

Preparación y caracterización de carbones activados obtenidos a partir de la retama

¹ANTONIO MACÍAS GARCÍA, ¹M^a. ÁNGELES DÍAZ DÍEZ Y ²VICENTE GÓMEZ SERRANO

¹Escuela de Ingenierías Industriales. Área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica. Universidad de Extremadura, 06071 Badajoz, Spain

²Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias. Universidad de Extremadura, 06071 Badajoz, Spain

La retama negra (*Sarothamnus scoparius*) es un arbusto que crece en forma abundante en la región extremeña. En el presente estudio se investiga su posible utilización como material de partida en la preparación de carbón activado. Ésta se lleva a cabo por el método de activación física. Los carbones son caracterizados mediante análisis químico, adsorción de N_2 a 77 K, porosimetría de mercurio y medida de densidades por desplazamiento de helio y de mercurio. Se ha constatado que activando en CO_2 se preparan carbones activados que poseen unas mejores propiedades texturales que los obtenidos utilizando aire. Los efectos de la activación sobre las propiedades texturales de los carbones se favorecen con la subida de la temperatura de activación.

Palabras clave: Carbón activado, preparación; caracterización

Preparation and characterization activated carbon obtained from black broom.

Black broom (*Sarothamnus scoparius*) is a bush that grows abundantly in the region of Extremadura. The potential use of this lignocellulosic material as raw material for the preparation of activated carbon by physical activation is investigated. The activated carbons are characterised by means of chemical analysis, N_2 adsorption at 77 K, mercury porosimetry and helium and mercury densities. It has been observed that the activation in CO_2 atmosphere leads to better textural properties than those obtained when air was used as activating agent. The effects of the activation procedure on the textural properties of the samples are favoured with the increase in the activation temperature.

Keywords: Activated carbon, preparation, characterization.

1. INTRODUCCIÓN

Muchos son los materiales que pueden ser utilizados como precursores para la obtención de carbones activados (1-9), la elección de un determinado precursor suele efectuarse en base a criterios como bajo contenido en materia inorgánica y alto en materia volátil, facilidad en el manejo y bajo nivel de degradación durante el almacenaje (10-17). Por todo ello la retama puede ser un buen precursor para la obtención de carbones activados.

La retama negra (*Sarothamnus scoparius*) (18) se conoce también como retama de escobas, escoba, escoba negra, etc, es utilizada habitualmente para la obtención de picón, escobas para uso agrícola y como planta medicinal.

En el presente trabajo, pretendemos determinar las condiciones óptimas de preparación de carbón activado a partir de la retama. Las variables, que se estudian son el material de partida, el agente gasificante y la temperatura de tratamiento.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En este trabajo, se procedió en primer lugar, a la recogida, selección, reducción de tamaño, secado y tamizado de la retama. Posteriormente, para seleccionar las condiciones óptimas de carbonización, se somete la retama a tratamiento térmico en N_2 a una serie de temperaturas entre 100 y 900° C a

intervalos de 100° C. A la vista del rendimiento del proceso, se seleccionan tres temperaturas (300, 600 y 800° C) para preparar los distintos carbonizados (C-300, C-600 y C-800). Más tarde, son caracterizados mediante análisis elemental e inmediato, adsorción de $N_2(g)$ 77 K, porosimetría de mercurio y medida de densidades por desplazamiento de helio y de mercurio. De acuerdo con los resultados obtenidos para los carbonizados se selecciona la muestra preparada a temperatura de 600° C (C-600) para efectuar los tratamientos de activación. A partir de esta muestra (C-600) se efectúa la activación en aire a 350, 450 y 550° C (A- O_2 -350, A- O_2 -450 y A- O_2 -550) y en CO_2 a 300, 600 y 800° C (A- CO_2 -300, A- CO_2 -600 y A- CO_2 -800) durante 2 h. Los carbones activados son caracterizados utilizando las mismas técnicas experimentales que en el caso de los productos carbonizados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis inmediato

Para las muestras activadas con aire, se observa que las variaciones en los contenidos de materia volátil y carbono fijo con el incremento de la temperatura de activación son perfectamente compatibles con el hecho de que conforme se intensifica el calentamiento C-600 durante la preparación de

A-O₂-T se favorezca la gasificación de estructuras químicas del carbonizado que son precursores de materia volátil. Debido a ello, en los carbones activados disminuye el contenido de esta materia a la vez que aumenta el contenido de carbono fijo.

