

ESTUDIO DEL DESARROLLO DE LA POROSIDAD EN EL PROCESO DE PREPARACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A DISTINTAS TEMPERATURAS DE CARBONIZACIÓN

Jorge Pablo de Celis^{1,2*}, Mario Antonio Arlia², Agustina Beraldi¹, Juan Carlos Apesteguy³, Pablo Bonelli⁴.

¹Laboratorio de Investigación y Desarrollo en Ingeniería Química (LIDIQ), Departamento de Ingeniería Química, Facultad Regional Avellaneda, UTN. Ramón Franco 5050 (1874). Villa Domínico, Avellaneda. Buenos Aires. Argentina. ²UDB Química, Facultad Regional Avellaneda, UTN. Ramón Franco 5050 (1874). Villa Domínico, Avellaneda. Buenos Aires. Argentina. ³Laboratorio de Físicoquímica de Materiales Cerámicos Electrónicos (LAFMACEL), Facultad de Ingeniería. UBA. Paseo Colón 850 (C1063EHA) Buenos Aires. Argentina. ⁴Programa de Investigación y Desarrollo de Fuentes Alternativas de Materias Primas y Energía (PINMATE) - Departamento de Industrias, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. UBA. Pabellón de Industrias. Intendente Güiraldes 2620. Ciudad Universitaria (C1428BGA) Buenos Aires. Argentina.

**Autor a quien se debe dirigir la correspondencia
jdecelis@fra.utn.edu.ar*

RESUMEN

La adsorción con carbón activado (CA) constituye una tecnología con un gran desarrollo para el tratamiento terciario de aguas contaminadas en gran escala. Actualmente, se ha suscitado un elevado interés en el desarrollo de carbones activados con alta capacidad de remoción de contaminantes, a partir de nuevos precursores económicos, renovables y de segura disponibilidad. En este contexto, el estudio de los métodos de preparación de CA crece en relevancia, especialmente, los vinculados al desarrollo de la matriz porosa.

En el presente trabajo, se estudian muestras desde el precursor hasta el CA obtenido a partir de cáscara de maní. El método de preparación empleado es la activación química. El agente activante utilizado es el ácido ortofosfórico y se trabaja en atmósfera autogenerada. Se desarrollan muestras a distintas temperaturas de carbonización y se evalúan sus propiedades texturales y morfológicas de las muestras carbonosas obtenidas. Los resultados obtenidos muestran que la estructura porosa comienza a desarrollarse en forma significativa a partir de 350°C, exhibiendo una estructura con característica predominantemente microporosa. Luego, para las muestras llevadas a cabo a temperaturas de carbonización superiores se puede apreciar el desarrollo de mesoporos, probablemente a costa de una disminución progresiva de la microporosidad.

Palabras Clave: Carbón activado, Porosidad, Características texturales.

INTRODUCCIÓN

Los carbones activados son materiales complejos cuyo estudio no está restringido a una única disciplina. Se ocupan de su estudio ciencias como la geología, la cristalografía, la química,

la física teórica, la tecnología de control del medio ambiente e inclusive áreas de la economía y el marketing (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006). La importancia de los carbones activados reside en que son materiales de una alta porosidad cuya estructura de tipo pseudo-grafítica está formada por pequeñas láminas poliaromáticas apiladas en forma irregular. La naturaleza inherente del precursor o materia prima, como así también el procedimiento y las condiciones empleadas en la síntesis de carbones activados, influyen significativamente sobre las propiedades fisicoquímicas del producto resultante (Patrick, 1995). Estos sólidos son adsorbentes por excelencia y se utilizan con este fin en procesos en fases líquida y gaseosa. Las características texturales y la química de la superficie de los carbones activados determinan su performance como adsorbentes (Toles et al., 2000).

