



MÁSTER EN INGENIERÍA DEL
AGUA

E.U. POLITÉCNICA

U. SEVILLA.



www.aguapedia.net

MANUAL DEL CARBÓN ACTIVO



ÍNDICE

1. Introducción	5
2. Carbón activo.....	6
2.1. Antecedentes históricos	6
2.2. Concepto Carbón.....	8
2.3. Concepto Carbón Activo	10
2.4. Propiedades	13
2.5. Características físico-químicas	15
2.5.1. Composición química.....	15
2.5.2. Estructura física	15
2.6. Tamaño de poros	16
2.7. Importancia de la textura porosa de los carbones activos.....	18
2.8. Importancia de la química superficial de los carbones activados..	19
2.9. Elaboración de carbón activo.....	23
2.10. Regeneración del carbón activo	25
2.11. Procesos de activación	26
2.11.1. Proceso físico	26
2.11.2. Proceso químico	29
2.12. Adsorción con carbón activo	32
2.12.1. Descripción de la adsorción	32
2.12.2. Diferencia entre adsorción y absorción	37
2.12.3. Capacidad de adsorción de un carbón.....	37
2.12.4. Factores que influyen en la adsorción de compuestos presentes en el agua.....	37



2.12.5.	Factores que influyen en la adsorción de compuestos presentes en el aire	39
2.12.6.	Influencia de la porosidad en la adsorción en fase gas y líquida. 40	
2.13.	Aplicaciones del carbón activo	41
2.13.1.	El carbón activo en tratamientos de aguas	42
3.	Activación de un carbón activo	47
3.1.	Introducción	47
3.2.	Activación	48
3.3.	Métodos de activación	49
3.3.1.	Procesos de activación	49
3.3.2.	Activación Física	49
3.3.3.	Activación Química	49
3.3.4.	Activación por deshidratación química	50
3.4.	Objetivos de la activación	51
3.5.	Procedimientos experimentales	52
3.5.1.	Activación con $ZnCl_2$	52
3.5.2.	Activación con Ácido Fosfórico	53
3.6.	Desarrollo del proyecto	55
3.7.	Grado de activación-adsorción	56
3.8.	Evaluación de resultados	59
3.9.	Utilizar el carbón activo de manera segura	60
4.	Carbón activo posible	63
4.1	Obtención del carbón posible: Obtención de carbón vegetal	63
	Concepto	63



Procesos de obtención de carbón vegetal	67
Tecnologías empleadas.....	68
Tecnologías tradicionales	70
4.2 Posibles procesos de obtención del carbón activo posible	78
5. Glosario de términos más frecuentemente usados en el campo de los carbones activos	83
6. Bibliografía.....	89



1. Introducción

El objetivo del presente estudio es mostrar una guía de consulta y apoyo a futuros estudios que puedan llevarse a cabo. A lo largo de todo el manual intentamos describir la activación de un carbón, partiendo de la descripción del carbón en si y destacando característica y aplicaciones del carbón activo.

En la actualidad una de las actividades más interesantes dentro de la formación a nivel de Ciencias es el estudio los materiales (Ullman's, 1986) (Bansal, Donnet, Stoeckli 1988). Esto se debe a su amplia aplicabilidad en diversas áreas como la Química ambiental, la industria y la Medicina. El carbono activo es utilizado en la industria como filtro, especialmente en la recuperación de gases, control de emisiones, eliminación de olores en aguas industriales y residuales (Marsh, 1989). Sin embargo dichos carbones varían de acuerdo a sus propiedades texturales y químicas.

Este trabajo trata sobre un producto llamado carbón activado. Se explican diferentes métodos para su obtención y como una vez obtenidos, se caracterizan para poder llegar a la conclusión de las posibilidades que el carbón activado tiene para poder adsorber diferentes tipos de partículas. Estas partículas pueden encontrarse en estado de agregación líquido o gaseoso y pueden estar presentes en minerales, combustibles líquidos o gaseosos, bebidas, licores...

Esperamos que disfruten de su lectura y les sirva como punto de inicio para futuros trabajos.



2. Carbón activo

2.1. Antecedentes históricos

El uso de los materiales de carbón se pierde en la historia, de forma que es prácticamente imposible determinar con exactitud cuando el hombre comenzó a utilizarlos. Lo cierto es que antes del uso de lo que en la actualidad denominamos carbones activos, es decir carbones con una estructura porosa altamente desarrollada, ya se empleó como adsorbente el carbón vegetal, o simplemente maderas parcialmente desvolatilizadas o quemadas.

Los primeros usos de estos primitivos carbones activos, generalmente preparados a partir de madera carbonizada (carbón vegetal), parecen haber tenido aplicaciones médicas, así, en Tebas (Grecia) se halló un papiro que data del año 1550 a.C. en el que se describe el uso de carbón vegetal como adsorbente para determinadas prácticas médicas. Con posterioridad, en el año 400 a.C., Hipócrates recomienda filtrar el agua con carbón vegetal para eliminar malos olores y sabores y para prevenir enfermedades. En relación al tratamiento del agua con carbón activo, se sabe que en los barcos fenicios, año 450 a.C., se almacenaba el agua para beber en barriles con la madera parcialmente carbonizada por su cara interna. Esta práctica se continuó hasta el siglo XVIII como medio para prolongar el suministro de agua en los viajes transoceánicos.

La primera aplicación documentada del uso de carbón activo en fase gas no tiene lugar hasta el año 1793, cuando el Dr. D. M. Kehl utiliza el carbón vegetal para mitigar los olores emanados por la gangrena. El mismo doctor también recomienda filtrar el agua con carbón vegetal.

La primera aplicación industrial del carbón activo tuvo lugar en 1794, en Inglaterra, utilizándose como agente decolorante en la industria del azúcar. Esta aplicación permaneció en secreto durante 18 años hasta que en 1812 apareció la primera patente. En 1854 tiene lugar la primera aplicación a gran escala del carbón activo en fase gas, cuando el alcalde de Londres ordena instalar filtros de carbón vegetal en los sistemas de ventilación de las cloacas. En 1872 aparecen las primeras máscaras con filtros de carbón activo utilizadas en la industria química para evitar la inhalación de vapores de mercurio.

El término adsorción no fue utilizado hasta 1881 por Kayser para describir como los carbonizados atrapaban los gases. Aproximadamente por estas fechas R. Von Ostrejko, considerado el inventor del carbón activo, desarrolla varios métodos para producir carbón activo tal y como se conoce en nuestros días, más allá de simples carbonizados de materiales orgánicos o del carbón vegetal.



Así, en 1901 patentó dos métodos diferentes para producir carbón activo. El primero consistía en la carbonización de materiales lignocelulósicos con cloruros de metales; lo cual resultó la base de lo que hoy en día es la activación química. En el segundo, proponía una gasificación suave de materiales previamente carbonizados con vapor de agua o CO_2 , es decir, una activación física, o más correctamente térmica.

La Primera Guerra Mundial, y el uso de agentes químicos durante esta contienda, trajo como consecuencia la necesidad urgente de desarrollar filtros de carbón activo para máscaras de gas. Sin duda este acontecimiento fue el punto de partida para el desarrollo de la industria del carbón activo, y de un buen número de carbones activos usados no sólo en la adsorción de gases tóxicos sino en la potabilización de agua. A partir de este momento, tuvo lugar el desarrollo de multitud de carbones activos para aplicaciones más diversas: depuración de gases y aguas, aplicaciones médicas, soporte de catalizadores, etc.

Desde los años 30 se usó para eliminar el sabor y olor del agua, y desde entonces hasta nuestros días el carbón activo se ha utilizado de manera extensiva en muchas industrias, para eliminar o recuperar compuestos orgánicos como tintes o disolventes de las aguas o purificar el aire, así como en las plantas potabilizadoras, donde se usan los lechos de carbón activo para la depuración del agua de suministro urbano.

En la actualidad está ampliamente implantado el empleo de carbón activo en diversos campos de la industria tales como la industria de los azúcares, la industria química, la industria farmacéutica, etc. y además, se está incrementando su uso cada vez más en el tratamiento de aguas residuales, potables y en procesos industriales, ya que, el carbón activo, es la sustancia adsorbente por excelencia. Esta elevada capacidad de adsorción de diversas sustancias, junto con la gran facilidad y rapidez de eliminación del medio tratado y la posibilidad de, una vez agotado, ser regenerado para su reutilización, permite un tratamiento eficaz y barato en múltiples aplicaciones, en muchas de las cuales es un producto insustituible.



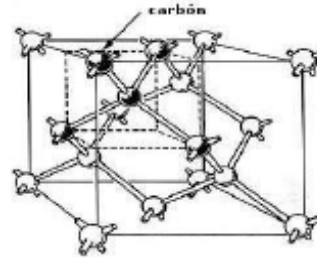
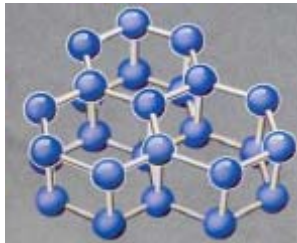
2.2. Concepto Carbón



El carbón es un mineral de origen orgánico constituido básicamente por carbono. Su formación es el resultado de la condensación gradual de la materia de plantas parcialmente descompuestas a lo largo de millones de años. Las plantas al descomponerse forman una capa llamada turba. Hay tres tipos básicos de carbón:

- **Lignito:** Se forma una vez comprimida la turba. Es el carbón de menor valor calórico, porque se formó en épocas más recientes y contiene menos carbón (30%) y más agua. Es una sustancia parda y desmenuzable en la que se pueden reconocer algunas estructuras vegetales.
- **Hulla:** Se origina por la compresión del lignito. Tiene un importante poder calorífico por lo que se utiliza en las plantas de producción de energía. Es dura y quebradiza, de color negro. La concentración de carbono está entre el 75 y el 80%.
- **Antracita:** procede de la transformación de la hulla. Es el mejor de los carbones, muy poco contaminante y de alto poder calorífico. Arde con dificultad pero desprende mucho calor y poco humo. Es negro, brillante y muy duro. Tiene una concentración de hasta el 95% de carbono.

Con el término genérico de carbón se conoce a los compuestos que tienen en su composición al elemento carbono (C), ordenado regularmente. Los átomos situados en la parte exterior de la estructura cristalina disponen de fuerzas de atracción libre, lo que les permite atraer compuestos existentes en su inmediato alrededor.



Todos los átomos de carbono de una estructura cristalina se atraen unos a otros, adquiriendo una estructura ordenada.

Una de las maneras más sencillas de diferenciar los carbones que se encuentran en la naturaleza de aquellos que son fabricados por el hombre, es de acuerdo al grado de ordenamiento de sus átomos. En el extremo de mayor orden se encuentra el diamante y poco antes de éste el grafito. De acuerdo con esto un carbón estará más ordenado mientras su proceso de formación se haya llevado a cabo a mayor temperatura y a mayor tiempo.

Se puede encontrar en varios formatos; stick, granos, pequeños trozos e incluso en forma de esponja, siendo este último el menos efectivo.

El carbón activo lo podemos encontrar en múltiples formas y formatos:





2.3. Concepto Carbón Activo

Es conveniente analizar primero el proceso de adsorción, para así comprender mejor como es que el carbón activado realiza su función. La adsorción es un proceso por el cual los átomos en la superficie de un sólido, atraen y retienen moléculas de otros compuestos. Estas fuerzas de atracción son conocidas como " fuerzas de Van Der Waals". Por lo tanto al ser un fenómeno que ocurre en la superficie mientras mayor área superficial disponible tenga un sólido, mejor adsorbente podrá ser.

El carbón activado es un producto que posee una estructura cristalina reticular similar a la del grafito; es extremadamente poroso y puede llegar a desarrollar áreas superficiales del orden de 1,500 metros cuadrados, por gramo de carbón.

Todos los átomos de carbón en la superficie de un cristal son capaces de atraer moléculas de compuestos que causan color, olor o sabor indeseables; la diferencia con un carbón activado consiste en la cantidad de átomos en la superficie disponibles para realizar la adsorción. En otras palabras, la activación de cualquier carbón consiste en " multiplicar" el área superficial creando una estructura porosa. Es importante mencionar que el área superficial del carbón activado es interna. Para darnos una idea más clara de la magnitud de la misma, imaginemos un gramo de carbón en trozo el cual moleremos muy fino para incrementar su superficie, como resultado obtendremos un área aproximada de 3 a 4 metros cuadrados, en cambio, al activar el carbón logramos multiplicar de 200 300 veces este valor

Por todo ello, cuando se desea remover Una impureza orgánica que causa color, olor o sabor indeseable, normalmente la adsorción con carbón activado suele ser la técnica más económica y sencilla.

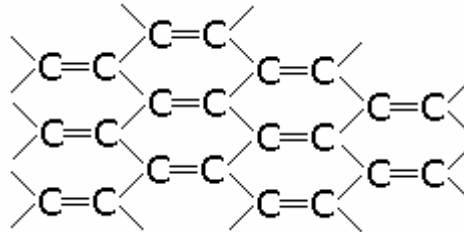
El **carbón activado** es un término general que denomina a toda una gama de productos derivados de materiales carbonosos. Es un material que tiene un área superficial excepcionalmente alta.

El nombre de carbón activado se aplica a una serie de carbones porosos preparados artificialmente a través de un proceso de carbonización, para que exhiban un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna.

Es un producto obtenido a partir del carbón amorfo, el cual se ha sometido a un tratamiento de activación con el fin de incrementar su área superficial hasta 300 veces debido a la formación de poros internos, pudiendo alcanzarse áreas de 1200 -1500 m²/g de carbón.



La diferencia fundamental entre uno y otro tipo de carbón radica en la estructura, o arreglo de sus átomos. En el caso del carbón activo, éstos se encuentran combinados en forma de placas graníticas, que pueden representarse de acuerdo a la siguiente figura.



Las placas están separadas y tienen distintas orientaciones, por lo que existen espacios entre ellas, a los que se les denominan poros, que brindan al carbón activo su principal característica: una gran área superficial, y por lo tanto, una alta capacidad adsorbente. El área de la mayoría de los carbones activados comerciales están entre 500 - 1500 m²/g.

El carbón activado es un material de carbón que se prepara en la industria para que tenga una elevada superficie interna y así poder adsorber (retener sobre su superficie) una gran cantidad de compuestos muy diversos, tanto en fase gaseosa como en disolución.

Se trata de un material poroso que se obtiene por carbonización y activación de materiales orgánicos, especialmente de origen vegetal, hullas, lignitos y turbas, con el fin de obtener un alto grado de porosidad y una importante superficie intraparticular. La elevada superficie específica facilita la adsorción física de gases y vapores de mezclas gaseosas o sustancias dispersas en líquidos.

La actividad del carbón activo en los procesos de adsorción viene dada fundamentalmente, por la naturaleza de la materia prima y el proceso de activación utilizado en la producción del mismo. Su capacidad absorbente se ve muy favorecida por la estructura porosa y la interacción con adsorbatos polares y no polares, dada su estructura química, además las reacciones químicas en su superficie están influenciadas por centros activos, dislocaciones y discontinuidades, donde los carbones tienen electrones desapareados y valencias insaturadas presentando mayor energía potencial.

Basándonos en la difracción de rayos X, se pueden describir dos tipos de estructuras porosas para el carbón activado:



- El primer tipo de estructura está formado por microcristalitas que en dos planos son semejantes al grafito constituido por capas paralelas de átomos de carbono ordenadas hexagonalmente.
- El segundo tipo de estructura se describe como un retículo tridimensional de hexágonos de carbono desordenados como resultado del ordenamiento al azar de las estructuras bencénicas condensadas que se forman durante la carbonización.

Entre los microcristales que constituyen el carbón, existen huecos o espacios vacíos los cuales se denominan **poros**. El área superficial total de estos poros, incluida el área de sus paredes, es muy amplia, siendo ésta la principal razón de su gran capacidad de absorción.

