias a las nuevas investigaciones. Dentro de estas aplicaciones se encuentra el uso de TCA en la medicina, para la protección de heridas por medio de vendas semipermeables que no permiten la entrada de microorganismos, que aíslan térmicamente la herida y adsorben los malos olores. El uso de TCA en la operación de sistemas de aire acondicionado, en la creación de equipos de protección personal (trajes, mascarás y filtros que no permiten el contacto de agentes tóxicos o radiactivos con las personas al encapsular los compuestos), su uso como sistemas de soporte de catalizadores como el platino[3], un uso extenso en combinación con otras operaciones en el tratamiento de aguas contaminadas para remover colorantes [4], tricloroetileno[4], fenoles, cianuros, butano, sulfuro de hidrógeno, haluros orgánicos [3] y muchos otros compuestos, así como su uso en la remoción de VOCs (benceno, acetona, diclorometano, n-hexano, acrilonitrilo, etc. [5,6]) y otros compuestos como mercaptanos, óxidos de nitrógeno, dióxidos de azufre de corrientes gaseosas. Finalmente es importante resaltar su aplicación en el almacenamiento

de gases, donde se destacan las investigaciones en el almacenamiento de metano [3].

El único inconveniente en la producción de estos materiales son sus altos costos frente al carbón activado convencional, debido en gran parte al precio de los precursores utilizados en su producción. Surge así la necesidad de buscar precursores más económicos y fáciles de adquirir [3].

Ubicados en este panorama, este trabajo busca resumir el estudio sobre la producción de TCA a partir de textiles de algodón desarrollado en la Universidad de los Andes, y evaluar su acción en el tratamiento de aguas contaminadas con pesticidas usados en el sector agrario (específicamente se evalúa la adsorción de abamectina compuesto activo de VERTIMEC 018 EC®, producto Syngenta®, un pesticida usado ampliamente en la sabana de Bogotá para el control de ácaros en los cultivos de flores). Compuestos altamente problemáticos debido a su alta toxicidad para el hombre y para el ambiente en general.

1. OBTENCIÓN TCA

1.1 PROTOCOLO DE OBTENCIÓN TCA

El proceso de obtención de telas de carbón activas usado en el estudio modifica textiles de algodón mediante un protocolo basado en el procedimiento descrito por Rodríguez-Reinoso¹, integrado por dos etapas: Activación Química y Activación Física.

En la etapa de Activación Química el material es impregnado con una solución de ácido fosfórico (H₃PO₄) cuya concentración varía entre tres niveles 10%,15% y 20% p/p, durante tres niveles de intervalos de 5,15 ó 30 min., de acuerdo a los valores a estudiar. Posteriormente se realiza un secado durante un periodo de 90 min. a una temperatura de 90°C, con el cual se finaliza la primera etapa, cuyo objetivo es evitar la formación de alquitranes durante la fase de activación física. (Compuestos como el cloruro

¹ Rodríguez-Reinoso. F, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, Consulta personal.

de zinc o cloruro de aluminio se usan algunas veces como sustitutos del ácido fosfórico [7]).

En la etapa de Activación física (térmica), las muestras obtenidas en el proceso anterior se introducen en navesillas dentro de un reactor tubular fabricado en cuarzo, el cual está contenido dentro de un horno eléctrico horizontal, que posee un sistema de programación y un control de temperatura junto con un sistema de suministro de N_2 y vapor de agua ilustrado en la figura 1.

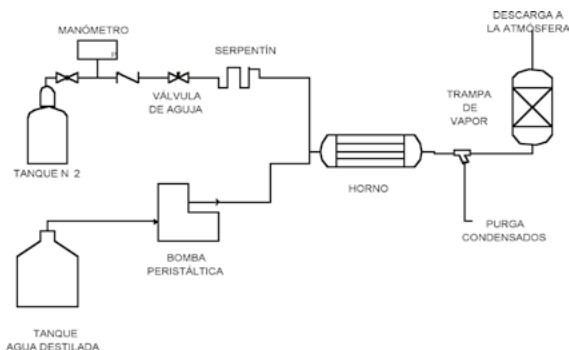


Figura 1. Diagrama del montaje experimental para activación telas con vapor de agua.