Objetivos

En el presente trabajo, se estudia la transformación de la biomasa en carbones activados (CAs), mediante el proceso de activación química con ácido ortofosfórico en atmósfera autogenerada y diferentes temperaturas de carbonización. La finalidad es la de observar y analizar los cambios producidos en las propiedades texturales y en las características morfológicas de las muestras ensayadas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de las muestras de Carbón Activado

Para la preparación de carbón activado se utilizó como precursor, cáscara de maní acondicionado de tal forma de alcanzar diámetros de partículas menores a 0,5 mm. Se aplicó el proceso de activación química impregnando el precursor con solución de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) al 50% m/m, de modo de obtener una relación en masa ácido/precursor de 2. El precursor impregnado fue pre-tratado en estufa a 110 °C durante 2 horas. Luego, se somete el material pre-tratado a un proceso de carbonización mediante una rampa de calentamiento en una mufla, hasta alcanzar una temperatura final determinada. Esta temperatura se mantuvo durante un lapso de tiempo, operando en condiciones de atmósfera autogenerada. Posteriormente, se procedió al lavado y secado del producto. Se prepararon seis muestras en instancias diferenciadas del proceso. La primera designada como P-110°C, es el precursor impregnado pre-tratado a 110°C. La segunda denominada C150°C, es el precursor impregnado pre-tratado y luego sometido al proceso de carbonización a 150°C durante 5 minutos. Las tres muestras que siguen C300°C, C350°C y C400°C, se prepararon en forma similar a la anterior pero el proceso de carbonización se llevó a cabo a las temperaturas de 300°C, 350°C y 400°C respectivamente, durante 5 minutos. Por último, la sexta muestra, C450°C, que se obtuvo a una temperatura de carbonización de 450°C.

Caracterización de las muestras de Carbón Activado

Las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante la determinación de las isothermas de adsorción de N_2 a -196°C, empleando un sortómetro Micromeritics ASAP 2020 y se aplicó el procedimiento convencional de BET a fin de evaluar el área superficial específica (S_{BET}). El volumen total de poros (V_T) se calculó a partir del volumen de N_2 adsorbido a la máxima presión relativa ($p/p_0 = 0.99$). También se utilizó la teoría del Funcional de la Densidad (DFT) más el software provisto por Micromeritics, para la estimación de la distribución de porosidad. Los cálculos realizados se han aplicado con éxito a isothermas obtenidas para carbones activados (Landers et al., 2013). La caracterización morfológica de las muestras se llevó a cabo mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) realizadas en el equipo SEM Carl Zeiss NTS SUPRA 40.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para estudiar y analizar los resultados dividimos las muestras en dos grupos bien diferenciados. En este contexto, en la Figura 1(a) se ilustran las isothermas de adsorción de N_2 (-196°C) obtenidas para las muestras desarrolladas a partir de cáscara de maní en atmósfera autogenerada y, designadas como P-110°C, C150°C y C300°C. Estas muestran los volúmenes de N_2 adsorbidos en función de la presión relativa, p/p_0 , siendo p_0 la presión de saturación. Por otro lado, en la Figura 1(b) se presentan las isothermas de adsorción y desorción de N_2 (-196 °C) para los CAs denominados C350°C, C400°C y C450°C.