De acuerdo con la terminología de la IUPAC, los poros cuyo tamaño no excede de 2 nm son llamados microporos, que son donde ocurre el fenómeno de adsorción en mayor medida, los que exceden de 50 nm son llamados macroporos, éstos juegan un papel importante en el transporte del adsorbato a través de los mesoporos hasta los microporos, los mesoporos son de tamaño intermedio a los valores mencionados (entre 2 y 50 nm). El volumen de los microporos es en general mayor de 0,2 cm³/g pudiendo alcanzar elevados valores de área de superficie específica interna.

Podemos clasificar el carbón activo en granular y polvo, dependiendo del tamaño de grano del mismo (grano grueso o grano fino).



Granular



Polvo



2.4. Propiedades

Desde tiempos remotos los egipcios descubrieron que el carbón de madera podría utilizarse para purificar otros Productos e incluso usarse con fines medicinales. En la actualidad, el carbón activado es utilizado para remover color, olor y sabor de una infinidad de productos, por lo cual lo podemos encontrar en aplicaciones tan sencillas como peceras o filtros de refrigerador, hasta complejos sistemas industriales como modernas plantas de tratamiento de aguas residuales o delicados sistemas de elaboración de antibióticos.

Son dos las características fundamentales en las que se basan las aplicaciones del carbón activado: elevada capacidad de eliminación de sustancias y baja selectividad de retención.

La elevada capacidad de eliminación de sustancias se debe a la alta superficie interna que posee, si bien porosidad y distribución de tamaño de poros juegan un papel importante. En general, los microporos le confieren la elevada superficie y capacidad de retención, mientras que los mesoporos y macroporos son necesarios para retener moléculas de gran tamaño, como pueden ser colorantes o coloides, y favorecer el acceso y la rápida difusión de las moléculas a la superficie interna del sólido.

Por otra parte, el carbón activado tiene escasa especificidad ante un proceso de retención, es un adsorbente "universal".

No obstante, por su naturaleza apolar y por el tipo de fuerzas implicadas en el proceso de adsorción, retendrá preferentemente moléculas apolares y de alto volumen molecular (hidrocarburos, fenoles, colorantes...), mientras que sustancias como nitrógeno, oxígeno y agua prácticamente no son retenidas por el carbón a temperatura ambiente. De ahí que más de 190.000 toneladas al año (de las 375.000 producidas) se destinen a la eliminación de contaminantes procedentes de sectores muy variados, tanto en fase gas (sulfuro de hidrógeno, dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, vapores de gasolinas...) como líquida (aguas potables, industriales y residuales, tintorerías...).

Las propiedades adsorbentes de un carbón activado no dependen únicamente de la superficie y la porosidad. En particular, las sustancias polares se retienen débilmente sobre la superficie (apolar) del carbón. En estos casos, la fijación al carbono de "heteroátomos", principalmente oxígeno e hidrógeno, formando estructuras o grupos funcionales tipo ácido carboxílico, lactosas, carbonilo, etc., elevan la afinidad de las sustancias polares por la superficie del adsorbente y pueden imprimir un carácter ácido-base al carbón.



Finalmente, cuando la sustancia a eliminar tiene una polaridad apreciable, bajo volumen molecular y está muy diluida en aire, la retención a temperatura ambiente por el carbón sólo es efectiva si se impregna con reactivos específicos o se aprovechan las propiedades catalíticas del carbón. De esta manera, tras la adsorción se producen unas reacciones químicas que transforman los productos tóxicos en inertes que se desorben o quedan retenidos en la porosidad del carbón.



2.5. Características físico-químicas

2.5.1. Composición química

El término carbón activo designa un amplio espectro de materiales que se diferencian fundamentalmente en su estructura interna (distinción de poros y superficie específica) y en su granulometría.

Desde el punto de vista de la composición química, el carbón activo es carbón prácticamente puro, al igual que lo es el diamante, el grafito, el negro de humo y los diversos carbones minerales o de leña. Todos ellos poseen la propiedad de adsorber, que consiste en un fenómeno fisicoquímico en el que un sólido llamado adsorbente atrapa en sus paredes a cierto tipo de moléculas, llamadas adsorbatos y que están contenidas en un líquido o gas.

La composición química del carbón activo es aproximadamente un 75-80% en carbono, 5-10% en cenizas, 60% en oxígeno y 0,5% en hidrógeno.

2.5.2. Estructura física

El carbón activo posee una estructura microcristalina que recuerda en cierta medida a la del grafito. Esta estructura que presenta el carbón activo da lugar normalmente a una distribución de tamaño de poro bien determinada. Así, se pueden distinguir tres tipos de poros según su radio: macroporos ($r > 25$ nm), mesoporos ($25 > r > 1$ nm) y microporos ($r < 1$ nm).



2.6. Tamaño de poros

El carbón activo tiene una gran variedad de tamaños de poros, los cuales pueden clasificarse de acuerdo a su función, en poros de adsorción y poros de transporte.

Los primeros consisten en espacios entre placas graníticas con una separación de entre una y cinco veces el diámetro de la molécula que va a retenerse. En éstos, ambas placas de carbón están lo suficientemente cerca como para ejercer atracción sobre el adsorbato y retenerlo con mayor fuerza.

Los poros mayores que los de adsorción son de transporte, y tienen un rango muy amplio de tamaño, que van hasta el de las grietas que están en el límite detectable por la vista, y que corresponde a 0.1mm. En esta clase de poros, sólo una placa ejerce atracción sobre el adsorbato y entonces lo hace con una fuerza menor, o incluso insuficiente para retenerlo. Actúan como caminos de difusión por los que circula la molécula hacia los poros de adsorción en los que hay una atracción mayor. Por lo tanto aunque tiene poca influencia en la capacidad del carbón activo afectan a la cinética o velocidad con la que se lleva a cabo la adsorción.

Otra clasificación de los poros, es el de la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemists), que se basan en el diámetro de los mismos, de acuerdo a lo siguiente:

- Microporo: Menores a 2 nm
- Mesoporos: Entre 2 y 50 nm.
- Macroporos: Mayores a 50 nm (típicamente de 200 a 2000 nm)

Los microporos tienen un tamaño adecuado para retener moléculas pequeñas que aproximadamente corresponden a compuestos más volátiles que el agua, tales como olores, sabores y muchos solventes. Los macroporos atrapan moléculas grandes, tales como las que son cloradas o las sustancias húmicas (ácidos húmicos y fúlvicos) que se generan al descomponerse la materia orgánica. Los mesoporos son los apropiados para moléculas intermedias entre las anteriores.

Por lo tanto la capacidad de un carbón activo para retener una determinada sustancia no solo depende de su área superficial, sino también de la proporción de poros internos que tenga dicho carbón, y del tamaño de los mismos (un tamaño adecuado para un poro debe oscilar entre 1 y 5 veces el diámetro de la molécula a retener)



La distribución del tamaño del poro depende fundamentalmente de tres factores: el origen de la materia prima, el tipo de activación, y la duración del proceso de activación

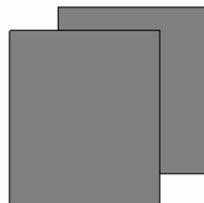


2.7. Importancia de la textura porosa de los carbones activos

Los carbones activados, pueden presentar elevadas superficies específicas, del orden de 1000 m²/g e incluso llegar a los 3000 m²/g. Los elevados valores de superficie específica se deben en gran medida a la porosidad que presentan los materiales carbonosos, siendo los microporos los que mayor contribución tienen en la superficie específica.

En principio, cabría pensar que a mayor superficie específica, mejores serán las características como adsorbente del carbón activado, puesto que también deberíamos tener mayor número de espacios para adsorber el adsorbato. Sin embargo, esto no es siempre cierto, ya que debemos tener en cuenta el posible "efecto de tamiz molecular". Así, dependiendo del tamaño de las moléculas del adsorbato, puede suceder que éstas sean mayores que algunos de los poros, y por tanto, no toda la superficie sea accesible a dichas moléculas.

Por otro lado, también hay que tener en cuenta, tanto la geometría del poro, como la del adsorbato. Así, por ejemplo, determinadas moléculas pueden penetrar en poros con geometrías del tipo "rendija" y no hacerlo en poros de dimensiones similares y geometrías cilíndricas.



Poros de rendija



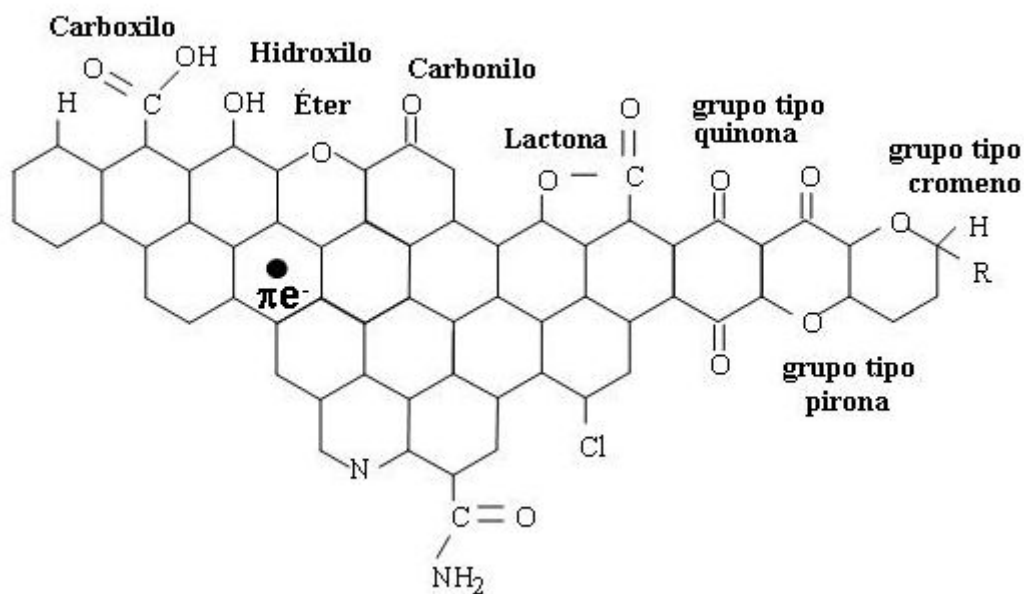
Poros cilíndricos

En numerosas ocasiones también se ha observado que determinados compuestos se adsorben muy bien en un cierto carbón activado, mientras que la adsorción es mucho menor en otros carbones activados, a pesar de poseer éstos una textura porosa, por ejemplo, una distribución de tamaños de poros y superficie específica, muy similar. Esto se debe al importante hecho de que: *una elevada superficie específica, con una buena distribución de tamaños de poros que la hagan fácilmente accesible al adsorbato, es una condición necesaria, pero no suficiente, para optimizar la preparación de un carbón activado.* Sin embargo, es necesario tener en cuenta otros factores.

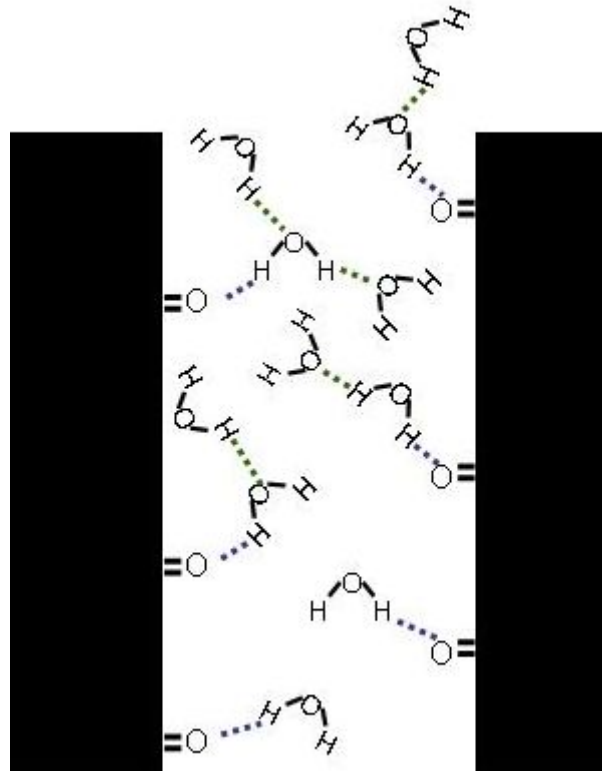


2.8. Importancia de la química superficial de los carbones activados

La superficie de los carbones puede encontrarse combinada en mayor o menor proporción con otros átomos distintos al carbono (heteroátomos), dando lugar a diferentes grupos superficiales.



Representación esquemática de los principales grupos superficiales que pueden encontrarse en un carbón. La mayoría de estos grupos son grupos oxigenados, debido a la tendencia de los carbones a oxidarse incluso a temperatura ambiente. Los electrones deslocalizados de los orbitales π juegan un papel muy importante en la química superficial de los carbones.



Representación esquemática de grupos superficiales dentro de un poro, y de los puentes de hidrógeno que forman las moléculas de agua con ellos y entre sí.

Por ejemplo, todos los carbones presentan en principio un carácter hidrófobo, no obstante podemos disminuir este carácter hidrófobo adicionando grupos superficiales polares.

Esto puede conseguirse por oxidación con algún tipo de agente oxidante. Los grupos oxigenados dan lugar a centros primarios de adsorción de moléculas de agua que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno. De esta forma se aumenta el carácter hidrófilo y la "mojabilidad" de los carbones.

En el caso de la adsorción de compuestos inorgánicos en fase acuosa esto podría resultar beneficioso. Sin embargo, en el caso de que el carbón activado vaya a ser usado para adsorber compuestos en fase gas, el hecho de que los poros estén ocupados, o incluso bloqueados, por moléculas de agua puede llegar a disminuir sustancialmente la capacidad de adsorción del carbón. De hecho este efecto combinado de oxidación/adsorción de humedad de los carbones activados se conoce como efecto de envejecimiento (ageing effect) y es algo a evitar en la medida de lo posible, especialmente para las aplicaciones en fase gas.

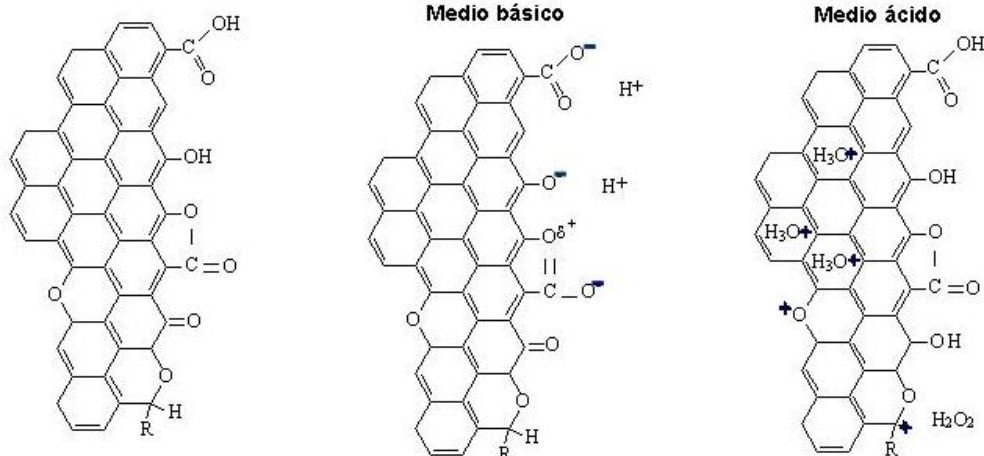


Otra faceta importante de la química superficial de un carbón activado es su naturaleza anfótera, lo cual significa que en la superficie del carbón coexisten grupos superficiales de carácter ácido y grupos superficiales de carácter básico.

El que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá tanto de la concentración de estos grupos como de la fuerza como ácido o base de los mismos. De forma intuitiva, se puede deducir que un carbón de tipo básico será preferible para la adsorción de compuestos ácidos que un carbón de tipo ácido y viceversa.