Una vez la muestra se encuentra dentro del reactor se crea una atmósfera inerte dentro de éste, mediante el suministro de Nitrógeno gaseoso a una presión y flujo controlado (200 ml/min, 10 psig), con el cual se garantiza que el fuerte aumento de temperatura al que se expone a la muestra no provoque la ignición de la misma. El control de temperatura se ajusta para que el reactor siga una rampa de calentamiento hasta 800°C (temperatura de activación), con una velocidad de calentamiento de 3°C/min.

Cuando el sistema logra estabilizarse en esta temperatura se activa el flujo de agua destilada hacia el reactor (2.8 ml/min) a través de un tubo de diámetro ¼ pulgada manera que el agua líquida se vaporiza completamente dentro del horno y provoca la gasificación controlada del material, es decir la remoción selectiva de átomos de carbono de la muestra [3].

Una vez se completa el tiempo de activación se suspende el flujo de agua al reactor y el calentamiento, manteniendo el flujo de N_2 hasta que el reactor alcanza una temperatura de 100°C aproximadamente.

El material usado en el estudio es tela de mezclilla 100% algodón de la empresa Canatiba® (ref. 600/0771), que posee una densidad de superficie de 10.5 oz./Yd² y un espesor promedio de 0.704 mm.

1.2 EVALUACIÓN RENDIMIENTO DEL PROCESO

Adicional al análisis de las telas frente a las variables de respuesta: Área Específica y Capacidad de Adsorción del pesticida. Es importante considerar la evaluación de la rendimiento del proceso por medio del cálculo de los porcentajes de quemado (relación entre el peso del precursor y el producto final que cuantifica la pérdida de peso de la muestra, al someterse al proceso de activación) y porcentajes de pérdida de área proyectada (encogimiento de la materia prima al someterse al proceso), de todas las muestras obtenidas. Ya que estos fenómenos afectan fuertemente el costo final de las TCA y se pueden usar como parámetros de comparación de las TCA obtenidas a partir de textiles de algodón frente a TCA obtenidas a partir de otros precursores.

2. DETERMINACIÓN PROPIEDADES FÍSICAS

2.1. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE N_2 A 77K

Para el estudio de la textura porosa de las TCA obtenidas, se sometieron las muestras a un proceso de desgasificación a 300K durante un lapso mayor a los 180 min., y se crearon isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77K, usando el equipo Autosorb 3B de la empresa Quantachrome®. Los resultados de las isotermas se analizaron con el método BET para determinar el área superficial específica, con el método de Dubinin-Radushkevich para calcular el volumen de los microporos así como el área de los mismos y con la teoría de densidad funcional (DFT), para determinar la distribución del tamaño de los poros y el diámetro de poro promedio.

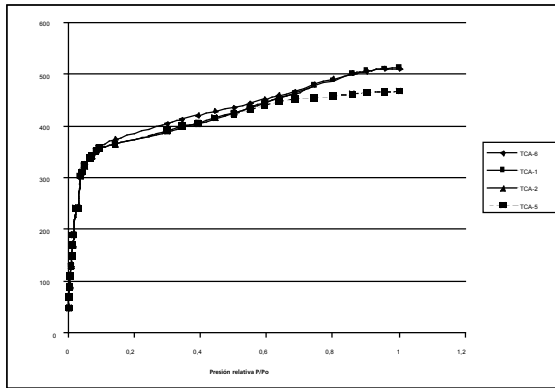


Figura 2: Isotermas de adsorción de N₂ a 77K de TCA obtenidas.

En la figura 2 se observa la superposición de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, de algunas muestras de TCA seleccionadas que presentan bastante homogeneidad entre ellas. Las isotermas obtenidas son del tipo I o Langmuir, que son características de los carbones activados, en las cuales ocurre el llenado de los microporos.

La figura 3 muestra la curva de adsorción de N₂ a 77K completa para una muestra, en ésta se encuentran la curvas de adsorción y desorción, presentando un ciclo de histéresis. De acuerdo a las características de la curva, se le puede clasificar en el tipo H4, lo cual indica que la porosidad tiene forma de hendidura y que está es muy estrecha, presentando principalmente microporosidad y algo de mesoporosidad.