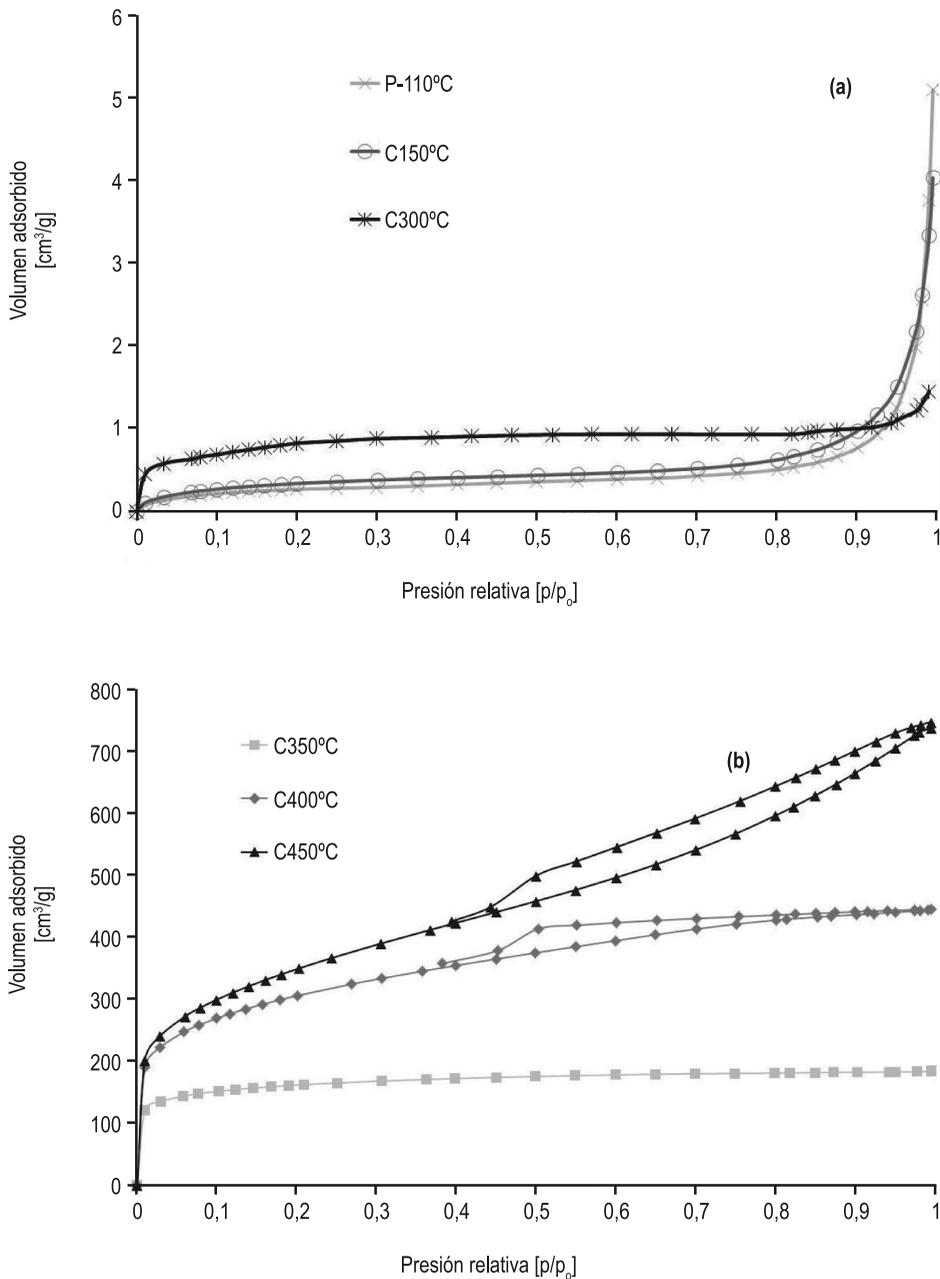


Figura 1: (a) Isothermas de adsorción de N_2 (-196 °C) obtenidas para las muestras desarrolladas a partir de cáscara de maní en atmósfera autogenerada (P-110°C, C150°C y C300°C) y (b) Iso-terma de adsorción y desorción de N_2 (-196 °C) obtenidas para las muestras de carbón activado desarrolladas (C350°C, C400°C y C450°C)

En la Tabla 1 se presentan las características texturales de las muestras P-110°C, C150°C y C300°C y para las muestras de carbón activado C350°C, C400°C y C450°C.

Las isotermas de las muestras P-110°C y C150°C serían de Tipo II, de acuerdo a la clasificación de IUPAC. Las mismas describen la adsorción física que ocurre en sólidos no porosos. Además, conforme a estos resultados no se desarrollaría porosidad en estas etapas de preparación y la superficie específica resultante sería muy reducida. Por otra parte, la forma de las isotermas parece mostrar una elevada condensación de N₂ sobre la superficie del sólido formando multicapas a elevadas presiones relativas. Esto se verifica en los resultados presentados en la Tabla 1, donde se pueden apreciar volúmenes relativamente elevados de nitrógeno adsorbido que no se corresponderían con la porosidad desarrollada.

Tabla 1: Propiedades texturales de las muestras desarrolladas a partir de cáscara de maní en atmósfera autogenerada (P-110°C, C150°C, C300°C, C350°C, C400°C y C450°C)

MUESTRA	S _{BET} [m ² /g]	V _r [cm ³ /g]
P-110°C	1,04	0,0058
C150°C	1,31	0,0052
C300°C	2,98	0,0017
C350°C	561	0,283
C400°C	1089	0,68
C450°C	1252	1,09

La isoterma correspondiente a la muestra C300°C es de tipo I según IUPAC. La forma de la misma evidencia el comienzo del proceso de formación de microporos y un muy leve desarrollo de la superficie específica. Esto estaría en concordancia con los resultados que se muestran en la Tabla 1.