Por otro lado, los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del carbón. De forma genérica: si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del carbón (pH_{PZC} , pH en el cual el número de cargas positivas es igual al de cargas negativas de forma tal que la carga neta sobre la superficie del carbón es cero), tendremos un predominio de las cargas negativas en la superficie del carbón; por el contrario, si $pH < pH_{PZC}$ obtendremos una superficie cargada positivamente. Las condiciones en las que un carbón tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones.

Dado que el modificar el pH de los efluentes contaminantes no siempre resulta sencillo es preferible optimizar la química superficial del carbón activado teniendo en cuenta los criterios anteriores para que la adsorción sea máxima.





Representación esquemática del carácter ácido de algunos grupos oxigenados (carboxilos, hidroxilos y lactonas) y del carácter básico de los electrones deslocalizados del plano basal y de grupos oxigenados (tipo pirona, tipo quinona y tipo cromeno).

Optimizar la textura porosa y química superficial de un carbón activo no siempre es una tarea sencilla máxime si tenemos en cuenta que la textura porosa y la química superficial pueden estar interrelacionadas. Por ejemplo, un aumento en el contenido en grupos superficiales oxigenados puede modificar la textura porosa de un carbón, ya que se pueden bloquear parte de los microporos lo que disminuye la accesibilidad al sistema poroso. Un tratamiento térmico a temperaturas elevadas para eliminar grupos superficiales puede también producir un colapso de la textura porosa disminuyendo también el volumen de poros. Así, a veces puede ser necesario llegar a soluciones de compromiso cuando se pretende optimizar la textura porosa y química superficial de un carbón.



2.9. Elaboración de carbón activo

Para la elaboración de carbón activado se parte de materiales tales como las cortezas de almendros, nogales o palmeras, otras maderas y carbón mineral.

El carbón amorfo susceptible de activación puede ser vegetal o mineral:

- Carbones minerales:
 - Antracitas
 - Hulla bituminosa
 - Lignito
 - Turba
- Carbones vegetales:
 - Madera (Pino, Acacia)
 - Residuos de madera
 - Cáscara de coco
 - Bagazo
 - Huesos de frutas

Aunque el carbón activo puede fabricarse a partir de un sin número de materiales carbonosos, solamente se utilizan unos cuantos a nivel comercial, debido a su disponibilidad, bajo coste, y a que los productos obtenidos a partir de ellos tienen las propiedades que cubren toda la gama de aplicaciones que el carbón activo puede tener.

En la siguiente tabla se muestran las principales materias primas y tecnologías de activación utilizados en la producción, así como la dureza y el tamaño de poro de los productos obtenidos.

MATERIA PRIMA	ACTIVACIÓN	DUREZA O RESISTENCIA A LA ABRASIÓN	TAMAÑO DE POROS
MADERA DE PINO	DESHIDRATACIÓN QUÍMICA ¹	30-50	MACROPOROSO
MADERA DE PINO	TÉRMICA ²	40-60	MESOPOROSO
CARBÓN MINERAL BITUMINOSO	TÉRMICA ²	70-80	MESOPOROSO
CONCHA DE COCO	TÉRMICA ²	90-99	MICROPOROSO

¹ Típicamente con ácido fosfórico y en ocasiones con cloruro de zinc.

² En atmósfera saturada de vapor de agua o con gases de combustión.



Este carbón se obtiene calentando el material de que se trate al rojo vivo para expulsar los hidrocarburos, pero sin aire suficiente para mantener la combustión. A continuación y con el objeto de activar el carbón formado se expone este a un gas oxidante a altas temperaturas. Este gas desarrolla una estructura porosa en el carbón natural favoreciendo la aparición de superficies internas. Las propiedades superficiales que se obtienen como resultado dependen del material inicialmente empleado y del proceso exacto de elaboración, de modo que las variaciones posibles son muchas. El tipo de material base con el que se produce el carbón activado también puede afectar al tamaño de los poros y a las características de regeneración del carbón activado. Tras el proceso de activación, el carbón se puede separar o dividir en diferentes tamaños con diferentes capacidades de adsorción. Los dos tipos de clasificación son: carbón activado en polvo y granular.



2.10. Regeneración del carbón activo

La viabilidad económica de la aplicación del carbón activado depende de la existencia de un medio eficaz para su regeneración y recuperación, una vez agotada su capacidad de adsorción. El carbón activo granular se regenera fácilmente por oxidación de la materia orgánica y su posterior eliminación de la superficie del carbón en un horno. En este proceso se destruye parte del carbón, entre un 5 y un 10%, y es necesario reemplazarlo por carbón nuevo o virgen. Es conveniente aclarar que la capacidad de adsorción del carbón regenerado es ligeramente inferior a la del carbón virgen.



2.11. Procesos de activación

2.11.1. Proceso físico

Introducción

El proceso se inicia con la etapa de carbonización, de modo que se logre la deshidratación y la desvolatilización de forma controlada, obteniéndose un carbonizado con elevado por ciento en carbono fijo y una estructura porosa inicial. Durante la carbonización los elementos no carbonosos, como el hidrógeno y oxígeno, presentes en la materia prima, son eliminados en parte por la pirólisis del material y los átomos de carbono se organizan en estructuras microcristalinas conocidas como "cristalitas gráficas elementales". Entre estos microcristales hay espacios libres, debido a que su ordenamiento es irregular. Estos espacios o intersticios son bloqueados por carbono amorfo, alquitranes y otros residuos de la descomposición pirolítica del material celulósico.

Como resultado de ello los carbones producto de la carbonización sólo presentan una pequeña capacidad de absorción aumentándose esta capacidad a través del proceso de activación.

La activación se realiza en una segunda etapa a temperaturas entre 800 y 1100°C en presencia de un oxidante como agente activante que puede ser CO₂ y vapor de agua.

La oxidación del carbón amorfo y la gasificación no uniforme de los microcristales conduce, en la primera fase de activación, a la formación de nuevos poros, o sea, al desarrollo de una estructura microporosa.

Se puede ver que hay una gran relación entre la capacidad de absorción, como función del desarrollo de la estructura porosa, y la gasificación del material carbonoso. Por tanto el término "pérdida por combustión" (burn off) se usa como una medida del grado de activación e indica el por ciento en peso de decrecimiento del material durante la activación.

Según Dubinin, para pérdidas por combustión menores del 50% se obtienen carbones activados microporosos, si la pérdida por combustión es mayor del 75% se obtiene un carbón macroporoso, si la pérdida por combustión está entre el 50 y 75% el producto obtenido es una mezcla de estructura micro y macroporosa.



Proceso

El proceso físico de activación consiste en carbonizar la materia prima llegando al rojo vivo para expulsar los hidrocarburos, pero sin el suficiente aire para llegar a la combustión, obteniéndose así un carbón primario. Luego se expone éste a un agente oxidante, normalmente el vapor de agua, la reacción es endotérmica por lo que es necesario generar una temperatura constante (800 – 1000 °C).

El proceso físico también se conoce como activación térmica a pesar de que la activación se produce debido a una reacción (química) del agente activante (un oxidante como el aire, vapor de agua, CO₂, etc.).

A veces son necesarios ciertos **pretratamientos** como la molienda y el tamizado para obtener un tamaño adecuado del precursor. Si el precursor es un carbón coquizable será necesario entonces una etapa de oxidación para eliminar las propiedades coquizables. En otras ocasiones el material de partida es molido hasta formar un fino polvo, después compactado con algún aglomerante en forma de briquetas y luego vuelto a moler hasta obtener el tamaño deseado. De esta forma se consigue una mejor difusión del agente activante y por tanto una mejor difusión del agente activante y por tanto una mejor porosidad en el carbón activado resultante.

Otra etapa previa a la activación propiamente dicha es la **carbonización** en la cual el precursor es sometido a elevadas temperaturas (del orden de lo 800°C) en ausencia de aire, para eliminar las sustancias volátiles y dejar un residuo carbonoso que será el que se someta a la activación. Durante la desvolatilización, la salida de los gases y vapores del precursor produce una porosidad "incipiente" en el carbonizado, la cual se desarrolla aún más durante la etapa de activación.



La **activación** propiamente dicha puede ser un proceso totalmente independiente de la carbonización o llevarse a cabo a continuación de ésta. Consiste en hacer reaccionar al agente activante con los átomos de carbono del carbonizado que está siendo activado; de forma que se produce un “quemado selectivo” que va horadado progresivamente al carbonizado, generando poros y aumentando la porosidad hasta transformarlo en un carbón activado. Los agentes activantes que se suelen usar son: Oxígeno (raramente a escala industrial), aire, vapor de agua (el más usado) y CO_2 . Estos agentes dan lugar a las siguientes reacciones químicas donde se eliminan átomos de carbono produciendo así la porosidad.

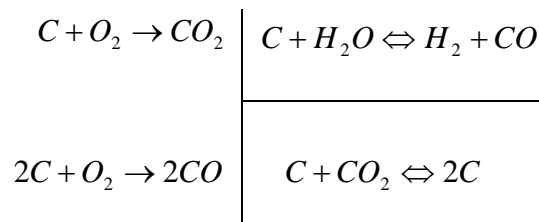
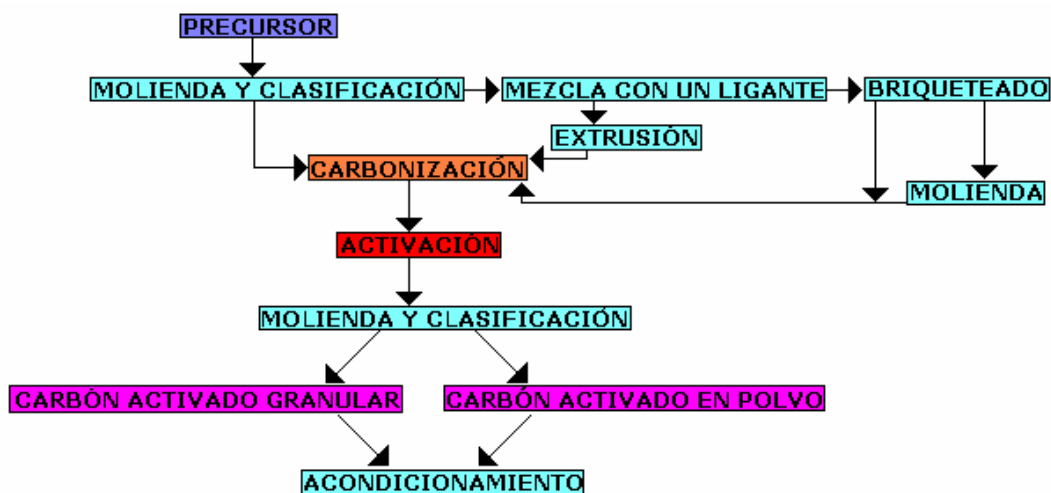


DIAGRAMA DE LOS DIFERENTES PROCESOS QUE PUEDEN TENER LUGAR EN LA ACTIVACIÓN TÉRMICA





2.11.2. Proceso químico

Introducción

Este proceso se desarrolla en una sola etapa, calentando en atmósfera inerte una mezcla del agente activante con el material de partida. Las sustancias más usadas son: ácido fosfórico (H_3PO_4), Cloruro de cinc ($ZnCl_2$), ácido sulfúrico (H_2SO_4), aunque también se han usado sulfuros y tiocianatos de potasio, cloruros de calcio y magnesio, hidróxidos de metales alcalinos, entre otras sustancias, siempre en dependencia de la materia prima original a utilizar y el mayor o menor volumen de poros de un tipo o de otro que se quiera obtener.

Entre las materias primas de origen vegetal se utiliza fundamentalmente aserrín de madera y como agente activante el ácido fosfórico (H_3PO_4). Considerando que el aserrín es un desecho y el activante se puede recuperar, hace al proceso comercialmente viable, aunque también se utilizan otras materias primas como los carbones minerales. El proceso involucra el mezclado de la materia prima original con el agente activante (deshidratante), formando una pasta que luego es secada y carbonizada en un horno, a una temperatura entre 200 y 650 °C, ocurriendo una deshidratación con el resultado final de la creación de una estructura porosa y una ampliación del área superficial. Los parámetros fundamentales que controlan el proceso de activación química y el producto a obtener son: la relación de impregnación, la temperatura de activación y el tiempo de residencia. La dependencia de la estructura del carbón con estas variables puede ser seguida por los cambios en las formas de las isothermas de adsorción.

Proceso

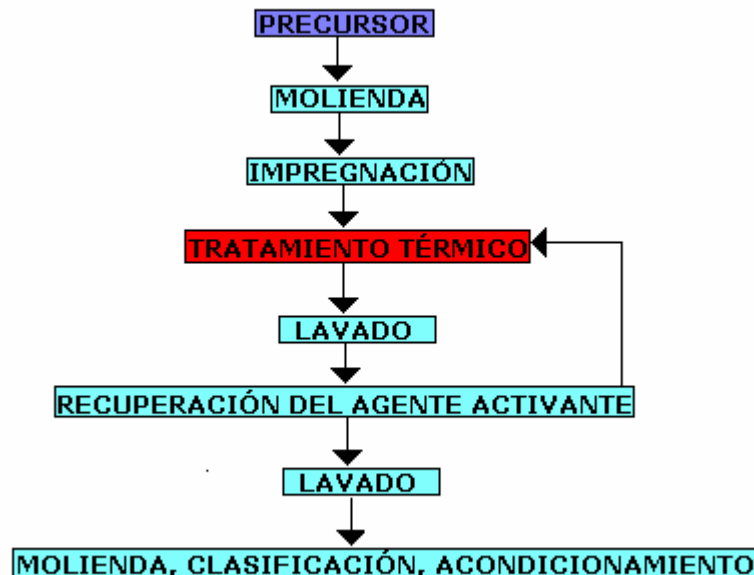
La activación química se basa en la deshidratación mediante sustancias químicas y a una temperatura media (400 – 600°C). Ésta depende de la sustancia química a utilizar para activar el carbón.

En este tipo de activación el precursor se hace reaccionar con un agente químico activante. En este caso la activación suele tener lugar en una única etapa a temperaturas que pueden variar entre 450 y 900°C. No obstante, es necesaria una etapa posterior de lavado del carbón activado para eliminar los restos del agente activante.

Existen numerosos compuestos que pueden usarse como agentes activantes, sin embargo los más usados industrialmente son el cloruro de zinc ($ZnCl_2$), el ácido fosfórico (H_3PO_4) y el hidróxido de potasio (KOH).



DIAGRAMA DE LA ACTIVACIÓN QUÍMICA



La **activación química con $ZnCl_2$** fue el método más usado hasta 1970, especialmente para la activación de residuos de madera. Su uso, sin embargo, se ha restringido mucho en la actualidad, debido a los problemas medioambientales que conlleva el uso del $ZnCl_2$. no obstante, algunos países como China aún siguen usando este método para producir carbón activado.

La **activación química con H_3PO_4** prácticamente ha desplazado al $ZnCl_2$ y los precursores en este tipo de activación son en su mayoría, como en el caso de $ZnCl_2$, residuos forestales (madera, cáscara de coco, hueso de aceituna, etc.).

La activación con H_3PO_4 implica las siguientes etapas:

- I. Molienda y clasificación del material de partida,
- II. Mezcladle precursor con H_3PO_4 (reciclado y fresco),
- III. Tratamiento térmico en atmósfera inerte entre 100 y 200°C, manteniendo la temperatura aproximadamente 1h, seguido de un nuevo tratamiento térmico hasta 400-500°C, manteniendo esta temperatura en torno a 1h,
- IV. Lavado, secado y clasificación del carbón activado, y reciclado de H_3PO_4 . La proporción H_3PO_4 : precursor más empleada suele ser 1:5 (aunque proporciones diferentes dan lugar a carbones con distintas propiedades), el rendimiento en carbón activado suele ser del 50%.