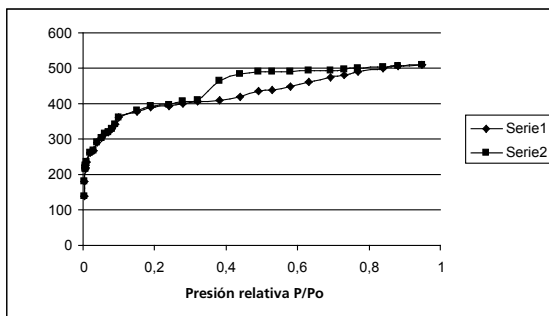


Figura 3: Isoterma de adsorción-desorción TCA 6.

La distribución del tamaño de los poros de las TCA analizadas muestra que éstas son esencialmente

supermicroporosas, es decir que la mayor parte del volumen de poro está contenido en los poros de diámetros entre 0.8nm y 2nm. Las muestras tienen porcentajes menores de mesoporosidad (Poros de diámetro 2-5 nm) y microporosidad (Poros de diámetro menor a 0.8nm). Específicamente se observan dos tipos de distribución: La de las muestras 1,2 y 3 y la de las muestras 5 y 6. El segundo tipo de distribución revela un desplazamiento de poro predominante hacia diámetros menores dentro de la supermicroporosidad, así como un porcentaje aún menor del volumen de poro en la mesoporosidad y la microporosidad. Esto indica que mediante el aumento del tiempo de humectación de las muestras en la solución ácida de H₃PO₄, se aumenta la cantidad de microporosidad producida, debido a una mayor acción del material activante y a la disminución en el taponamiento de poros por la inhibición de la formación de alquitranes.

Sin embargo un aumento excesivo en las cargas de ácido fosfórico puede producir un ensanchamiento superior de los poros, que produciría un detrimento en el área superficial.

En general la activación con vapor de agua produce una porosidad de mayor tamaño, frente a la activación con dióxido de carbono, lo cual es deseable para la adsorción de abamectina desde una solución acuosa, debido al tamaño de esta molécula y a que el aumento en el tamaño de la porosidad disminuye los problemas por adsorción de humedad.

PROPIEDAD	TCA 1	TCA 2	TCA 5	TCA 6
Área Superficial BET (m ² /g)	1140	1188	1149	1201
Área micropor DR (m ² /g)	1381	1365	1388	1484
Volumen de microporo DR (cm ³ /g)	0.4906	0.485	0.4932	0.5202
Diámetro de poro promedio DA (Å)	16.8	17.6	16.8	16.8
Ancho microporo DR (Å)	50.31	52.9	51.6	51.19

Tabla 1: Propiedades de la textura TCA obtenidas.

Como se puede ver en la tabla 1, las áreas superficiales obtenidas tienen valores muy elevados y el diámetro de los poros se encuentra dentro de los valores característicos para este tipo de materiales.

Posteriormente las muestras son pulverizadas y se analizaron con el uso de difracción de rayos X, en ángulos entre 2 y 70° con el equipo Miniflex, marca Rigaku®, esta técnica confirmó los datos obtenidos por las isoterma de adsorción y mostró una alta organización en las moléculas que conforman las TCA.

2.2 ANÁLISIS RESULTADOS ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Se utilizó la técnica de Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para estudiar cada una de las muestras obtenidas e identificar la estructura molecular y los grupos funcionales presentes en las TCA, mediante el uso del espectrofotómetro NEXUS 470 de la marca NICOLET®.

Los espectros de todas las muestras de TCA obtenidas mostraron picos similares que se analizan a continuación. El primero es un pico entre 3440-3446 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de tensión de enlaces O-H en compuestos con múltiples enlaces puente de hidrógeno [3], o a cadenas de carbonos con enlaces simples con grupos OH en sus extremos.