La muestra C350°C presenta una isoterma del tipo I indicando la elevada formación de microporos o de poros muy pequeños

Por otra parte, al comparar los resultados obtenidos para el área superficial y el volumen de poros, para las muestras C300°C y C350°C, el cambio es más que significativo. Se observa un elevado desarrollo de porosidad para la muestra C350°C, indicando que en el rango comprendido entre los 300°C y 350°C empezaría a desarrollarse la estructura porosa. Esto estaría en concordancia con lo señalado por otros autores. Ellos proponen que el volumen de microporos comienza a desarrollarse a partir de los 250°C y la microporosidad se incrementa rápidamente con el aumento de la temperatura, alcanzando un máximo cerca de los 350°C (Solum et al., 1995; Jagtoyen y Derbyshire, 1998).

La muestra C400°C presenta un desvío respecto a la caracterización de la muestra anterior. La forma de la misma parecería señalar que comienza a incrementarse la formación de mesoporos, esto quiere decir que nos encontramos con una estructura más abierta. El incremento de la S_{BET} que se observa indica un aumento de casi el 100% respecto a la muestra C350°C. El desarrollo que presenta la estructura porosa para esta muestra, nos permite afirmar que estamos frente a un CA.

La isoterma obtenida para la muestra C450°C indica, características intermedias entre las de tipo I y II (IUPAC). La forma de la misma sugiere que las matrices porosas de este carbón activado están conformadas por microporos (menores a 2 nm), y mesoporos (entre 2 y 50 nm). En estas condiciones de preparación se observa un elevado desarrollo de poros y una importante superficie específica tal como se exhibe en la Tabla 1.

En la Figura 2(a) se ilustran el área superficial acumulada en función del diámetro de poro para las muestras P-110°C, C150°C y C300°C y en la Figura 2(b) para las muestras de CA C350°C, C400°C y C450°C.