La **activación química con KOH** se desarrolló durante los años 70, para producir los denominados "carbones superactivados", con superficies específicas del orden de los 3000 m²/g. A diferencia de los otros dos agentes activantes, los precursores preferibles para la activación con KOH son aquellos de bajo contenido en volátiles y alto contenido en carbono, como los carbones minerales de alto rango, carbonizados, coque de petróleo, etc. En esta activación el KOH se mezcla con el precursor, en una suspensión acuosa o mediante una simple mezcla física, en proporciones entre 2:1 y 4:1. Cuando la impregnación tiene lugar en medio acuoso, la activación se lleva a cabo en dos tratamientos térmicos consecutivos en atmósfera inerte. El primero a temperaturas bajas, pero superiores a los 200°C (que se utiliza sólo para evaporar el agua y dispersar el KOH) y el segundo entre 700 y 900 °C.



2.12. Adsorción con carbón activo

2.12.1. Descripción de la adsorción

En términos generales el proceso de adsorción consiste en la captación de sustancias solubles presentes en la interfase de una solución, pudiendo constituirse dicha interfase entre un líquido y un gas, un sólido o entre dos líquidos diferentes

El uso del término sorción se debe a la dificultad de diferenciar la adsorción física de la adsorción química, y se emplea para describir el mecanismo por el cual la materia orgánica se adhiere al CAG. El equilibrio se alcanza cuando se igualan las tasas de sorción y desorción, momento en el que se agota la capacidad de adsorción del carbón. La capacidad teórica de adsorción de un determinado contaminante por medio de carbón activo se puede determinar calculando su isoterma de adsorción.

La cantidad de adsorbato que puede retener un adsorbente es función de las características y de la concentración del adsorbato y de la temperatura. En general, la cantidad de materia adsorbida se determina como función de la concentración a temperatura constante, y la función resultante se conoce con el nombre de isoterma de adsorción.

Las moléculas en fase gas o de líquido serán unidas físicamente a una superficie, en este caso la superficie es de carbón activo. El proceso de la adsorción ocurre en tres pasos:

- Macrotransporte: Movimiento del material orgánico a través del sistema de macroporos del carbón activo.
- Microtransporte: Movimiento del material orgánico a través del sistema de microporos del carbón activo.
- Adsorción: Adhesión física del material orgánico a la superficie del carbón activo en los mesoporos y microporos del carbón activo



El nivel de actividad de la adsorción depende de la concentración de la sustancia en el agua, la temperatura y la polaridad de la sustancia. Una sustancia polar (o lo que es lo mismo soluble en agua) no puede ser eliminada o es mal eliminada por el carbón activo. Cada clase de carbón tiene su propia isoterma de adsorción.

Las fórmulas más frecuentemente empleadas para el tratamiento de los datos experimentales de las isotermas de adsorción fueron desarrolladas por Freundlich, por Langmuir, y por Brunauer, Emmet y Teller.

1. Isoterma de Freundlich

De todas las fórmulas empleadas empleadas para el tratamiento de datos experimentales de las isotermas, la más usual para describir las características de adsorción del carbón activado empleado en el tratamiento de aguas residuales es la Isoterma de Freundlich.

La isoterma de Freundlich es la siguiente:

$$X/m = K_f C_e^{1/n}$$

donde:

X/m = cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente (carbón)

C_e = concentración de equilibrio del adsorbato en solución después de la adsorción.

K_f n = constantes empíricas.

Las constantes de la isoterma de Freundlich se determina representando gráficamente la relación entre (x/m) y C , empleando la ecuación anterior reescrita de la siguiente forma:

$$\text{Log } (x/m) = \text{log } K_f + 1/n \text{ log } C_e$$



2. Isoterma de Langmuir

La isoterma de Langmuir se define de la siguiente manera:

$$X/m = ab C_e / 1 + b C_e$$

donde:

X/m = cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente (carbón)

A, b = constantes empíricas

C_e = concentración de equilibrio de adsorbato en solución después de la adsorción.

La isoterma de adsorción de Langmuir se desarrolló adoptando las siguientes hipótesis:

- Existe un número fijo de puntos accesibles disponibles en la superficie adsorbente, todos los cuales poseen la misma energía
- La adsorción es reversible.

El equilibrio se alcanza cuando la velocidad de adsorción de las moléculas sobre la superficie es la misma que la velocidad de desorción de las mismas. Así pues, la velocidad a la que se lleva a cabo la adsorción es proporcional a la fuerza que la produce, que corresponde a la diferencia entre la cantidad adsorbida para una cierta concentración y la capacidad de adsorción a dicha concentración. A la concentración de equilibrio, esta fuerza es nula.

La correspondencia de los datos experimentales con la fórmula de Langmuir no significa que las hipótesis realizadas sean válidas para el sistema particular que se estudie, puesto que la no validez de la hipótesis puede traducirse en un efecto cancelatorio. Las constantes de la ecuación de Langmuir se pueden determinar dibujando $C/(x/m)$ frente a C empleando la ecuación anterior expresada de la siguiente forma:

$$C_e / (x/m) = 1/ab + 1/a C_e$$



3. Teoría BET

La teoría BET responde a sus autores, Brunauer, Emmett y Teller quienes desarrollaron las ideas de Langmuir para describir la adsorción multimolecular o en multicapas.

El modelo para la formación de infinitas capas moleculares conduce a la bien conocida ecuación BET:

$$\frac{p}{n^a(p_0 - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C-1}{n_m^a C} \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (2)$$

donde:

n^a y n_m^a es la cantidad absorbida a la presión de equilibrio p/p_0 y la cantidad absorbida en la monocapa respectivamente.

C es una constante la que está relacionada proporcionalmente con la fortaleza de la interacción absorbente-adsorbato y puede usarse para caracterizar la forma de la isoterma BET.

La ecuación anterior da una adecuada descripción para carbones con micro, meso y macroporosos sobre un rango limitado de presión relativa, normalmente entre 0.05 y 0.3.

El área de superficie aparente BET (A_{BET}), se calcula a través de la siguiente expresión:

$$A_{BET} = (n_m^a) (N) (a_m) \quad (3)$$

donde:

N es la constante de Avogadro.

a_m es la sección transversal de la molécula.

La aplicabilidad de la teoría BET a carbones con microporos estrechos puede tener fuertes limitaciones al asumir la adsorción en multicapa, por lo que puede ser inapropiada en poros muy estrechos. Lo que hizo que aparecieran nuevas teorías sobre la adsorción en microporos como la ideada por Dubinin y col. acerca del llenado del volumen de microporos, que constituye a priori una teoría más realista.

4. Teoría del llenado del volumen de microporos.

Dubinin y Radushkevich desarrollaron esta teoría basados en el concepto de curva característica y el potencial de adsorción de Polanyi para describir la



absorción en microporos estableciendo la relación fundamental de la teoría que es la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR):

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (4)$$

donde:

W : el volumen de adsorbato líquido en los microporos a temperatura (T). y presión relativa (p/p₀).

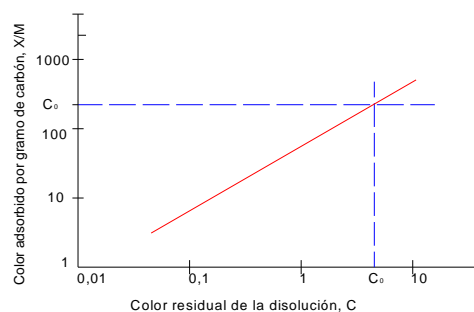
W₀: el volumen de microporos o volumen límite de adsorción en unidad de volumen (cm³ /g) o cantidad de sustancia (mmol/g).

β : el coeficiente de similitud.

Al representar la ecuación logarítmica en un sistema de ejes coordenados, se obtiene el volumen de microporos a partir del intercepto y del volumen molar, así como la superficie de microporos partiendo del volumen de éstos, el factor de conversión a líquido del adsorbato y el área molecular del adsorbato.

Algunos autores como Lippens y de Boer, Sing K.S.W., entre otros, demostraron que la relación entre el volumen absorbido (V_a) y el volumen de la capa unimolecular o monocapa del gas (V_m) si se representa frente a la presión relativa, proporciona una curva llamada isoterma estándar. Los métodos de caracterización basados en las isotermas estándar, permiten un estudio más completo de la microporosidad del absorbente y de su área de superficie, detectando la presencia de microporos y su volumen, así como la condensación capilar en mesoporos.

ISOTERMA TÍPICA DE DISOLUCIÓN





2.12.2. Diferencia entre adsorción y absorción

Cuando una sustancia se adhiere a una superficie se habla de **adsorción**, en este caso, la sustancia se adhiere a la superficie interna del carbón activo. Cuando la sustancia es absorbida es un medio diferente entonces se conoce como **absorción**. Cuando un gas es atraído dentro de una solución se habla de absorción

2.12.3. Capacidad de adsorción de un carbón

La capacidad de adsorción de un determinado carbón se puede estimar a partir de los datos de la isoterma. Si se representan los datos de la isoterma, se obtiene una gráfica como la de la siguiente figura. A partir de esta gráfica la capacidad de adsorción del carbón se puede determinar prolongando la isoterma hasta la intersección con la línea vertical trazada por el punto correspondiente a la concentración inicial C_0 . El valor de $(x/m)_{C_0}$ correspondiente a ese punto se puede entonces leer en el eje de ordenada en el gráfico.

Este valor de $C_0 (x/m)$ representa la cantidad de materia adsorbida por unidad de peso de carbón activado una vez alcanzado el punto de equilibrio con la concentración inicial de constituyente. Esta condición se debe cumplir en la parte superior de un lecho de carbón correspondiente a un tratamiento en columna de contacto, por lo que representa la capacidad de adsorción última del carbón para un constituyente determinado.

2.12.4. Factores que influyen en la adsorción de compuestos presentes en el agua

- El tipo de compuesto que desee ser eliminado. los compuestos con elevado peso molecular y baja solubilidad se absorben más fácilmente
- La concentración del compuesto que desea ser eliminado. Cuanto más alta sea la concentración, más carbón se necesitará.
- Presencia de otros compuestos orgánicos que competirán con otros compuestos por los lugares de adsorción disponibles.
- El pH del agua. Por ejemplo, los compuestos ácidos se eliminan más fácilmente a pH bajos.



Según esto podemos clasificar algunos compuestos según su probabilidad de ser eficazmente adsorbidos por el carbón activo en el agua:

1. Compuestos con muy alta probabilidad de ser eliminados por el carbón activo:

Alacloro	Desetilatracina	Malation
Aldrin	Demeton-O	MCPA
Antraceno	Di-n-butilftalato	Mecoprop
Antracina	1,2-Diclorobenceno	Metazaclor
Azinfos-etil	1,3-Diclorobenceno	2-Metilbencenamina
Bentazona	1,4-Diclorobenceno	Metilnaftaleno
Bifenil	2,4-Diclorocresol	2-Metilbutano
2,2-bipiridina	2,5-Diclorofenol	Monuron
Bis(2-etilexil)Ftalato	3,6-Diclorofenol	Naftaleno
Bromacil	2,4-Diclorofenoxi	Nitrobenceno
Bromodiclorometano	Dieldrin	m-Nitrofenol
p-Bromofenol	Dietilftalato	o-Nitrofenol
Butilbenceno	2,4-Dinitrocresol	p-Nitrofenol
Hipoclorito de calcio	2,4-Dinitrotolueno	Ozono
Carbofurano	2,6-Dinitrotolueno	Paration
Cloro	Diuron	Pentaclorofenol
Dióxido de cloro	Endosulfan	Propacina
Clorobenceno	Endrin	Simacina
4-Cloro-2-nitrotolueno	Etilbenceno	Terbutrin
2-Clorofenol	Hezaclorobenceno	Tetracloroetileno
Clorotolueno	Hezaclorobutadieno	Triclopir
Criseno	Hexano	1,3,5-Trimetilbenceno
m-Cresol	Isodrin	m-Xileno
Cinacina	Isooctano	o-Xileno
Diclohexano	Isoproturon	p-Xileno
DDT	Lindano	2,4-Xilenol
Deisopropiltatracina	Linuron	

2. Compuestos con alta probabilidad de ser eliminados por el carbón activo:

Anilina	Dibromo-3-cloropropano	1-Pentanol
Benceno	Dibromoclorometano	Fenol
Alcohol bencílico	1,1-Dicloroetileno	Fenilalanina
Ácido benzoico	cis-1,2-Dicloroetileno	Ácido o-ftálico
Bis(2-cloroetil)éter	trans-1,2-Dicloroetileno	Estireno
Bromodiclorometano	1,2-Dicloropropano	1,1,2,2-Tetracloroetano
Bromoformo	Etileno	Tolueno
Tetracloruro de carbono	Hidroquinona	1,1,1-Tricloroetano
1-Cloropropano	Metil Isobutil Ketona	Tricloroetileno
Clorotoluron	4-Metilbencenamina	Acetato de vinilo



3. Compuestos con probabilidad moderada de ser eliminados por el carbón activo. Para estos compuestos el carbón activo es una tecnología efectiva sólo en ciertos casos:

Ácido acético	Dimetoato	Metionina
Acrilamida	Etil acetato	Metil-tert-butil éter
Cloroetano	Etil éter	Metil etil ketona
Cloroformo	Freón 11	Piridina
1,1-Dicloroetano	Freón 113	1,1,2-Tricloroetano
1,2-Dicloroetano	Freón 12	Cloruro de vinilo
1,3-Dicloropropeno	Glifosato	
Dikegulac	Imazipur	

4. Compuestos para cuya eliminación no es probable que el carbón activo sea efectivo. Sin embargo si lo es en ciertos casos en los que el flujo o la concentración del compuesto son muy bajos:

Acetona	Cloruro de metileno
Acetonitrilo	1-Propanol
Acrilonitrilo	Propionitrilo
Dimetilformaldehido	Propileno
1,4-Dioxano	Tetrahidrofurano
Isopropil alcohol	Urea
Cloruro de metilo	

2.12.5. Factores que influyen en la adsorción de compuestos presentes en el aire

- **El tipo de compuesto que desea ser eliminado:** en general los compuestos de alto peso molecular, baja presión de vapor/alto punto de ebullición y alto índice de refracción son mejor adsorbidos.
- **La concentración:** cuanto mayor sea la concentración, mayor será el consumo de carbón.
- **La temperatura:** cuanto más baja sea la temperatura, mejor será la capacidad de adsorción.
- **Presión:** cuanto mayor sea la presión, mayor será la capacidad de adsorción.
- **Humedad:** Cuanto más baja sea la humedad, mayor será la capacidad de adsorción.



2.12.6. Influencia de la porosidad en la adsorción en fase gas y líquida.

Una forma simple de seleccionar un carbón activado para su uso en procesos de eliminación de gases apolares (por ejemplo hidrocarburos) o de sustancias disueltas (por ejemplo fenoles) es cuantificando su superficie. En general, una mayor superficie conlleva mayor capacidad de retención de contaminantes, y la forma de aumentarla es prolongando el nivel o grado de activación (cuantificado a través del porcentaje de carbono perdido durante el proceso o porcentaje de quemado).



2.13. Aplicaciones del carbón activo

El carbón activado tiene una amplia gama de aplicaciones tanto en polvo como granular en medio líquido y gaseoso.

Sus aplicaciones en medio líquido abarca la decoloración de licores de azúcar, potabilización de aguas (eliminación de olor, color, sustancias químicas, bacterias, tratamientos de aguas residuales, decoloración de aguas para su uso en la fabricación de bebidas refrescantes, decoloración y mejora de bebidas alcohólicas (vinos, ron), purificación de grasas y aceites comestibles, purificación de proteínas, como medicamento en la desintoxicación de personas, purificación de plasma sanguíneo, separación de elementos metálicos (oro, plata), entre otras.

Por su parte, en medio gaseoso encuentra sus aplicaciones en el almacenamiento y separación de gases, en máscaras antigás, protección antirradiativa en plantas nucleares, desodorizante de productos alimenticios. Además hoy tiene amplias perspectivas de aplicación como soporte catalítico y como catalizador.