El segundo pico que se observa está entre 2920-2933 cm^{-1} con una intensidad menor al del primer pico descrito, una banda característica de vibraciones de tensión asimétrica C-H de grupos metileno o de tensión por este mismo tipo de enlace en alcanos.

El tercer pico analizado se encuentra entre 1000-1100 cm^{-1} , y es el de mayor intensidad, e indica la presencia de enlaces C-O-H de alcoholes primarios y de enlaces C-O-C [8].

El cuarto pico analizado se encuentra entre 1559-1551 cm^{-1} y corresponde a vibraciones de anillos aromáticos de cadenas de carbonos.

Estos cuatro primeros picos son reflejo de la conformación

molecular de la celulosa, que como se había enunciado anteriormente es el principal componente de las fibras de algodón, y demuestran que las TCA obtenidas contienen una estructura similar.

De esta manera el primer pico muestra la presencia de los grupos hidroxilo característicos de las moléculas de glucosa (monómero de la celulosa), que se confirma con la banda del tercer pico, en donde los hidroxilos ecuatoriales están unidos fuertemente por enlaces de hidrógeno, los cuales hacen que se formen haces de cadenas poliméricas o fibrillas [9]. Igualmente el segundo pico muestra los numerosos enlaces entre carbono e hidrógeno presentes en la celulosa, y el tercer pico nos muestra la vibración de los enlaces glucosídicos entre las moléculas de glucosa y de la conformación misma de los anillos piranosos. El cuarto pico es quizás el más importante porque nos ilustra parte de la modificación molecular que produce el proceso de activación sobre las moléculas de celulosa, y se trata de la formación de anillos aromáticos que aumentan la porosidad de las telas producto de reacciones de deshidratación de alcoholes, que induce el ácido fosfórico en altas temperaturas.

El quinto pico aparece en algunas de las muestras (TCA 1, TCA 15 sln 20p/p 15 min, TCA16 igual a TCA 15) cercano los 670 cm^{-1} y se presenta debido a la vibración del ión fosfato, mostrando la presencia de residuos de ácido fosfórico dentro de las TCA producidas [8].

El sexto pico aparece en algunas muestras y se encuentra en números de onda cercanos a los 2350 cm^{-1} , como producto de grupos PH que vibran en números de onda entre 2440-2275 cm^{-1} y confirman la presencia de trazas de ácido fosfórico o sus derivados dentro de las TCA obtenidas.

El último pico se observa cercano a los 1640 cm^{-1} corresponde a la vibración de moléculas de agua, que hidratan el KBr durante la formación del disco analítico y por lo tanto no constituyen una fuente de información sobre la estructura molecular de las TCA.

3. ANÁLISIS DE LA ACTIVACIÓN

En la primera etapa (impregnación), el ácido fosfórico llega a las partículas de la muestra y produce reacciones de hidrólisis, que originan una pérdida leve de materia de la muestra, en forma de material volátil, procedimiento que debilita la estructura de la materia e incrementa su flexibilidad [10]. Sin embargo en general se observa un aumento total en el peso de las muestras, después de que éstas se han sometido al proceso de impregnación y secado.

En la pirólisis, el ácido fosfórico modifica el proceso de pirólisis de la celulosa (principal componente de las fibras de algodón) que se relaciona con dos tipos de reacciones diferentes: la deshidratación y la depolimerización. La depolimerización transforma la celulosa en moléculas de L-glucosan (polímeros cortos de glucosa o residuos de ésta), compuesto que finalmente se transforma en alquitrán y en otros compuestos volátiles de carbón ocasionando una pérdida de materia en la tela. Por el contrario la deshidratación evita la formación de materiales volátiles y alquitranes al inhibir la formación de L-glucosan, fenómeno que finalmente se refleja en una menor pérdida de materia de la tela, es decir en un aumento en el rendimiento del proceso. La modificación que inserta el ácido fosfórico en la pirólisis de la celulosa, consiste en favorecer la reacción de deshidratación

frente a la depolimerización (reacción predominante en la pirólisis cuando no existe impregnación) [11-13].

Se observa por tanto que el vapor de agua actúa como un segundo agente activante, y remueve selectivamente átomos de las cadenas de celulosa que componen las fibras de algodón, produciendo un aumento en la porosidad de las muestras.