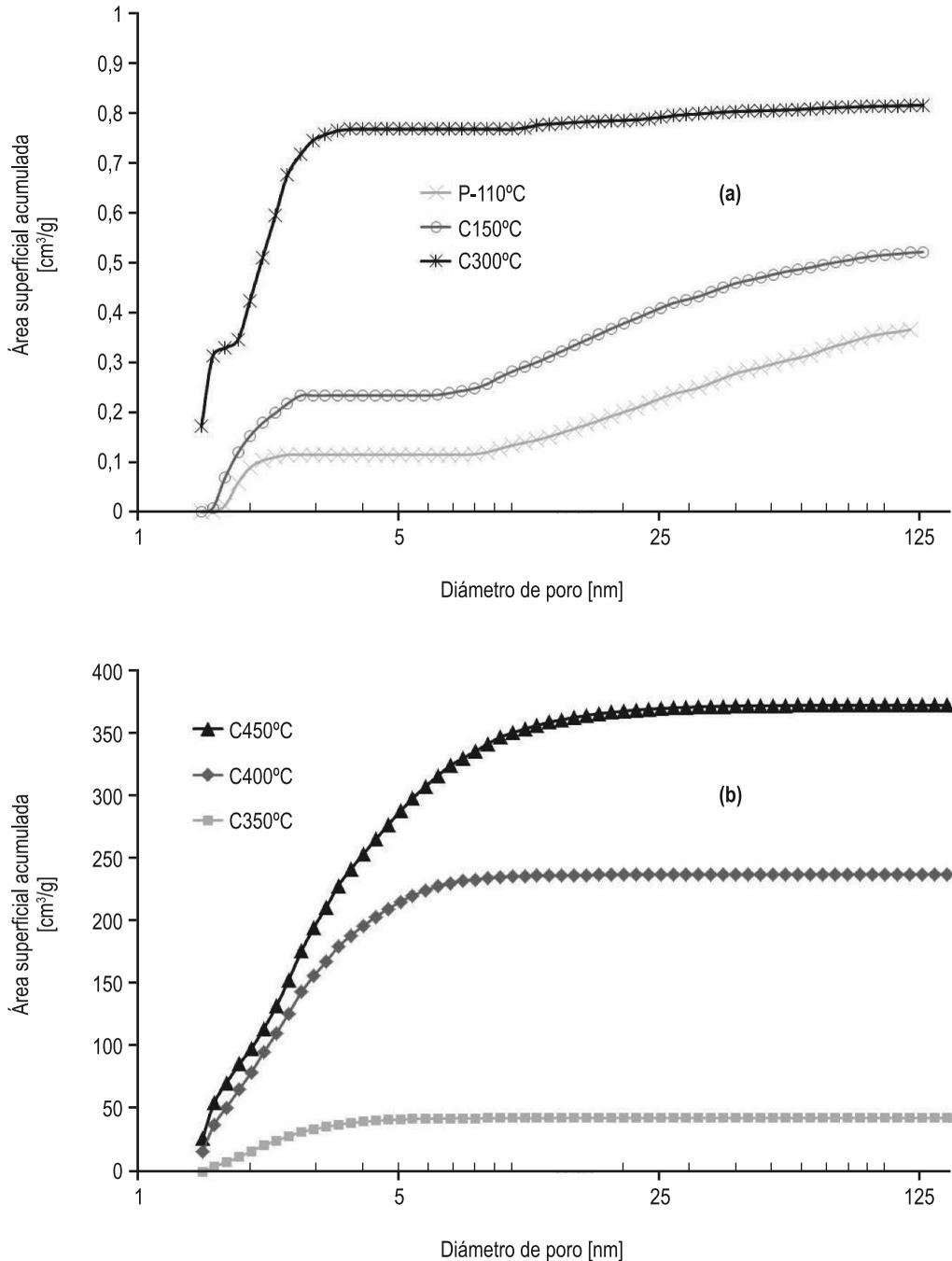


Figura 2: (a) Área superficial acumulada en función del diámetro de poro para las muestras desarrolladas a partir de cáscara de maní en atmósfera autogenerada (P-110°C, C150°C y C300°C) y (b) ídem para las muestras de carbón activado desarrolladas (C350°C, C400°C y C450°C)

Para las muestras P-110°C y C150°C se puede apreciar la débil contribución de poros pequeños a la conformación de la superficie específica. Se puede decir que en la etapa de pretratamiento y a temperaturas inferiores a 150°C no se aprecia un desarrollo de la matriz porosa. En cambio, para la muestra preparada a 300°C se manifiesta una importante contribución al área desarrollada por parte de los poros inferiores a 3 nm. Sin embargo, hay que resaltar que ésta muestra presenta un escaso desarrollo de la estructura porosa, como se ha explicado anteriormente.

En la Figura 2(b), para la muestra C350°C, se observa claramente que el aporte, a la superficie específica del material carbonoso, de los poros más pequeños es muy significativo. A partir de los 5nm no hay incremento en el área superficial de la muestra.

Para la muestra C400°C es evidente el aporte de poros mayores a 5 nm al incremento de la superficie específica y que la formación de mesoporos ha comenzado.

La muestra C450°C presenta un comportamiento diferente a las muestras anteriores. En la misma, se puede observar el aporte significativo de la estructura de poros que se ha formado, a la conformación de una elevada superficie específica. Especialmente, contribuyen los poros comprendidos entre 1,5 nm y 10 nm. También, se puede apreciar un leve aporte de poros de mayor tamaño.