Entre otras aplicaciones, de forma general, se pueden mencionar su utilización en filtros de cigarrillos y plantillas de calzados, entre otros.

En general, el carbón pulverizado se aplica en medio líquido mientras el granulado puede ser aplicado en ambos medios.

Recopilando las múltiples aplicaciones, destacamos:

- Eliminación de impurezas que causan color, olor y sabor en agua potable (mejora de las propiedades organolépticas en el agua).
- Tratamiento de aguas residuales (Tratamiento terciario de aguas residuales.)
- Tratamiento de agua en procesos industriales.
- Depuración de aguas subterráneas
- Depuración de aguas para piscinas
- Refinamiento de las aguas residuales tratadas
- Tratamiento de emisiones atmosféricas.
- Purificación de aire y gases.
- Decoloración de vinos, zumos y vinagres.
- Decoloración de azúcar y caramelo.
- Mascarillas de gases.
- Eliminación de olores en plantillas de zapatos.
- Potabilización de agua superficial y de pozo.
- Eliminación de cloro libre en agua potable.



- Eliminación de ozono en agua potable.
- Eliminación de geosminas, antracitas y simazinas.
- Desodorización y eliminación de gusto para productos de la industria alimenticia.
- Decoloración en industria alimenticia, farmacéutica y química.
- Eliminación de PAH's de aceites vegetales.
- Eliminación de dioxinas y purificación de aires y emisiones gaseosas.
- Eliminación de COU's y recuperación de disolventes en tratamientos de aire y gases.
- Eliminación de compuestos no orgánicos con carbones impregnados o catalíticos, aprovechando la gran superficie del carbón activo.

2.13.1. El carbón activo en tratamientos de aguas

El carbón activado es un sólido que tiene dos propiedades que lo han hecho muy útil en el tratamiento de aguas. La primera consiste en que atrapa todo tipo de contaminantes orgánicos en sus paredes, con una avidéz tal que puede dejar un agua prácticamente libre de estos compuestos. La segunda, es que destruye el cloro libre residual que no ha reaccionado después de que dicho compuesto haya realizado una acción desinfectante.

En estas funciones se ha considerado desde hace muchos años la tecnología más rentable. Debido a ello, prácticamente todas las industrias que requieren agua potable utilizan carbón activo como uno de los procesos básicos de purificación.

En cuanto a las plantas potabilizadoras municipales, existen dos realidades: la de los países "desarrollados" y las de países "en desarrollo". En los primeros, el carbón activado se aplica en casi todas las plantas. En los segundos, se aplica más bien cuando existen problemas de olor y sabor. Los primeros potabilizan el agua con carbón activado debido a que en los últimos años se ha encontrado que prácticamente ya no existe río, lago ni pozo cuyo agua se encuentre libre de contaminantes orgánicos sintéticos. Por otro lado, han surgido evidencias de que estos compuestos, aunque están presentes en muy bajas concentraciones, a largo plazo, causan graves trastornos a la salud (entre ellos algunos tipos de cáncer).

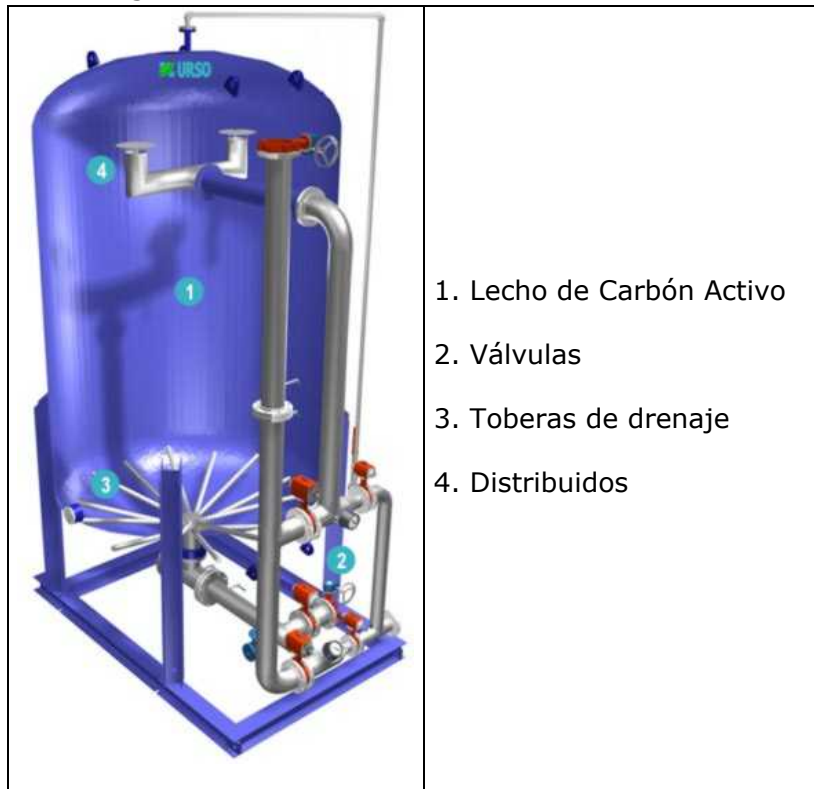
De todo lo anterior puede decirse que, por un lado, la purificación de agua con carbón activado es muy común desde hace tiempo, especialmente en el sector industrial. Por otro, que también lo es, aunque de manera más reciente, en las plantas municipales de países desarrollados. Y finalmente, que se utilizará cada vez más en el área municipal de países en vía de desarrollo.



Una de las funciones del carbón activo en el tratamiento de aguas es la eliminación de concentraciones residuales de agentes oxidantes como cloro y ozono, y de los derivados cancerígenos, trihalometanos, originados en estos tratamientos. El carbón activo actúa adsorbiendo estos productos o catalizando su paso a formas reducidas inofensivas.

Tratamiento con carbón activado Granular (CAG)

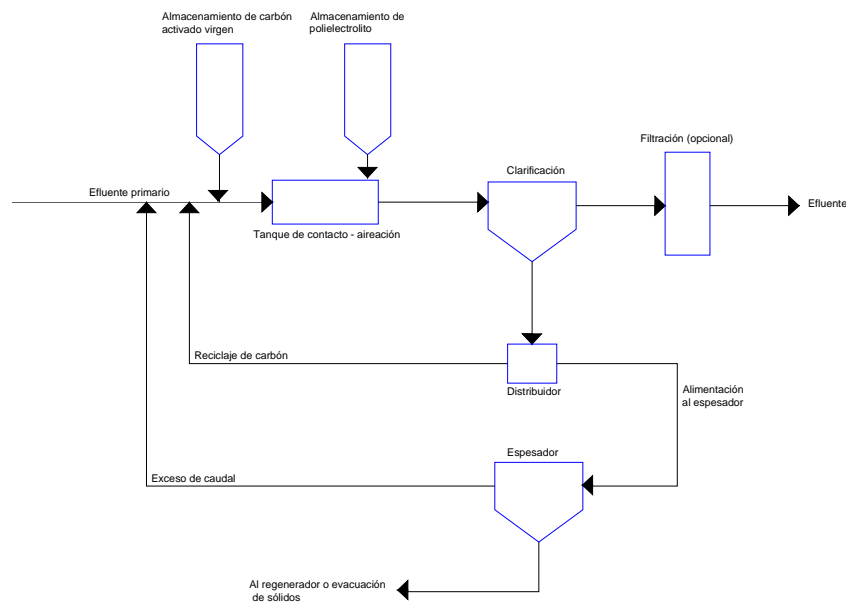
Con frecuencia, en los llamados países desarrollados, para el tratamiento de aguas con carbón activo se suele emplear una columna como medio de contacto del agua residual con el carbón activado granular. A continuación se muestra de forma esquemática una columna de carbón activado típica empleada en el tratamiento del agua residual.



El agua se introduce por la parte superior y se extrae por la parte inferior. El carbón está soportado por medio de un sistema de drenaje situado en la parte inferior. Normalmente es necesario disponer de un sistema para el lavado a contracorriente y para la limpieza de la superficie, a fin de limitar las pérdidas de carga producidas por la retención de material particularizado en su interior. Las columnas de lecho fijo se suelen emplear individualmente o conectadas en serie o en paralelo.



Con el fin de solucionar el problema de la obstrucción de la superficie del lecho de carbón, se han desarrollado sistemas de contacto de lecho expandido y de



lecho móvil.

En el sistema que emplea un lecho expandido, el agua entra por la parte inferior de la columna, permitiendo que se expanda el medio de idéntica manera a como ocurre con los lechos filtrantes durante la fase de lavado a contracorriente.

En el sistema que se basa en las columnas de lecho móvil, el carbón ya utilizado se va sustituyendo por carbón nuevo de forma continua. En esta clase de sistemas, la pérdida de carga no aumenta una vez alcanzado el punto de funcionamiento.

Tratamiento con carbón activado en polvo (CAP)

Otra manera de emplear el carbón activado en el tratamiento de aguas residuales es en polvo, el cual se puede añadir al efluente de procesos de tratamiento biológicos, directamente en las unidades de tratamiento o formando parte de los procesos fisicoquímicos.

En el caso de la adición al efluente, el carbón activado en polvo se añade en un tanque de contacto. Una vez transcurrido el tiempo de contacto deseado, se deja que el carbón sedimente en el fondo del tanque y seguidamente se extrae del mismo el agua tratada. Puesto que el carbón es muy fino, para favorecer y facilitar la eliminación de las partículas de carbón, puede ser necesario emplear un coagulante (como un polielectrolito) o llevar a cabo un proceso rápido de filtración en arena. La adición de carbón activo en polvo directamente al tanque



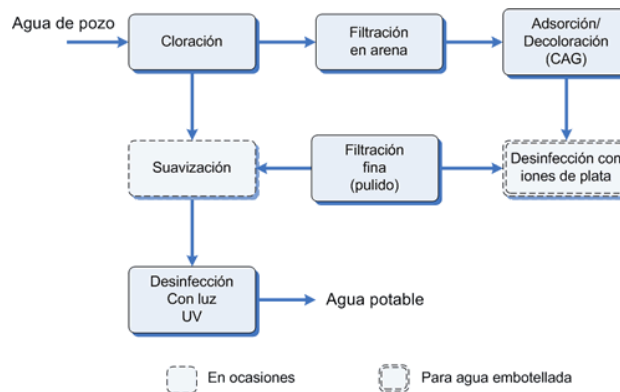
de aereación ha demostrado ser una práctica efectiva en la eliminación de algunos materiales orgánicos refractarios solubles

1. El carbón activado en la potabilización de agua

El carbón activado tiene capacidad para lograr estados de equilibrio tales, que la concentración de los compuestos adsorbibles en el agua llegue a niveles indetectables por los métodos de análisis comunes. Todo esto, aunado al hecho de que las fuentes de abastecimiento de agua potable normalmente tienen cantidades relativamente pequeñas de materia orgánica, hace del carbón activado la mejor alternativa técnica y económica para su control.

En relación al control de microorganismos, existen diversos métodos, como la cloración, la ultrafiltración, la ozonización, el calor y la radiación ultravioleta. Los más utilizados son la cloración y la radiación ultravioleta. En el caso de la cloración se utiliza carbón activado granular para eliminar el cloro residual.

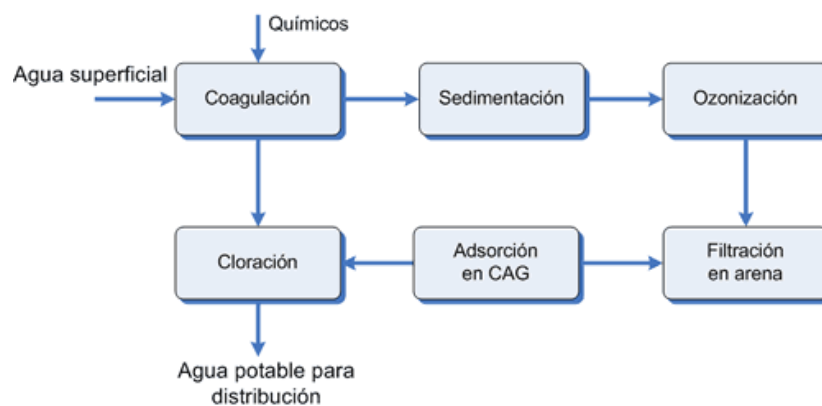
La mayoría de las industrias que producen bebidas o alimentos en general, obtienen el agua de pozos, y la someten a un tratamiento igual o similar al que se muestra en la siguiente figura.



Tren de potabilización típico en una industria de bebidas que se abastece de un pozo



Por otro lado, los municipios en muchas ocasiones se abastecen de cuerpos de agua superficiales. Las características más comunes de esta agua hacen necesario otro tipo de tratamiento. Aunque muchas plantas municipales de potabilización aún no utilizan carbón activado (la mayoría de las veces debido a razones económicas, en la siguiente figura se describe el proceso típico de una de ellas que sí lo utiliza, y en forma granular (carbón activado granular). También existe la alternativa de aplicarlo en Polvo (CAP).



Tren de potabilización típico en una planta municipal que se abastece de un cuerpo de agua superficial

Los diagramas anteriores son sólo ejemplos típicos que pueden tener diferencias, dependiendo de la calidad del abastecimiento de agua, así como de los parámetros que requieren cumplirse en el agua tratada.

2. Usos del Carbón activo en el tratamiento de aguas residuales

La adsorción sobre carbón activo, es un método de tratamiento avanzado de agua residual que se emplea para la eliminación tanto de compuestos orgánicos refractarios, como de las concentraciones residuales de compuestos inorgánicos como nitrógenos, sulfuros y metales pesados.

Normalmente las aguas por encima de los lechos de carbón activo se disponen filtros de medio granular, con el objeto de eliminar la materia orgánica soluble asociada a los sólidos suspendidos presentes en efluentes secundarios. Las elevadas concentraciones de sólidos suspendidos en el efluente provocan la aparición de depósitos en los granos de carbón, lo cual causa pérdidas de presión, canalización y obstrucción del flujo, y pérdida de capacidad de adsorción. Si la eliminación de la materia orgánica soluble no se mantiene a límites bajos, puede ser necesario aumentar la frecuencia del proceso de regeneración del carbón. La variabilidad en las condiciones de pH, temperatura y caudal también pueden afectar al rendimiento del carbón activado



3. Activación de un carbón activo

3.1. Introducción

El proyecto tiene como objetivo principal la fabricación de carbones activos con gran capacidad adsorbente (o lo que es lo mismo, elevada superficie) a partir de carbón vegetal.

El proyecto cubre los siguientes aspectos:

- Selección de un carbón vegetal adecuado
- Preparación de carbón activo
- Estudio de las variables del proceso de preparación (carbonización y activación)
- Desarrollo del proceso de fabricación de carbones activos a nivel de laboratorio.

El estudio tiene como objetivos complementarios el análisis de los parámetros tales como: naturaleza del carbón usado, tamaño de la partícula, temperatura de carbonización, temperatura de activación y agente activante. De este modo, se seleccionarán y optimizarán, en base a los resultados obtenidos, las condiciones experimentales más adecuadas para la extrapolación de estos resultados a la activación posible de un carbón.



3.2. Activación

La obtención de carbón activado está basada en dos etapas fundamentales: la carbonización de la materia prima y la activación del producto carbonizado. En general, todos los materiales carbonosos pueden ser transformados en carbón activado, siendo las propiedades del producto final dependientes de la naturaleza de la materia prima, del agente activante y de las condiciones del proceso de activación.



3.3. Métodos de activación

La activación del material carbonizado consiste en el desarrollo de la estructura porosa antes generada, mediante la adición de agentes oxidantes. La activación puede llevarse a cabo tanto por métodos denominados físicos como químicos.