4. ANÁLISIS ADSORCIÓN PESTICIDA

Una vez se obtuvieron las TCA estas se introdujeron en el sistema de adsorción detallado en la figura 2, en el cual se instalan dos capas de TCA superpuestas, que tienen una forma circular (diámetro 3 cm) y están soportadas por una rejilla metálica, dentro de un cilindro de diámetro 4.4 cm, expuestas a un flujo de cm^3/min de una solución 9 ppm del pesticida abamectina en agua (la cual es la concentración de uso sugerida por el fabricante, para la fumigación de cultivos de flores), a una presión de 3 bar y a temperatura ambiente. El sistema se operó en un ciclo cerrado, es decir con un reflujo del 100%, para determinar el cambio de concentración del pesticida dentro del tanque de alimentación por medio de alícuotas tomadas en los tiempos 1,3,5,10,15,30,45 min de operación del sistema, analizadas por espectroscopia ultravioleta.

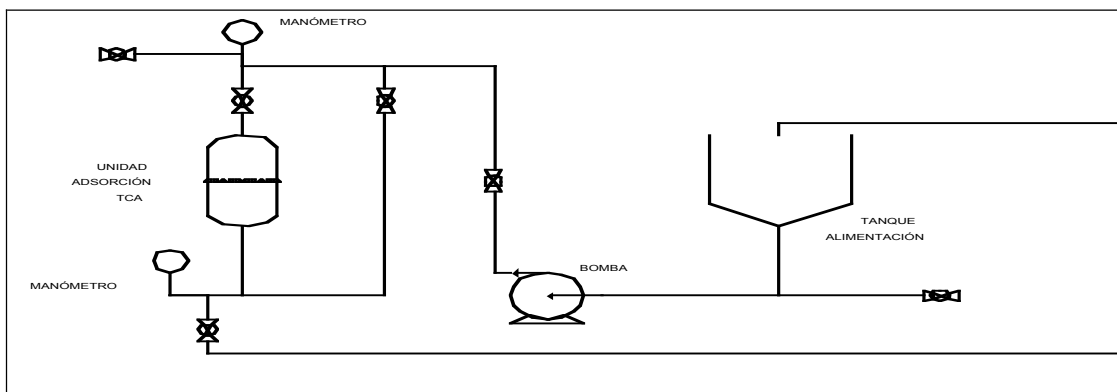


Figura 4 Diagrama montaje experimental para adsorción de pesticidas con el uso de TCA.

Se crearon curvas de adsorción del pesticida desde solución acuosa, obtenidas por medio de la determinación de abamectina en las alícuotas tomadas por medio de la técnica de análisis ultravioleta que confirmaron la adsorción efectiva del compuesto en las muestras de TCA.

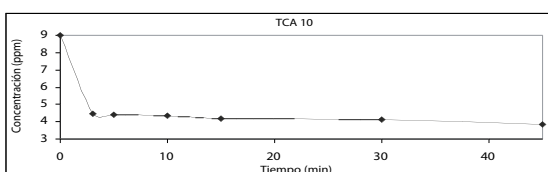


Figura 5: Curva de adsorción pesticida en TCA 10 sln 15 p/p, 15 min.

Las curvas muestran una disminución importante en la concentración del pesticida en la solución, con un cambio de concentración alrededor de los 5 ppm, con una caída de presión muy baja cercana a los 0.5 bar. El desempeño es bastante similar, para todas las muestras, éstas logran “limpiar” la torre en la cual está contenido el lecho con las TCA alrededor del minuto 20 y el sistema total en un tiempo cercano a los 30 minutos, lo cual se evidencia con la eliminación de la espuma presente en el tanque de alimentación. Sin embargo la muestra que logró disminuir en una cantidad mayor la concentración de la solución fue la TCA 10 seguida por la TCA 11, las cuales tienen como parámetro en común la concentración de la solución de ácido fosfórico usada durante el proceso de impregnación (15%), esta característica indica que la concentración y tiempo de humectación en que se produjo la muestra 10, es o está cercano al punto óptimo de la distribución del tamaño de la porosidad y del área superficial disponible para la adsorción de abamectina.