El contenido de cenizas primero aumenta y después permanece casi constante al incrementar la temperatura, en las muestras A-O₂-T. El incremento de ceniza está asociado con la disminución que se produce en el contenido de materia volátil que propiciará el aumento no solo de carbono fijo, sino también de la concentración de los componentes inorgánicos. Sin embargo, el contenido de ceniza permanece constante al comparar las muestras A-O₂-450 frente a A-O₂-550 debido a que se compensan prácticamente los efectos de la subida de temperatura con los contenidos de materia volátil y carbono fijo.

A la vista de la Tabla 1 los datos del análisis inmediato para C-600 y A-CO₂-T ponen de manifiesto que como consecuencia de la activación del producto carbonizado, con dióxido de carbono, se produce un aumento en los contenidos de humedad, materia volátil y cenizas y una disminución en el contenido de carbono fijo. El efecto sobre el contenido de carbono fijo es algo más pequeño con el incremento de la temperatura de activación, lo cual ha de provocar el ligero descenso en el contenido de cenizas, al mismo tiempo que el contenido de materia volátil permanece constante o experimenta un pequeño ascenso.

3.2. Análisis elemental

Para los carbones activados de la serie A-O₂-T, con la subida en la temperatura de activación puede observarse (Tabla 1) que aumenta apreciablemente el contenido de carbono y que disminuye considerablemente el contenido de hidrógeno y oxígeno. Por tanto parece que a medida que se intensifica el calentamiento de C-600 se favorece la gasificación de las estructuras químicas presentes en este producto que son precursoras de materia volátil.

En las muestras A-CO₂-T se observa (Tabla1) que a medida que aumenta la temperatura de activación aumenta el contenido de carbono y disminuyen los otros contenidos. Merece destacar dentro de este comportamiento el contenido de carbono de la muestra A-CO₂-300 que pone de manifiesto que el CO₂ ejerce acción activante a una temperatura tan baja como es 300° C.

3.3. Caracterización textural

A la vista de las isothermas de adsorción de los carbonizados (Fig.1), se observa: Primero que las isothermas para C-300 y C-800 están muy próximas entre sí y segundo que la isoterma correspondiente a C-600 ocupa una posición muy por encima de las otras dos isothermas. El comportamiento observado para C-300 es atribuible a la pirólisis bastante incompleta de

TABLA I. DATOS DEL ANÁLISIS QUÍMICO (%).

Muestra	Humedad	Mat. Volátil	Cenizas	Carbono fijo	C	H	N	O
C-300	5.02	35.73	4.14	60.13	72.94	2.60	0.68	19.64
C-600	3.82	7.23	7.05	85.72	87.86	0.66	0.63	3.80
C-800	4.57	5.32	7.73	86.95	89.98	0.16	1.11	1.02
A-O ₂ -350	3.50	18.20	8.40	73.40	82.01	2.30	0.60	6.69
A-O ₂ -450	3.20	9.26	11.01	79.73	85.20	0.70	0.48	2.61
A-O ₂ -550	3.12	6.01	11.00	82.89	87.20	0.07	0.51	1.12
A-CO ₂ -300	5.28	8.20	10.82	80.98	83.40	0.19	0.80	4.79
A-CO ₂ -600	5.20	8.20	9.92	81.88	85.20	0.10	0.64	4.14
A-CO ₂ -800	5.08	8.42	9.60	82.38	85.60	0.08	0.59	4.13

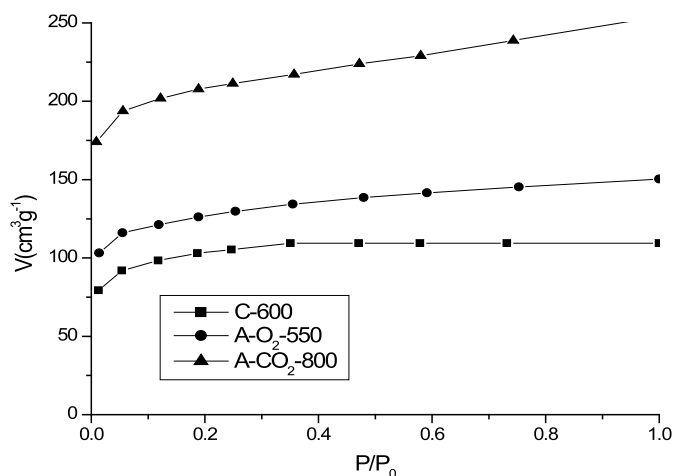


Fig. 1- Isothermas de adsorción de N₂ (g) a 77 K.