3.3.1. Procesos de activación

El Carbón Activo puede fabricarse a partir de todo tipo de material carbonoso, o bien, a partir de cualquier carbón mineral no grafitico. Sin embargo, cada materia prima brindará características y calidades distintas al producto. En cuanto al proceso de activación, existen dos tecnologías básicas: activación térmica (activación física) y por deshidratación química.

3.3.2. Activación Física

El método de activación física tiene lugar en dos etapas: carbonización y activación del carbonizado mediante la acción de gases oxidantes como vapor de agua, dióxido de carbono, aire o mezcla de los mismos, siendo el oxígeno activo del agente activante el responsable de quemar las partes más reactivas del esqueleto carbonoso y el alquitrán retenido dentro de la estructura porosa; y la extensión del quemado depende de la naturaleza del gas empleado y de la temperatura de activación. Es característico en este método un bajo rendimiento en la etapa de activación (30%).

3.3.3. Activación Química

El método de activación química se caracteriza porque la carbonización y la activación tienen lugar en una sola etapa, llevada a cabo por la descomposición térmica de la materia prima impregnada con agentes químicos, tales como Ácido fosfórico, Cloruro de zinc, Hidróxido de potasio o Tiocianato potásico. La activación química se realiza casi exclusivamente para carbones producidos de materia prima vegetal de origen reciente. Se obtienen rendimientos de hasta un 50%, y la economía del proceso depende, principalmente de la recuperación del agente activante utilizado.

Este método de activación emplea agentes químicos de elevados precios en el mercado. En el presente trabajo se emplea un método alternativo, donde se emplean agentes activantes de iguales características pero a un precio menor.



3.3.4. Activación por deshidratación química

Este método solo puede aplicarse a ciertos materiales orgánicos, relativamente blandos y que están formados por moléculas de celulosa, como es el caso de la madera.

La primera etapa consiste en deshidratar la materia prima mediante la acción de un químico, tal como Ácido fosfórico, Cloruro de zinc o Carbonato de potasio.

En una segunda etapa se carboniza el material deshidratado a baja temperatura (500 a 600 °C), obteniéndose automáticamente la estructura porosa.

En una tercera etapa, el producto resultante se lava con el objeto de dejarlo tan libre como sea posible del agente químico utilizado, así como para recuperar y reutilizar este último. El grado de activación también puede variarse en este tipo de proceso, de acuerdo a la cantidad del químico deshidratante utilizado.

Cuando puede activarse una misma materia prima, tanto térmicamente como por deshidratación química, el carbón activo producido por la segunda tecnología adquiere poros cuyo tamaño es un poco mayor.



3.4. Objetivos de la activación

El objetivo de ambos procedimientos experimentales es la preparación de carbón activado mediante el método de activación química con un agente activante.



3.5. Procedimientos experimentales

Para dotar de un carácter científico a este manual, que sólo pretende ser una guía práctica sobre el carbón activo, se ha llevado a cabo experimentalmente dos de los métodos químicos de activación.

En este tipo de activación, el precursor se hace reaccionar con un agente químico activante. La activación tiene lugar en una etapa a temperaturas que pueden variar entre 450 y 900°C.

3.5.1. Activación con $ZnCl_2$

❖ Aparatos y Reactivos

Aparatos:

- Mortero
- Mufla
- Matraz erlenmeyer de 100 ml
- Filtro
- Tamiz

Reactivos:

- $ZnCl_2$ 3M
- HCl concentrado al 37%

❖ Procedimiento experimental

1. Se toman 50g de carbón vegetal y se lleva a cabo la molienda del mismo.
2. Por cada gramo de carbón molido adicionar 2 ml de una disolución 3M de $ZnCl_2$ y se deja mezclándose durante 24 horas (IMPREGNACIÓN).
3. Se mete en la mufla durante 30 minutos a 550°C.
4. Lavar la muestra obtenida con 100 ml de HCl (37% conc.) a 30°C manteniendo en agitación durante 6 horas.
5. Filtrar y lavar con agua destilada hasta obtener una conductividad eléctrica de 10-15 mS.
6. Secar la muestra a 105°C hasta peso constante (aproximadamente 1 hora).
7. Tamizar la muestra y mantener en desecador para calcular su rendimiento posteriormente.



❖ **Presentación de resultados**

El rendimiento del carbón activo se comprobará con la práctica de adsorción.

3.5.2. Activación con Ácido Fosfórico

En este tipo de activación, el precursor se hace reaccionar con un agente químico activante (H_3PO_4). La activación tiene lugar en una etapa a temperaturas que pueden variar entre 450 y 900°C.

❖ **Aparatos y reactivos**

Aparatos:

- Mortero
- Mufla
- Matraz erlenmeyer de 100 ml
- Filtro
- Tamiz

Reactivos:

- Solución acuosa H_3PO_4 al 85%
- HCl concentrado al 37%

❖ **Procedimiento experimental**

1. Se toman 50g de carbón vegetal y se lleva a cabo la molienda del mismo.
2. Por cada gramo de carbón molido adicionar 1 ml de disolución al 37% H_3PO_4 y se deja agitando a 120°C durante 24 horas (IMPREGNACION).
3. Se mete en la mufla durante 30 minutos a 550°C.
4. Lavar la muestra obtenida con 100 ml de HCl (37% conc.) a 30°C manteniendo en agitación durante 6 horas.
5. Filtrar y lavar con agua destilada hasta obtener una conductividad eléctrica de 10-15 mS.
6. Secar la muestra a 105°C hasta peso constante (aproximadamente 1 hora).
7. Tamizar la muestra y mantener en desecador para calcular su rendimiento posteriormente.



❖ **Presentación de resultados**

El rendimiento del carbón activo se comprobará con la práctica de adsorción.



3.6. Desarrollo del proyecto

La activación se llevó a cabo en tres muestras de carbón vegetal utilizado comúnmente para barbacoa. A partir del carbón original, previamente machacado y tamizado, se obtuvieron dos muestras de carbón de diferente granulometría.

La preparación de los carbones activos se realizó en dos etapas, carbonización seguida de activación.



3.7. Grado de activación-adsorción

Material

9 matraces aforados de 25 ml
Probeta de 250 ml
1 matraz aforado de 100 ml
Pipetas de 1, 5 y 10 ml
1 vaso de precipitado de 100 ml
5 vasos de precipitado de 50 ml
Matraces aforados de 100ml y 1000 ml por banco (3-4 parejas)

Reactivos

Heptamolibdato amónico
Ortofosfato ácido potásico
Metavanadato amónico

Procedimiento experimental

Preparación de reactivos

1. Reactivo vanado-molibdico (única para todos): En unos 400 ml de agua destilada, disolver 20g de heptamolibdato amónico, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \times 4\text{H}_2\text{O}$. Preparar una segunda disolución de 0.5 g de metavanadato amónico, NH_4VO_3 , en 300 ml de agua y añadir 100 ml de ácido nítrico concentrado (con guantes y gafas de protección, en la campana extractora). Mezclar ambas disoluciones en un matraz aforado de un litro y enrasar con agua destilada.
2. Disolución patrón de ortofosfato (PO_4^{3-}) (1 g/l en fosfatos) (única para todos): Preparar 100 ml de disolución patrón en matraz aforado disolviendo la cantidad adecuada (cálúlela) de KH_2PO_4 en agua destilada.
3. Disolución de trabajo de ortofosfato (0,1 g/l): Cada pareja prepara una disolución de trabajo pipeteando 10 ml de disolución patrón y enrasando a 100 ml con agua destilada en matraz aforado.

Calibrado externo

En matraces aforados de 25 ml se pipetea alícuotas de la disolución de trabajo de forma que la concentración final de fosfato sea de 3, 5, 10, 15 y 20 mg/l. Se agregan 10 ml de la disolución vanado-molibdato amónico a cada una de ellas y se enrasa con agua destilada. Agitar cada matraz para homogeneizar la disolución y dejar en reposo 10 minutos para que tenga lugar el desarrollo del color. Preparar además un blanco (disolución con 10 ml de vanado-molibdato, sin fosfato).



Preparación de las muestras problema

Pipetear 5 ml de la disolución problema y pasarlos a un matraz aforado de 25 ml.

Añadir 10 ml de la disolución vanado-molibdato y enrasar con agua destilada.

Repetir este procedimiento otras 2 veces más para tener 3 muestras problema.

Dejar reposar 10 minutos

Medidas de adsorbancia

- Ajustar el espectrofotómetro para medidas de absorbancia a 420 nm
Introducir el blanco en el aparato y ponerlo a cero.
- Medir finalmente la absorbancia a 420 nm de los patrones y de las 3 muestras.
- Construir la recta de calibrado y determinar la concentración de cada muestra problema.
- La concentración de fosfatos en la muestra problema original será el resultado de promediar los resultados de las tres medidas y aplicar el factor de dilución. El error se obtiene a partir de la dispersión de los datos: $\xi = t \cdot (s/\sqrt{N})$, donde s es la desviación cuadrática y N el número de medidas realizadas.

Determinación de fosfato por el método de adiciones estándar

Con el fin de minimizar efectos de matriz se aplica el método de adiciones estándar. Para ello se pasan 4 alícuotas del mismo volumen de muestra problema en matraces de 25 ml. A 3 de esos matraces se les añade cantidades crecientes de la disolución de trabajo. A continuación se agregarán 10 ml de la disolución de vanado-molibdato y se enrasará con agua destilada. Dejar reposar 10 minutos.

Calcular las alícuotas de la muestra problema y las adiciones de forma que la concentración estimada de fosfato no exceda de 20 mg/l.

Medidas de absorbancias:

Poner a cero el espectrofotómetro con el mismo blanco del apartado anterior y medir la absorbancia a 420 nm de cada muestra.

Construir la recta de adiciones estándar y determinar la concentración de fosfatos.

Aplicar el factor de dilución correspondiente.

Para el cálculo de errores en este apartado, pedir el resultado obtenido a 2 parejas del mismo turno de prácticas y realizar los cálculos de la desviación estándar.



A partir de los valores de adsorbancia de las disoluciones antes y después de añadir el carbón activo, se construye la recta de calibrado para los fosfatos y se calculan las concentraciones de cada disolución. Esto nos llevará a la capacidad activante del carbón utilizado.

La diferencia entre la concentración inicial (sin filtrar por el carbón activo) y final (filtrada por el carbón activo) de fosfatos nos da el porcentaje de activación del carbón.

Los resultados obtenidos del grado de adsorción son los siguientes:

Grano fino activado con $ZnCl_2$	16%
Grano grueso activado con $ZnCl_2$	13%
Grano fino activado con H_3PO_4	30%
Grano grueso activado con H_3PO_4	27%



3.8. Evaluación de resultados

Los parámetros analizados en este proyecto han sido varios:

- Naturaleza del carbón usado
- Tamaño de partícula
- Temperatura de carbonización
- Temperatura de activación
- Agente activante

Según los resultados podemos comprobar que tiene un mayor grado de activación aquel carbón que ha sido activado con ácido fosfórico que con cloruro de zinc. Siendo que la temperatura de carbonización y de activación es la misma para todos los casos, al igual que la naturaleza del carbón usado, son sólo dos las variables a tener en cuenta a la hora de analizar los resultados: pH del agente activante y tamaño de partícula.

Con respecto al pH observamos que el poder activante con ácido fosfórico es mayor que con cloruro zinc. Teniendo en cuenta que el pH del cloruro de zinc es 1 y el del ácido fosfórico es de 2,1, podemos concluir que aunque la activación se lleva a cabo de manera adecuada a un pH ácido fuerte, se obtienen mayores resultados a un pH superior.

Con respecto al tamaño de la partícula se observa un mayor poder de activación cuando hemos utilizado carbón de grano fino.



3.9. Utilizar el carbón activo de manera segura

Para este fin puede ser útil la lectura de la ficha de datos de seguridad redactada de acuerdo con la enmienda 91/155/CEE de la Comisión europea.

Nombre químico	Carbón activo
Familia química	Carbono
Fórmula química	C ($\pm 90\%$, $\pm 10\%$ óxidos minerales inertes)
Aplicación	Purificación de líquidos y gases
Número CAS	7440-44-0
Clasificación	No peligroso, no cancerígeno
No peligroso	
OSHA/PEL (polvo)	5 mg/m ³
ACGIH TLV (polvo)	10 mg/m ³
Aspecto	Negro, fijo, en pellet, granular o en polvo
Olor	Sin olor
Solubilidad	Insoluble en agua
densidad	De 0,2 a 0,75
Punto de ebullición	$\pm 4827^{\circ}\text{C}$
Punto de fusión	$\pm 3550^{\circ}\text{C}$
Punto de inflamabilidad	No inflamable
Punto de inflamación	Min. 330°C



Modo de extinción	Producto químico seco, con agua o con espuma
Modos de extinción no adecuados	Ningún conocido
Prescripciones en caso de incendio	En caso de incendio en un local cerrado, lleve un respirador bajo presión autónomo. A falta de oxígeno durante un incendio, el carbón activo puede liberar monóxido de carbono.
Peligro de incendio y de explosión excepcional	Durante la manipulación, evite el polvo inmóvil y el contacto con fuentes de ignición. El polvo móvil genera un riesgo de explosión débil. El contacto con sustancias altamente oxidantes tales como ozono, el oxígeno líquido, el cloro, etc. puede llevar a un incendio.
Ojos	Los ojos pueden irritarse y ponerse rojos al contacto con carbón activo. Lave inmediatamente con agua durante varios minutos. De ser necesario, repita para arrastrar la partícula del ojo. Sí la irritación persiste, acuda a un médico.
Piel	La piel no adsorbe el producto. Una exposición prolongada puede causar una piel seca o agrietada. Lavar con agua y jabón.
Inspirar	Ningún efecto tóxico conocido. Como es el caso con otras sustancias, la exposición prolongada debe evitarse. En caso de exposición, prever una ventilación o dirigirse hacia fuera.
Ingestión	Ningún efecto negativo, salvo una posible incomodidad física al ingerir una cantidad demasiado grande.
	Estable bajo temperaturas y presión normales. No hay polimerización peligrosa. Evitar el contacto con sustancias altamente oxidantes tales como el ozono, el oxígeno líquido, el ácido perclórico, el permanganato, la sal de cocina, etc.
Manipular	Mantener el producto seco. Evitar el polvo. Cuidado: el carbón activo húmedo extrae el oxígeno del aire. Constituye un peligro para los trabajadores en contenedores o espacios cerrados. Antes de entrar en dichos espacios: hacer muestras y fijar procedimientos para los trabajos en lugares con niveles de oxígeno



	bajos, de acuerdo con la regulación local.
Almacenar	Almacenar al interior, en un espacio seco, frío y ventilado. No fumar. Proteger de daños físicos. No almacenar en proximidad de fuentes de ignición, de sustancias altamente oxidantes y del vapor de disolventes. No almacenar en lugares donde hiela.
Verter	Limpiar con aspiradora y/o limpiar con agua y detergente. Evitar el polvo cuanto más posible. Cuando el carbón activo es usado, transportar en contenedores adecuados.
Quitar el carbón activo	Reactivar, incinerar o llevar al vertedero, según la regulación local.
Equipo de respiración	Se recomiendan mascarillas antipolvo. Prever una ventilación para reducir la cantidad de polvo.
Ropa de protección	Llevar guantes de protección y ropa cerrada para evitar contacto con la piel.
Protección de los ojos	Llevar gafas protectoras con protección lateral. Prever posibilidades para enjuagar los ojos.
El carbón activo fue probado de acuerdo con el protocolo de las Naciones Unidas sobre el "Transporte de sustancias peligrosas" para los materiales pirofóricos. El producto formalmente no corresponde a la definición de los materiales autocalentadores o de otros peligros. El carbón activo no es un material peligroso y no es sometido a regulaciones.	
Información toxicológica	No se dispone de datos toxicológicos. Clasificado como "no peligroso".
Información ecológica	No se dispone de datos. No daña el medio ambiente.
Información reglamentaria	Clasificación: no peligroso
Valores HMIS (sistema de identificación de materiales peligrosos)	Salud: 0 – Inflamabilidad: 0 – Reactividad: 0



4. Carbón activo posible

4.1 Obtención del carbón posible: Obtención de carbón vegetal

Concepto

El carbón vegetal fue definido por Kollmann en 1959 como el producto de la combustión incompleta de la madera.