A la temperatura de carbonización de 450°C se favorecería el desarrollo de estructuras mesoporosas. El tratamiento térmico a altas temperaturas provoca la contracción de la estructura, que comenzaría a temperaturas próximas a los 450°C. Esta contracción se debería, principalmente, a la disminución progresiva de la microporosidad (Solum et al., 1995).

En la Figura 3(a) se muestra el incremento del área superficial en función del diámetro de poros (Distribución de porosidad calculada a partir de DFT Original) para las muestras P-110°C, C150°C y C300°C y en la Figura 3(b) para las muestras de CA C350°C, C400°C y C450°C.

La muestra P-110°C revela la presencia de dos zonas bien diferenciadas; una formada por microporos en el entorno de 2nm y otra más heterogénea de mesoporos y macroporos. Un comportamiento similar ocurre en la muestra C150°C, donde se aprecia un desarrollo más pronunciado de poros pequeños en el intervalo de 1,5 a 3 nm, respecto a la muestra anterior. En cambio, la muestra C300°C muestra un crecimiento del desarrollo de microporos en el rango comprendido entre 1,5 y 2 nm. También, se observa un importante desarrollo de poros pequeños comprendidos entre 2 y 4nm. Por otra parte, esta muestra evidencia un aporte claramente inferior en los poros de mayor tamaño. Estos resultados confirmarían el cambio que a 300°C comienza a producirse, cuando el precursor de cascara de maní empieza a transformarse en un CA.