5. CONCLUSIONES

- Se logró producir telas de carbón activadas a partir de textiles de algodón, lo cual confirma que el protocolo de activación físico-química usado es efectivo.

- El porcentaje de quemado promedio de las muestras en el proceso de activación es del 84%, con una reducción promedio en el área proyectada del 45%.

- Las TCA obtenidas producen isoterma de adsorción tipo I o Langmuir con ciclos de histéresis tipo H4 que se ajustan a los métodos de Dubinin-Raduskevich y al método BET.

- Las TCA producidas poseen áreas superficiales (BET) excelentes cercanas a los 1200 m²/g, y son esencialmente supermicroporosas, con poros en forma de hendidura.

- Existe un detrimento fuerte de la resistencia a la tensión de las telas activadas frente a la materia prima, producto del debilitamiento en las fibras de algodón por el aumento en la porosidad y la aromatización de las cadenas de celulosa.

- Las TCA resultaron efectivas para la adsorción de abamectina desde una solución acuosa, logrando caídas en la concentración de la solución del pesticida superiores a 5ppm.

Se obtuvieron bajas caídas de presión (0.5 bar) en los lechos de TCA usados para la adsorción de pesticidas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] E.G. Doying
US Patent 3,256,206.
Union Carbide Corp. 1966.
- [2] E.M. Peters
US Patent 3,235,323.
Minnesota Mining & Manufacturing. 1966.
- [3] J. Alcaniz, D. Cazorla, A. Linares
Fibras de carbón: Preparación y aplicaciones (1ra Ed.). Alicante, España: Universidad de Alicante, 1998, pp. 118-132.

- [4] H. Pignon, C. Brasquet, P. Le Cloirec
“Coupling ultrafiltration and adsorption onto activated carbon cloth: application to the treatment of highly coloured wastewaters”
[Versión Electrónica]. *Water Science and Technology*, Vol. 42, No. 5-6, pp. 355-362, 2000.
- [5]. M.P. Cal, M.J. Rood, S.M. Larson,
“Removal of VOCs from humidified gas streams using activated carbon cloth”
[Versión Electrónica]. *Gas. Sep. Purif.*, Vol. 10, No 2, pp. 117-121. 1996.
- [6] H. Chen-Chia, L. Yann, L. Fang,
“Dynamic Adsorption of organic solvent vapors onto a packed bed of activated carbon cloth”
[Versión Electrónica]. *Separation science and technology*, Vol. 34, No 4, pp. 555-570. 1999.
- [7] J.M. Martín
Adsorción Física de gases y vapores por carbones (1ra Ed.). Alicante, España: Universidad de Alicante, 1990, pp. 18-32.
- [8] S.E. Wiberley, N.B. Colthup, L.H. Daly
Introduction to infrared and Raman Spectroscopy (3ra Ed.).
San Diego, EE.UU: Academic Press, (1990), pp. 387-394.
- [9] M. Suzuki
“Activated carbon fiber: Fundamentals and applications”
[Versión Electrónica]. *Carbon*, Vol. 32, No. 4, pp. 577-586. (1994).
- [10] F. Rodríguez-Reinoso, H. Marsh, E.A. Heintz
Introduction to Carbon Technologies (1ra Ed.).
Alicante, España: Universidad de Alicante. (1997).
- [11] A. Huidobro, A.C. Pastor, F. Rodríguez-Reinoso
“Preparation of activated carbon cloths from viscous rayon. Part IV Chemical activation”
[Versión Electrónica]. *Carbon*, Vol. 39, pp. 389-398. 1999.
- [12] C.F. Estévez, Obtención,
Caracterización y Ensayo Telas de Carbón Activas, producidas a partir de textiles de algodón, para la adsorción de pesticidas.
Bogotá, Colombia: Universidad de los Andes, 2005.
- [13] H.R. Horton, A. Moran, R. Ochs, J.D. Rawn, K.G. Scrimgeour,
Bioquímica
(1ra Ed). Méjico D.F., Méjico: Prentice Hall, 1995.