Decir que el carbón vegetal es "un combustible sólido de color negro con mayor poder calorífico que la madera", no es suficiente, ya que esta definición olvida que el carbón vegetal también es un material con una gran superficie específica muy utilizado como filtro. Actualmente la importancia del carbón radica en su uso como combustible o filtro.

La diferencia fundamental entre la madera y el carbón vegetal, aparte de su apariencia física, que es muy diferente, es que el carbón vegetal tiene mayor contenido en carbono, por lo que su poder calorífico es mayor y por ello es mejor combustible que la madera. Otra diferencia importante es que el carbón vegetal es inerte, difícilmente alterable con las condiciones atmosféricas normales y no es atacado por los agentes biológicos que si atacan a la madera.

Aunque no todo el carbón vegetal se obtiene de la madera, en la mayor parte de los casos ha constituido la materia prima de origen.

Los estudiosos de la madera definen esta como el conjunto de tejidos que forman el tronco raíces y ramas de los vegetales. La madera está compuesta por células muy variadas entre las que abundan las células alargadas, en la dirección del eje del tronco del árbol. La pared de estas células (Pared celular), es lo que constituye en su mayor parte la madera. Las cadenas de celulosa y hemicelulosa están embutidas entre la lignina formando un conjunto muy resistente.

De acuerdo con todo esto, el carbón vegetal es el residuo sólido que queda cuando se "carboniza" la madera, o se "hidroliza", en condiciones controladas, en un espacio cerrado, como es el horno de carbón. Durante este proceso de carbonización o pirólisis se ejerce control sobre la entrada del aire para que la madera no se quemara simplemente transformándose en cenizas, como sucede en un fuego convencional, sino que se descomponga químicamente para formar el carbón vegetal.



En realidad, no se requiere aire en el proceso de la pirólisis; en efecto, los métodos tecnológicos modernos de producción de carbón de leña, no permiten ninguna entrada de aire; la consecuencia es de esto es un mayor rendimiento, ya que no se quema con el aire un exceso de madera y se facilita el control de la calidad.

El proceso de la pirolisis, una vez iniciado, continúa por su cuenta y descarga notable cantidad de calor. Sin embargo, esta descomposición por pirolisis o termal de la celulosa y de la lignina, que constituyen la madera, no se inicia antes de que la madera alcance una temperatura de alrededor de 300°C.

El proceso de pirolisis produce carbón vegetal que consiste principalmente en carbón, junto con una pequeña cantidad de residuos alquitranados, las cenizas contenidas originalmente en la madera, gases de combustión, alquitranes, una cierta cantidad de productos químicos (principalmente ácido acético y maternos) y una gran cantidad de agua originada del secado y de la descomposición pirolítica de la madera, que se suelta en forma de vapor.

Cuando termina la pirolisis habiendo llegado a la temperatura de aproximadamente 500°C, se deja el carbón vegetal que se enfríe sin acceso de aire; entonces puede ser descargado sin peligro, listo para su empleo.

Una importante cantidad de carbón vegetal en el mundo se produce todavía por sencillos procesos, como se describirá más adelante. Una parte de la carga de madera se quema con grandes desperdicios para generar el calor inicial y no se recupera nada de los subproductos o del calor soltado por el proceso pirolítico.

A veces para producir carbón vegetal se emplean otros materiales leñosos, como cáscaras de nueces y cortezas. Muchos residuos agrícolas pueden también producir carbón vegetal por pirolisis, pero el carbón que resulta es un polvo fino que debe generalmente ser aglomerado en briquetas, a un costo adicional.

La madera sigue siendo la materia prima preferida y más ampliamente empleada, desde el punto de vista de la disponibilidad, de las propiedades del carbón vegetal final, y por sanos principios ecológicos, y parece que no hay motivos para que esta situación cambie en el futuro.



Propiedades físico-químicas

- **Propiedades físicas**

- a. Densidad**

La densidad del carbón vegetal es una propiedad física importante ya que, densidades altas a igualdad de peso, suponen volúmenes más pequeños y por tanto más facilidad de transporte. Además en el uso industrial, interesa carbones densos ya que a igualdad de volumen producen mayor número de calorías en su combustión.

La densidad del carbón vegetal depende del material utilizado para su obtención. La densidad del carbón vegetal aumenta con la densidad del material que se utilice para su obtención.

Ya que generalmente las frondosas (encinas, robles, etc) son mas densas que las coníferas (pinos), la densidad del carbón vegetal obtenido con madera de frondosas es mayor que el de coníferas. Además si durante el proceso de carbonización, la madera ha soportado grandes presiones, el carbón vegetal obtenido es más denso.

- b. Superficie específica**

La superficie específica es el cociente entre la superficie y la unidad de masa. Los materiales con muchos poros tienen una superficie específica alta, mientras que los materiales con pocos poros la tienen baja.

Esta magnitud es especialmente importante a nivel industrial ya que los materiales con alta superficie específica suelen tener un poder de absorción de gases muy alto.

Para conseguir un carbón vegetal con alta superficie específica, que son los utilizados como carbón activo, el proceso de carbonización debe respetar la estructura natural de la madera.

Ahora bien, para que el carbón vegetal tenga alta capacidad de absorción, no basta con que la superficie específica sea alta, también es necesario que en su superficie interna no se depositen materiales alquitranosos, poco volátiles. Hay sustancias como el cloruro de Zinc, y los ácidos bóricos y fosfóricos que facilitan la volatilización o descomposición de estos materiales alquitranosos.



c. Humedad

La humedad de la madera influye mucho más en el rendimiento del carbón vegetal obtenido, que la especie de la que se obtiene el mismo.

A mayor humedad, menor rendimiento. Esto es lógico, ya que si la humedad es grande, la cantidad de materia seca es menor a igualdad de peso y por lo tanto, la cantidad de carbón obtenido es menor.

Una ventaja del carbón vegetal como combustible, frente a la madera es que el carbón vegetal aumenta muy poco su humedad con el tiempo (es inerte), mientras que la madera es muy higroscópica y su poder calorífico desciende con la humedad.

d. Resistencia a la compresión

Cuando el proceso de carbonización respeta la estructura original de la madera, y se realiza de forma rápida, llegando a una temperatura elevada, el carbón obtenido presenta mayores resistencias a la compresión. De todos modos la temperatura final no es el factor más importante. De hecho los diferentes autores que han investigado el tema, no llegan a conclusiones claras al respecto. Así se piensa que debe influir la velocidad de calentamiento, la presión que sufre la materia que se carboniza y el tipo de tecnología empleada.

• Propiedades químicas

El carbón vegetal se compone principalmente de carbono y algo de hidrógeno, oxígeno y cantidades mínimas de nitrógeno.

La composición química del carbón vegetal depende fundamentalmente de tres factores:

- Materia prima utilizada
- Temperatura de carbonización
- Tecnología de carbonización: que a su vez depende de la velocidad de calentamiento, tiempo de residencia en el horno y forma de escape de sustancias volátiles.

A igualdad de tecnologías, especies vegetales con mayor contenido en carbono provocan carbones de mayor poder calorífico.



- **Poder calorífico**

El poder calorífico se define como la cantidad de energía que desprende un combustible por unidad de masa al quemarse. A mayor contenido en carbono, mayor es el poder calorífico. También depende de la humedad, a mayor humedad, menor la cantidad de materia combustible y mayor es el calor invertido en evaporar el agua, por lo que el poder calorífico es menor.

El poder calorífico del carbón es mayor que el de la madera. La razón fundamental de esta diferencia es que en el carbón vegetal el porcentaje de carbono es más alto que en la madera. De hecho el proceso de carbonización se considera óptimo cuando el carbón vegetal obtenido presenta altos porcentajes de carbono y por tanto alto poder calorífico.

Procesos de obtención de carbón vegetal

La fabricación de carbón puede ser dividida en varias fases o unidades operativas, que son:

- Cultivo de la leña
- Cosecha de la madera
- Secado y preparación de la madera para la carbonización
- Carbonización de la madera para obtener el carbón vegetal
- Tamizado, almacenamiento y transporte a depósito o puntos de distribución.

No debe olvidarse que la fabricación de carbón requiere otras materias primas auxiliares. Los hornos necesitan arcilla para sellar y para hacer un barro viscoso para el enfriamiento, y ladrillos, que deberán hacerse en lo posible cerca del sitio de fabricación del carbón vegetal. Las fosas de tierra y las parvas requieren tierra de textura adecuada y grandes cantidades de paja, hojas y ramas. Los hornos metálicos requieren arena, soldaduras a gas, elementos para cortar y reparar las planchas metálicas. Todos los procesos de carbón vegetal necesitan agua para enfriamiento para apagar el fuego y para preparar el barro viscoso con arcilla. Sobre todo, el proceso requiere globalmente en la actualidad una cierta cantidad de combustibles líquidos para el cultivo y cosecha de la madera, para el transporte de la madera y del carbón y para el transporte vario del personal y del equipo auxiliar etc.

Lo anterior es fundamental para el éxito de la operación carbón vegetal, pero otros elementos que no pueden ser olvidados son los alimentos, las viviendas y otras infraestructuras para los obreros, y la provisión de forraje, cuando se usan animales de trabajo para el transporte. Por todo ello y dado los costes derivados de la fabricación de Carbón Activo nos centraremos en tecnologías artesanales ya que estas requieren menor coste de inversión



Tecnologías empleadas

De manera general todas las tecnologías crean una barrera física que aísla la madera del exterior para evitar que el oxígeno del aire incendie la madera y así lograr el proceso de carbonización.

En función de la tipología de dicha técnica podemos diferenciar tres grandes grupos:

- Artesanales
- Semindustriales
- Industriales

A continuación, se detallan algunas de las técnicas más empleadas agrupándolas atendiendo a la clasificación anterior:



		Separación entre la madera y el aire ambiental	Procedencia del calor
Artesanal	Parva tradicional	Tierra	
	Parva sueca con chimenea	Tierra	De la propia madera
	Fosa de tierra	Tierra	De la propia madera
	Horno casamance	Tierra	
Semindustriales	Horno de colmena brasileño	Ladrillo	De la propia madera
	Horno media naranja argentino	Ladrillo	De la propia madera
	Horno de colina	Ladrillo	De la propia madera
	Horno Missouri	Cemento armado	De la propia madera
	Horno Schwartz	Ladrillo acero	
	Horno metálico español	Acero	
	Horno TPI	Acero	De la propia madera
	Horno carbofrance	Acero	De la propia madera
	Horno bataillon	Acero	
	Horno magnien	Acero	
Industriales	Horno lambiotte	Acero	De la propia madera
	Horno Pillard	Acero	De la propia madera
	Aldred process plant	Acero	De la propia madera
	Horno Coppe	Acero	De la propia madera
	Horno Lurgi	Acero	De la propia madera



Tecnologías tradicionales

- *Parva tradicional*

La tierra ha sido utilizada desde los inicios de la carbonización como barrera física para separar la madera que se está carbonizando del aire exterior. Así las primeras carboneras utilizaron tierras para separar la madera que se carboniza del aire que la rodea. En la actualidad se sigue empleando tierra, debido fundamentalmente a que las carboneras de tierra no suponen ningún desembolso inicial de capital.

El control de este proceso es complicado, por ello ésta es la técnica que produce el carbón más irregular. Sin embargo, una de las mayores ventajas de esta técnica es su adaptabilidad.

Las formas y dimensiones de las parvas oscilan desde una parva en forma de tronco de cono con diámetro inferior de 2-3 m, diámetro superior de 1 m y altura muy variable, hasta una parva en forma de tronco de cono con más de 30 m de diámetro inferior, más de 15 m de diámetro superior y altura variable.

Ésta es la tecnología ideal para la producción de carbón vegetal a pequeña escala, aunque en ocasiones ha sido usada a gran escala, sobre todo para la obtención de carbón vegetal para la industria siderúrgica.

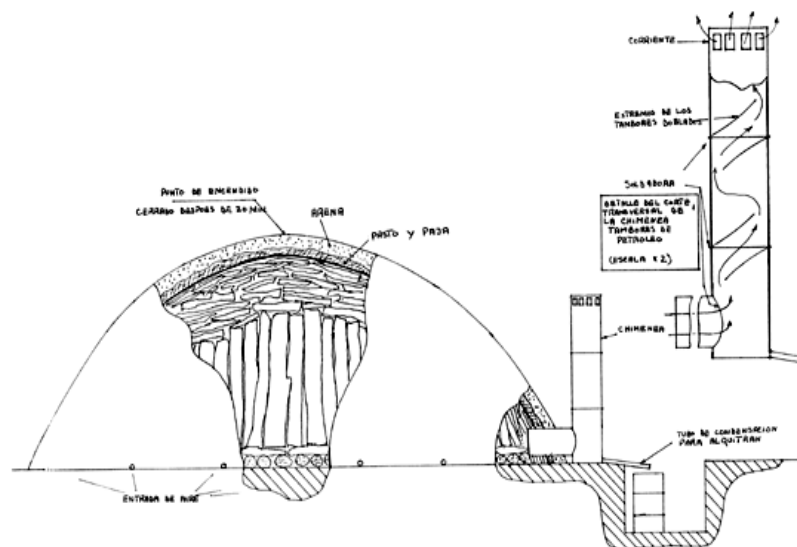


La construcción de la parva se realiza del siguiente modo:

En primer lugar se colocan trozas grandes cruzadas entre si para permitir el flujo de aire, colocándose sobre ellas posteriormente el resto de las trozas a carbonizar.



Se procura que en la base de la parva haya huecos que permitan la entrada de aire. Estos huecos son los que servirán de elemento de control del proceso, ya que a medida que se realiza la carbonización van siendo taponados con barro. Cuando la carga se ha carbonizado y se desea enfriar el carbón obtenido y detener el proceso, se taponan todos los huecos, con lo que se evita la entrada de aire y el proceso se ralentiza.



La dificultad de controlar el flujo de aire durante el proceso hace que la construcción de la base de la parva sea un factor fundamental, sobre todo la correcta distribución de los huecos y la construcción de canales en el interior por donde circule el aire. Si estos canales están mal distribuidos en un principio, su redistribución cuando ya se ha encendido la parva es difícil y sobre todo peligrosa, ya que puede provocar quemaduras.

El número de estos huecos, también llamados "aperturas tomas de aire", para una parva de 4 metros de diámetro en la base suele ser de 6 a 10. Estas tomas han de estar uniformemente repartidas a lo largo del perímetro de la base y es mejor que sobren a que falten, ya que si sobra alguna se pueden taponar con tierra o barro.

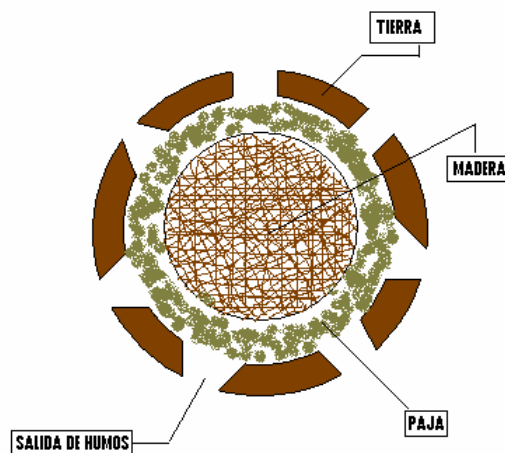
En algunos casos se colocan trozas, a modo de poste, a lo largo del perímetro de la parva con el fin de facilitar la colocación de la carga, también se colocan postes en el centro de la parva. Cuando se termine de construir la parva, estos postes centrales son retirados y el hueco que queda hace las veces de chimenea facilitando el tiro de aire.