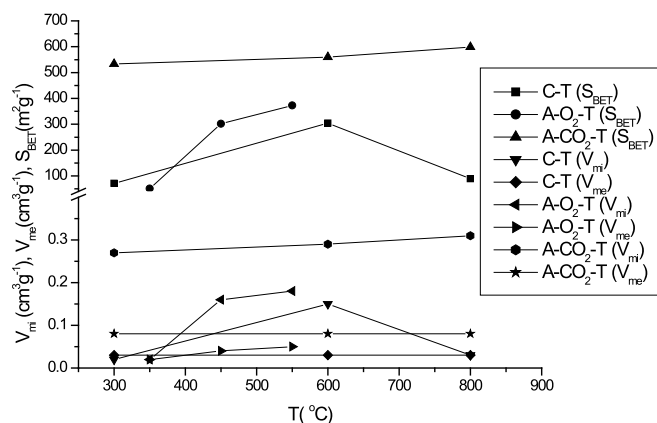


Fig. 2- Variación de la superficie específica y la porosidad con las temperaturas de tratamiento.

TABLA II. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL DE LAS MUESTRAS.

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	V_{mi} (cm ³ /g)	V_{me} (cm ³ /g)	V_{ma} (cm ³ /g)	V_{T} (cm ³ /g)
C-300	71	0.02	0.03	-	0.44
C-600	304	0.15	0.03	0.23	0.57
C-800	89	0.03	0.03	-	0.55
A-O ₂ -350	51	0.02	0.02	0.27	0.43
A-O ₂ -450	302	0.16	0.04	0.28	0.50
A-O ₂ -550	373	0.18	0.05	0.24	0.52
A-CO ₂ -300	533	0.27	0.08	-	0.86
A-CO ₂ -600	560	0.29	0.08	0.51	0.84
A-CO ₂ -800	599	0.31	0.08	0.42	0.84

la retama a 300° C. Mientras que la pérdida de porosidad que se produce a 800° C puede deberse a la reducción de poros en el material, los cuales podrían llegar incluso a cerrarse, o por la soldadura de láminas grafiticas. Es realmente significativo, que este efecto negativo sobre la porosidad tiene lugar a temperaturas más bajas que en la preparación de otros productos carbonizados de origen lignocelulósico como la madera de olivo (19).

Como cabría esperar la S_{BET} presenta un máximo muy acusado a 600° C para las muestras carbonizadas. El V_{me} es muy pequeño para las tres muestras C-T, siendo su valor independiente de la temperatura de carbonización. Asimismo, si se comparan los valores de S_{BET} de las muestras A-O₂-T frente a C-T, se observa que solamente la superficie específica de la muestra A-O₂-550 es más alta que la correspondiente a la muestra C-600 (Fig. 2).

Por otra parte, al comparan los valores de V_{mi} de C-600 frente a las muestras A-O₂-T se deduce que al activar C-600 con aire a varias temperaturas disminuye la microporosidad en una forma muy acusada a 350° C, mientras que a 450 y 550° C se produce un ligero aumento de la microporosidad (Fig. 2). A la vista de los resultados obtenidos, para las muestras A-CO₂-T en la Tabla 2, se pone de manifiesto que cambiando el agente activante se puede variar la distribución de porosidad de los carbones activados, y evidencian la influencia del agente activante sobre las propiedades texturales de los carbones activados.

Al comparar las tres series de muestras preparadas se observa que el desarrollo superficial es bastante más alto para A-CO₂-T que para C-600 y A-O₂-T. Por otra parte, para la serie A-CO₂-T la S_{BET} aumenta sensiblemente con el incremento de la temperatura. Como era de esperar, se observa que la variación de V_{mi} con la temperatura es similar a la S_{BET} . El valor de V_{me} sin embargo, es independiente de la temperatura (Fig. 2).

Los valores de V_{T} que se han obtenido, a partir de los valores de densidades, para las muestras A-CO₂-T revelan que el volumen total de poros es bastante más alto para los productos activados en CO₂ que en aire. Además, dicho volumen muy parecido para las tres muestras de la serie A-CO₂-T pone de manifiesto que a diferencia de lo que sucede con el agente activante, la temperatura de activación apenas influye sobre el desarrollo de la porosidad en los carbones activados.

Resumiendo a la vista de la figura 1 se observa que la cantidad adsorbida sigue la pauta de variación: A-CO₂-T > A-O₂-T > C-600. Además, la diferencia en la cantidad adsorbida es mayor entre A-CO₂-800 y A-O₂-550 que entre A-O₂-550 y C-600. Por otra parte, el aumento que se produce en la adsorción de P/P₀ sigue también la secuencia anterior de

variación. Por tanto, A-CO₂-800 es la muestra con un mejor, y bastante diferencia, desarrollo de la microporosidad y la mesoporosidad.