En la Figura 3(b), la muestra desarrollada a 350°C presenta el mismo comportamiento que la C300°C, pero mucho más marcado. El proceso de carbonización con activación química destruye toda conformación de la superficie original, produciendo un desarrollo estructural nuevo.

En la muestra C400°C se observa un salto muy acentuado en el desarrollo de la porosidad, incrementándose la microporosidad acompañada del desarrollo de los mesoporos. Se observan dos zonas superpuesta parcialmente con máximos en el entorno de 1,5nm y de los 3nm, aproximadamente.

Por último, para la muestra de carbón activado, C450°C, el desarrollo de microporos y mesoporos es muy significativo como se observa en la Figura 3(b). Se pueden destacar dos regiones, como en la muestra C400°C; una entre 1,5 - 2nm y otra más dispersa en el entorno de los 3nm. También, cabe resaltar el incremento de porosidad producido por el cambio de temperatura. Para ésta última muestra el desarrollo de mesoporos es más incipiente.

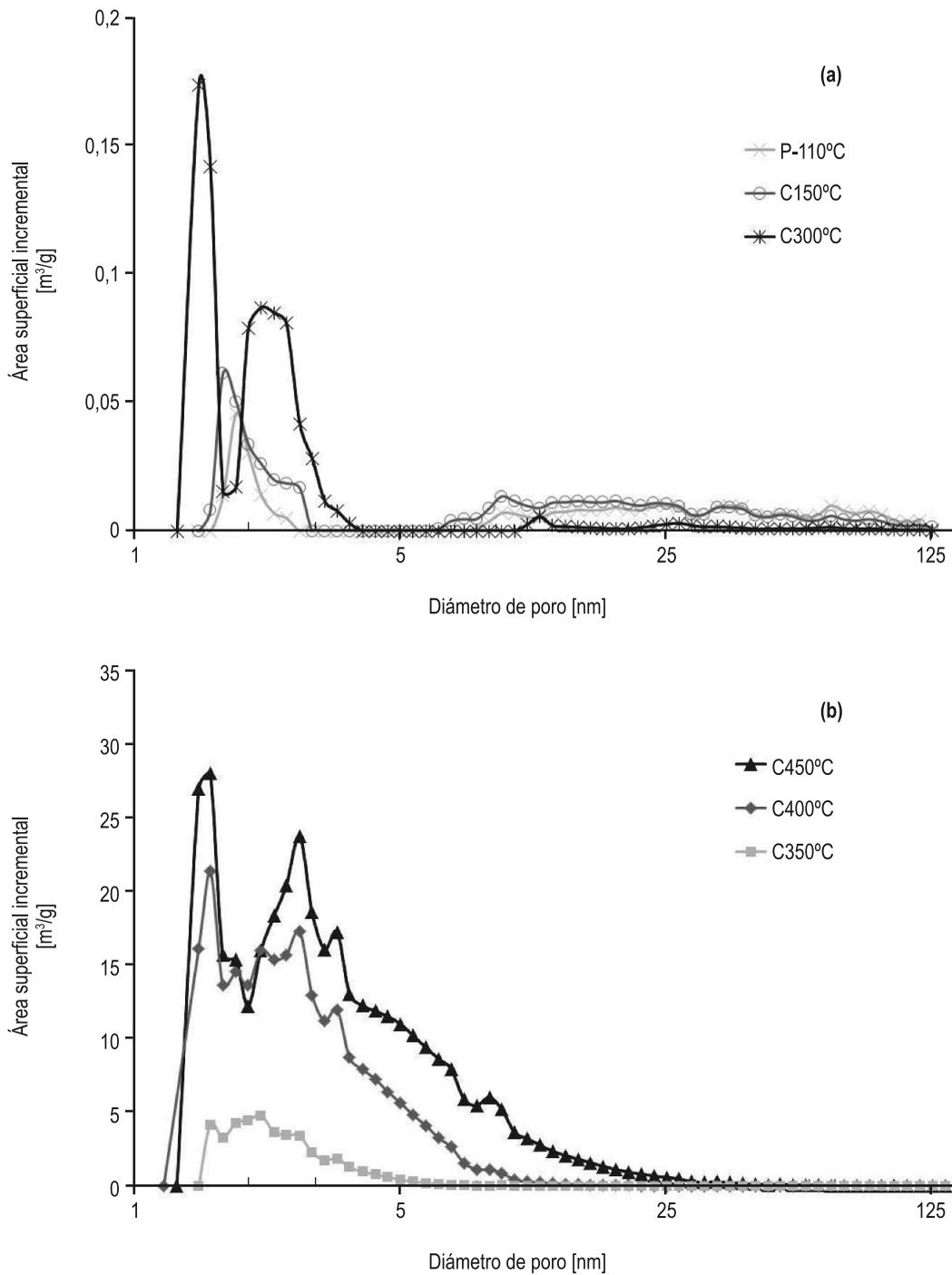


Figura 3: (a) Área superficial incrementada en función del diámetro de poros (Distribución de porosidad calculada a partir de Original DFT) para las muestras P-110°C, C150°C y C300°C y (b) Ídem para las muestra C350°C, C400°C y C450°C.

En la Figura 4 se muestran las fotografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para las muestras desarrolladas a partir de cáscara de maní en atmósfera autogenerada

P-110°C (b), C150°C (c), C300°C (d), C400°C (e) y C450°C (f). También se presenta la micrografía SEM del precursor natural (a).

La micrografía del precursor (a) nos permite apreciar la morfología inicial del material lignocelulósico de la cáscara de maní. La micrografía obtenidas para la muestra P-110 (b) y C150°C (c) todavía permiten apreciar la estructura original del precursor natural. Se observa, todavía, la estructura celulósica correspondiente a las fibras vegetales, fundamentalmente, para la muestra que sólo recibió el pretratamiento a 110°C. Las características morfológicas detectadas para estas muestras sugieren, que los cambios que se producen estarían vinculados con cambios químicos en la estructura. Los efectos primarios del ataque del ácido son la hidrólisis de los enlaces glicosídicos de las moléculas de polisacáridos y el clivaje de los enlaces aril – éter de la lignina. Estas reacciones son acompañadas por transformaciones químicas que incluyen la deshidratación, degradación y condensación, conduciendo a la reducción del peso molecular, principalmente, de la hemicelulosa y la lignina (Lai, 1991).