4. CONCLUSIONES

Activando en CO₂ se preparan carbones activados que poseen unas mejores propiedades texturales que los obtenidos utilizando aire. Los efectos de la activación sobre las propiedades texturales de los carbones se favorecen con la subida de la temperatura de activación.

BIBLIOGRAFÍA

1. R.E. Kirk y D.F. Othmer. Enciclopedia de la Tecnología Química, vol. 3, p 583, UTREA, México 1961.
2. A. Macías García, M.A. Díaz-Díez, V. Gómez Serrano y M.C. Fernández González, "Preparation and characterization of activated carbons made up from different woods by chemical activation with H₃PO₄" Smart Mater. Struct. 12, 24-28 (2003).
3. M.T. González, F. Rodríguez Reinoso, A.N. García y A. Marcilla, "Activation of olive stones carbonized under different experimental conditions", Carbon, 35, 159-162 (1997).
4. C.J. Durán Valle, C. Fernández González, M. Gómez Corzo, V. Gómez Serrano, A. Macías García y J. Pastor Villegas, "Estructuras químicas de carbonizados y carbones activados preparados a partir de huesos de cereza y modificados por oxidación con aire", XXIII Reunión Iberica De Adsorção, 1, 113-116 (1998).
5. F. Rodríguez Reinoso, J.de D. López González J. y C. Berenguer, "Activated carbons from almond shells—I : Preparation and characterization by nitrogen adsorption", Carbon, 20, 513-518 (1982).
6. H. Benaddi, T.J. Bandos, J. Jagiello, J.A. Schwarz, J.N. Rounaud, D. Legras y F. Béguin, "Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood", Carbon, 38, 669-674 (2000).
7. J. Pastor Villegas, C. Valenzuela Calahorra, A. Bernalte García y V. Gómez Serrano, "Characterization study of char and activated carbon prepared from raw and extracted rockrose", Carbon, 31, 1061-1069 (1993).
8. M.Z. Hussein, Z. Zanai, I. Ramli, K.K.Kheong y B. Muhammed, "The preparation of activated from chies of oil palm trunk catalysed by ZnCl₂/CO₂ surface area and porosity studies", J. Chem. Tech. Biotechnol. 64, 35-40 (1995).
9. N. Yalçin y V. Sevinç, "Studies of the surface area and porosity of activated carbons prepared from rice husks", Carbon, 38, 1943-1945 (2000).
10. S. Nagano, H. Tamon, T. Adzumi, K. Nakagawa y T. Suzuki, "Activated carbon from municipal waste" Carbon, 38, 915-920 (2000).
11. J. de D. López González, F. Martínez Vilches y F. Rodríguez Reinoso, "Preparation and characterization of active carbons from olive stones", Carbon, 18, 413-418 (1980).
12. M. Iley, H. Mars y F. Rodríguez Reinoso, "The adsorptive properties of carbonised olive stones", Carbon, 11, 633-636 (1973).
13. A. Macías García, M.A. Díaz Díez, M.J. Bernalte García y A. Hernández Jiménez, "Preparation of active carbons from a commercial holm-oak charcoal: Study of micro and mesoporosity", Wood Sci. Technol. 37, 385-394 (2004).
14. V. Gómez Serrano, E.M. Cuerda Correa, M.C. Fernández González, M.F. Alexandre Franco y A. Macías García, "Preparation of activated carbons from chestnut wood by phosphoric acid-chemical activation. Study of microporosity and fractal dimension", Mater. Lett. 59, 846-853 (2005).
15. M.A. Díaz Díez, V. Gómez Serrano, C. Fernández González, E.M. Cuerda Correa y A. Macías García, "Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of woods", Appl. Surf. Sci. 238, 309-313 (2004).
16. E. Manchón Vizuete, A. Macías García, A. Nadal Gisbert, C. Fernández González y V. Goómez Serrano. "Preparation of mesoporous and macroporous materials from rubber of tyre wastes", Micropor. Mesopor. Mat. 67, 35-41 (2004).
17. R. Santos Cáceres, "Preparación de carbón activo a partir de materiales lignocelulósicos", M.S. Thesis University of Extremadura, 2002.
18. V.H. Heywood, V. H. & P.W. Ball, Leguminosae. In.: Flora Europaea Vol. 2. Ed. Tutin, T.G. et al. 1968.
19. J. Pastor Villegas; C. Durán Valle, C. Valenzuela Calahorra, V. Gómez Serrano, "Organic chemical structure and structural shrinkage of chars prepared from rockrose" Carbon, 36, 1251-1256 (1998).

Recibido: 14.06.05

Aceptado: 11.07.05