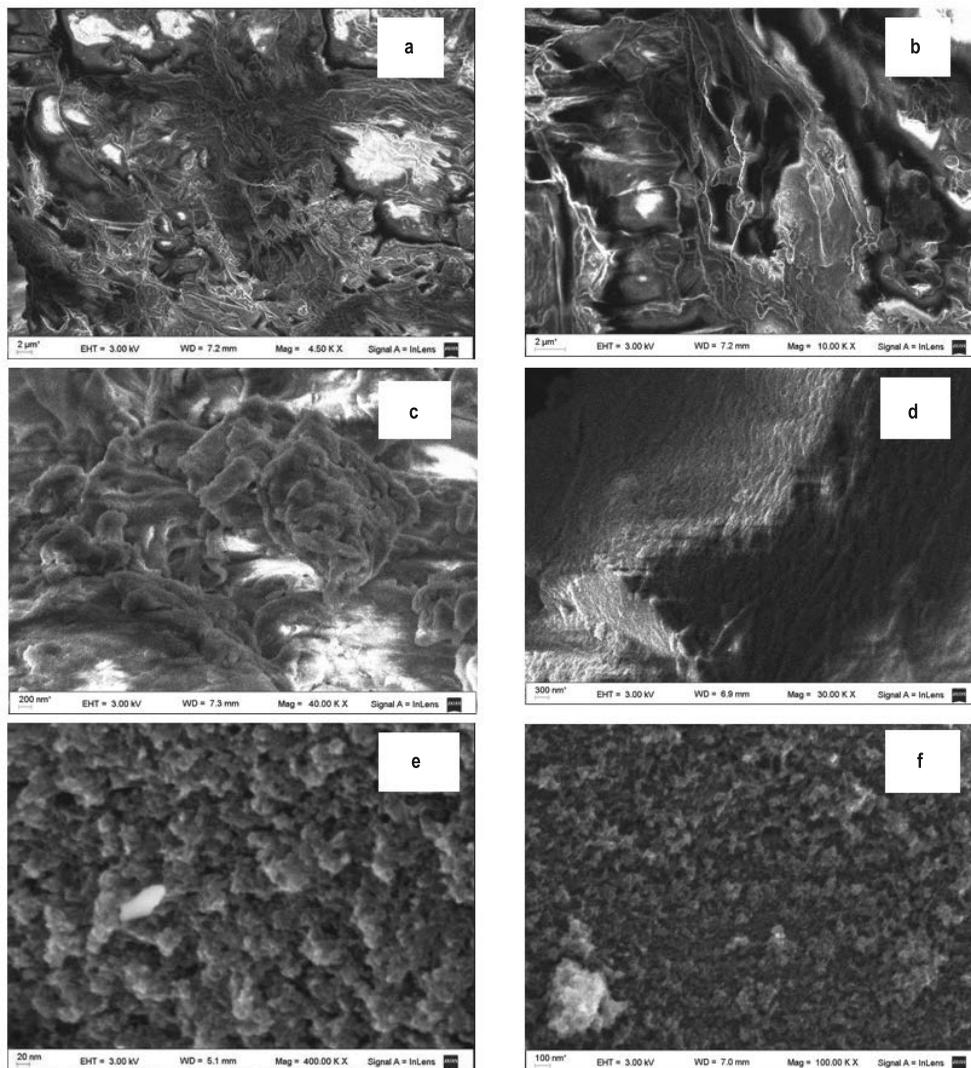


Figura 4: (a) Micrografías SEM para las muestras desarrolladas a partir de cáscara de maní en atmósfera autogenerada (P-110°C, C150°C y C300°C) y (b) Ídem para la muestra C450°C.

La imagen correspondiente a la muestra C300°C (d) permite percibir ciertas alteraciones estructurales, mostrando diferencias en las características morfológicas que dependen de la temperatura de carbonización empleada. En la misma, no se reconoce la estructura original del precursor y en concordancia con lo expuesto anteriormente se percibe la desnaturalización de la superficie.

La muestra C400°C (e) muestra claramente el elevado desarrollo de porosidad, apreciándose poros muy pequeños y mesoporos. En contraste con la micrografía anterior la superficie carbonizada presenta el evidente desarrollo de la matriz de poros. Ésta situación se acentúa más a la temperatura de carbonización a 450°C. En la micrografía de la muestra C450°C se puede apreciar el pronunciado desarrollo de la estructura mesoporosa de la matriz en clara concordancia con los resultados presentados anteriormente.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos indican que a temperaturas inferiores a 150°C, no se produce el desarrollo de la matriz porosa. Además, la estructura microporosa comenzaría a desarrollarse muy levemente a 300°C. Sin embargo, el desarrollo se hace evidente a los 350°C cuando la S_{BET} de la muestra se incrementa considerablemente. El desarrollo de microporos a 350°C de temperatura se manifiesta claramente en los resultados obtenidos.

A los 400°C se obtiene un carbón activado con una estructura preferentemente microporosa y con un área específica muy significativa.

Para la muestra preparada a una temperatura de carbonización de 450°C, se observó el desarrollo de la mesoporosidad, probablemente a costa de una disminución de la microporosidad.

REFERENCIAS

- Jagtoyen, M.; Derbyshire F. (1998). Activated carbons from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation. *Carbon*, 36(7-8), 1085-1097.
- Landers J.; Gor G.; Neimark A. V. (2013). Density functional theory methods for characterization of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 437: 3– 32.
- Lai Y.Z. (1991). *Wood and Cellulosic Chemistry*, Vol. 10. cd. D.N.S. Hon and N. Shirashi Ed. Marcel Dekker, New York, 455.
- Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. (2006). *Activated Carbon*. Elsevier. Amsterdam.
- Patrick, J. W. (1995). *Porosity in Carbons: Characterization and Applications*. J. Wiley and Sons Inc.: London.
- Solum, M.S.; Pugmire, R.J.; Jagtoyen, M.; Derbyshire, F. (1995). Evolution of carbon structure in chemically activated wood. *Carbon*, 33(9): 1247-1254.
- Toles C.A., Marshall W.E., Johns M.M., Wartelle L.H y McAloon A. (2000). Acid-activated carbons from almond shells physical, chemical and adsorptive properties and estimated cost of production. *Bioresource Technology*, 71, 87.