La parva suele tener forma troncocónica o de montículo. Las trozas mayores, que serán las más pesadas, son las que dan solidez a la parva y se colocan en la parte inferior. Los espacios que aparecen entre las trozas grandes son rellenados con maderas de dimensiones menores, obteniéndose así una parva más compactada y densa.

La superficie exterior de la parva debe ser lo más uniforme posible y ello se consigue colocando maderas de pequeñas dimensiones. No debe quedar ninguna troza libre con posibilidad de movimiento o capacidad de rodar sobre las inferiores.

Entre las trozas siempre quedarán huecos que permitan el flujo de aire. Estos huecos deben estar uniformemente repartidos existiendo una o varias aperturas en el techo de la parva por donde sale el aire utilizado en la carbonización.



Una vez apilada la madera y después de que se ha secado se procede a tapar la parva. Para taparla se utilizan ramillas con hojas, paja, hierba, etc. Sobre esta capa se echa otra de tierra procurando que no sea arcilla, ya que puede encoger mucho con el calor desprendido en la carbonización, y formar una costra que impida totalmente la salida de aire o rajarse dejando grandes grietas. La mejor tierra es la franco – arenosa ya que se altera poco con el calor.

La correcta ejecución del tapado de la parva es vital para el futuro control del proceso. Hay que lograr un equilibrio entre las tomas de entrada y las zonas recubiertas. El número de tomas ha de ser suficiente para que entre y salga aire. Si no existieran estas tomas, el proceso sería muy lento. Si hay más tomas de lo debido puede entrar aire en exceso y entonces la madera se quemaría, llegando a incendiar la parva. El tapado debe ser siempre revisado tanto al comenzar el proceso como durante la carbonización.



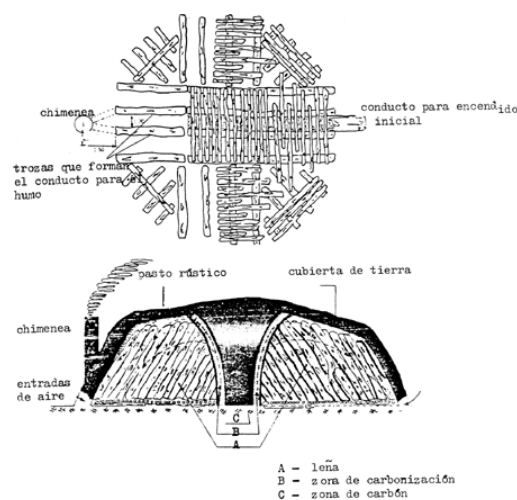
Hay dos formas de encender la parva, la más usual es quemar la madera en algunos huecos inferiores o introducir carbón de madera ardiendo en estos huecos. Otra forma es meter carbón o madera ardiendo por el agujero superior de la parva de forma que incendien la madera más cercana sin llegar a quemarla totalmente.

El tiempo que transcurre desde que se enciende la parva hasta que la madera se ha carbonizado depende de factores como climatología, tamaño de la parva, humedad y dureza de la madera y sobre todo correcto control del proceso, además el terreno de asentamiento de la parva debe ser preferiblemente llano, lo más compacto posible y bien drenado.

- Parva sueca con chimenea

Para realizar la carbonización de forma correcta es necesario asegurar que el flujo de aire que circula entre la madera sea uniforme. Si las cantidades de carbón que se precisan no son altas, esta parva proporciona resultados aceptables. Pero si la cantidad y calidad del carbón requerido son altas, se pueden introducir una serie de mejoras encaminadas a facilitar la entrada de aire en el proceso, y garantizar la salida de humos.

Para facilitar la entrada de aire en la parva se coloca en su base una red o rejilla cuadrículada, formada por troncos separados entre sí. Sobre esta rejilla se apila la madera. Los lugares de entrada de aire serán más de uno.



Para mejorar la salida de humos se puede añadir en el extremo opuesto al utilizado para encender la parva, una chimenea conectada a un conducto hueco



en el interior de la parva. Así esta chimenea aumentaba el tiro y los humos salían por ella sin encontrar obstáculos.

La capacidad de la parva sueca oscila entre 100 y 250 m³ y los tiempos empleados serán:

- carga de madera : 4 días
- carbonización de la parva: 6 días
- enfriamiento del carbón 10 días
- descarga del carbón: 4 días
- Total: 24 días

- Fosa de tierra

Este método, muy utilizado en países africanos como Ghana, consiste en excavar una fosa donde se echa la madera a carbonizar y luego se tapa con tierra vegetal.

El inconveniente que presenta frente a la parva es que hay que cavar una fosa, pero al igual que ocurre con la parva no requiere ningún desembolso económico, ni al comienzo del proceso ni durante el transcurso del mismo.

El carbón vegetal obtenido es muy irregular. Generalmente el proceso de carbonización comienza en un extremo de la fosa y termina en otro. Debido a esto, el carbón vegetal del inicio suele estar más quemado, contiene volátiles y puede quedar convertido en cenizas, desperdiándose madera. Mientras que en el otro extremo de la fosa, la madera solo se carboniza parcialmente, incluso no se seca correctamente no llegando a convertirse en carbón en su totalidad.

Se distinguen dos tipos de fosas de carbón vegetal. Unas pequeñas de hasta un metro de ancho y otras mayores, de varios metros de ancho.

En el caso de las de menor tamaño, tras excavar la fosa, se prende fuego en su interior y se añade madera de pequeñas dimensiones, lo más seca posible, para que provoque un buen fuego. A continuación se añade madera hasta tapan la fosa, de modo que el fuego se apague pero continúe la combustión sin llama. Cuando se ha llenado la fosa de madera se cubre con hojarasca, pasto o hierba y luego con otra capa de tierra, dejando huecos para que entre el aire.

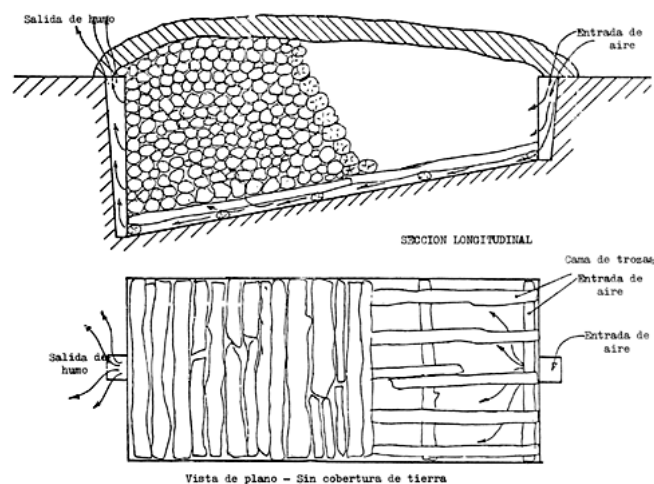
El carbón vegetal obtenido por este proceso, no presenta una calidad uniforme, aunque es un carbón aceptable para uso doméstico.



Uno de los problemas que presenta este tipo de fosa, es el originado por el agua de lluvia, la cual puede arrastrar los gases piroleñosos que han quedado condensados en la capa de tierra con que es tapada la fosa. Estos gases, ya en estado líquido, son arrastrados e incorporados al carbón vegetal que se está produciendo. Esto hace que la calidad del carbón disminuya sensiblemente, dando lugar a un carbón cuyo uso es mucho más restringido.

Las más ampliamente utilizadas son las fosas mayores, de 20 a 30 m³, cuya longitud oscila entre 4 y 8 metros y su anchura ronda en torno a 2 – 4 metros. La profundidad es variable ya que la zona de encendido suele ser menos profunda (entre 1 y 2 metros) que la zona opuesta (de 2 a 3 metros).

En estas fosas es necesario realizar unos canales que permitan la entrada de aire y la salida de humos. Estos últimos suelen ser construidos con unas tablas que tapen el canal en mayor o menor medida, consiguiendo de este modo controlar el tiro de humo y por tanto la carbonización



En el fondo de la fosa se colocan unos troncos en sentido perpendicular a la dimensión mayor de la fosa, y separados entre sí. Sobre ellos y también en forma perpendicular, se colocan otros, manteniendo cierta separación entre los mismos de modo que se permita la libre circulación del aire.

A continuación se rellena la fosa con la carga que se desea carbonizar y que suele estar constituida por trozas de 2 a 4 metros, generalmente colocadas perpendicularmente al largo de la fosa. Los huecos dejados entre los troncos mayores son rellenos con otros de menor dimensión o con ramas, procurando que la fosa esté lo más llena posible.

A continuación se procede a taparla con una capa de tierra, ramas u hojas y luego con otra capa de tierra.



Hay que tener en cuenta que la carga, a medida que se va carbonizando cede, es decir, el volumen ocupado por la madera a medida que se carboniza, va siendo menor. La reducción oscila entre un 20 – 40 %, obteniendo un volumen de carbón del 60 .80 % del inicial. Además como la tierra que recubre la fosa se calienta y pierde humedad, es normal que se formen grietas. Estas grietas deben ser selladas con rapidez, para evitar que se formen corrientes de aire que incendien la carga.

Cuando la tierra que cubre la fosa se ha hundido desde el extremo de encendido hasta el extremo de escape de humos se piensa que el proceso ha concluido.

Realizada la carbonización y antes de descargar la fosa, es preciso detener el proceso y dejar que el carbón se enfríe. Para detener el proceso lo que se suele hacer es sellar totalmente la entrada de aire con tierra o barro, de esta manera la madera no puede seguir carbonizándose.

Como los humos, en su escape por un extremo de la fosa, arrastran materiales volátiles (ácidos piroleñosos, ácido acético, metanol, alquitranes, etc.) estos quedan retenidos en el carbón de este extremo. Así pues existen importantes diferencias entre este carbón y el resto de la carbonera. Si el flujo de aire dentro de la fosa está mal dirigido, y hay zonas por las que no circula convenientemente, se forman tizones, es decir, trozos de carbón vegetal insuficientemente carbonizados que cuando son calentados posteriormente contienen alquitranes.

Para mejorar la calidad del carbón obtenido se intenta una mejor circulación de los gases. Esto se consigue colocando chimeneas metálicas de sección circular o rectangular en algunos puntos del perímetro de la fosa. Estas chimeneas han de estar distribuidas de forma uniforme procurándose que sean taponadas cuando la fosa se cargue.

- *Horno Casamance*

Consiste en una parva de tierra a la que se le ha añadido una chimenea, en cuya base se coloca un recipiente o se hace un hueco en el suelo para recoger los condensados.

La forma del horno Casamance es similar a la descrita en los casos anteriores. El encendido se realiza en la parte más alta de la parva (en su centro aproximadamente). Una vez encendida la madera, se deja pasar de 20 minutos a una hora hasta que se asegure que la madera arde y la parva tiene tiro. La chimenea suele estar construida con bidones vacíos de gasolina o gasoil y está unida mediante un tubo a la parte inferior de la parva.



En su base la parva tiene dos capas de madera, una en disposición radial y otra encima de la anterior y cruzada con ella de forma tangencial para sí facilitar la salida de humos. En la base una serie de huecos permitirán la entrada de aire.

Una vez que el proceso ha comenzado y se ha cerrado el hueco central, por el que se encendió el horno Casamance, es necesario abrir, alrededor de la base, bocas de ventilación, que no deben estar cerca de la chimenea, ya que entonces el aporte de aire por otras bocas se vería considerablemente reducido y se quedarían zonas en las que la madera no quedaría carbonizada en su totalidad.

Si el costado en el que se sitúa la chimenea está totalmente carbonizado, la chimenea se debe quitar del mismo. Si por el contrario la chimenea no tira, debe procurarse que lo haga, y esto se consigue encendiendo un fuego en sus proximidades.

Cuando el humo sea azul, al igual que ocurre con parvas tradicionales, querrá decir que el carbón se está quemando y entonces se puede retirar la chimenea y tapar totalmente la parva.



4.2 Posibles procesos de obtención del carbón activo posible

4.2.1 Obtener carbón activado a partir de una sustancia orgánica (sacarosa)

Uno de los componentes químicos esenciales de los glúcidos es el carbono; la fórmula empírica de la mayoría de ellos es: $C_nH_{2m}O_m$, o $C_n(H_2O)_m$, de donde procede el nombre de carbohidratos o hidratos de carbono, lo que indica que se trata de compuestos en los que la porción de oxígeno e hidrógeno guarda la misma relación estequiométrica que en el caso del agua; lo que queda una vez retirada ésta, es sólo carbono. Esta disposición, parece confirmarse con el fuerte calentamiento de los glúcidos, ya que amarillean, pardean, se ennegrecen y quedan convertidos en un fino carbón, obteniéndose agua en el destilado, reacción muy conocida desde hace mucho tiempo y se puede realizar de dos métodos: mediante deshidratación térmica y por deshidratación química con un ácido concentrado como el sulfúrico, que produce también una suspensión de carbón finamente dividido al calentar algunos glúcidos en su seno.

En condiciones menos drásticas, los ácidos provocan una deshidratación parcial con resinificación parecida a la que se obtiene con un calentamiento no demasiado fuerte de un glúcido en seco (caramelo), con compuestos en los que la proporción entre carbono y oxígeno-hidrógeno sube progresivamente mediante la formación de resinas que adquieren colores variados, en algunos casos diferentes, según el glúcido tratado.

El carbón activado obtenido en la destilación seca de la sacarosa está finamente dividido, como puede observarse por su elevada superficie de adsorción, que extrae la fucsina de su dilución. La unión de este tipo es física, una simple adsorción, como se demuestra al eluir colorante con la adición de un disolvente con elevada apetencia por el colorante, como lo es el etanol.



▪ **Método 1: Obtención de carbono por deshidratación térmica**

Material / Reactivos

- 2 tubos de ensayo. Sacarosa.
- 1 varilla de vidrio. Solución acuosa de fucsina básica al 0.1%.
- Algodón Etanol al 96%.
- Embudo de tallo corto.
- Mechero Bunsen.
- Pipetas graduadas.
- Mortero con pistilo.

Diseño experimental

1. Pesar una pequeña cantidad de sacarosa.
2. Calentar el tubo a llama directa. Cuando el caramelo se vaya oscureciendo y ya no desprenda gases se forma una masa amorfa de carbón.
3. El carbón obtenido se tritura con una varilla de vidrio dentro del mismo tubo.
4. Extraer el sólido y pesarlo (calcular el % en peso de carbón activo obtenido).
5. Pulverizar en el mortero y guardar en otro tubo tapado.
6. Al embudo se le introduce una torunda de algodón (algodón ligeramente mojado) en la rama estrecha (de modo que lo tapone, pero que permita el paso de líquidos).
7. Colocar sobre el tapón el carbón obtenido.
8. Verter con cuidado unos mL de solución de fucsina básica encima del carbón, con cuidado (el líquido que va filtrado es prácticamente incoloro ya que la fucsina ha sido absorbida en el carbón activo).
9. Añadir 3mL de etanol (el filtrado será ahora de color rojo ya que el etanol ha desplazado la fucsina de su adsorción sobre el carbón activo).
10. El sólido retenido en el tapón de algodón es el carbón activado.



▪ **Método 2: Deshidratación química con un ácido concentrado**

Material / Reactivos

Vaso de precipitado de 250mL azúcar.
Agitador. H₂SO₄ concentrado.
Papel filtro. Agua destilada.
Aro metálico. Solución de anilina.
Matraz kitazato. Carbón activado Q. P.
Mortero y pistilo.
Crisol o cápsula de porcelana.
Embudo de porcelana.
Embudo Buchner.
Pipeta.
3 tubos de ensaye de 16x150mm.
Embudo de tallo corto.
Soporte universal.

Diseño experimental

1. Pesar 10g de azúcar en una balanza granataria y colocarlo en un vaso de precipitado de 250mL.
2. Agregar lentamente 10mL de ácido sulfúrico concentrado agitando vigorosamente (evitar que se enfríe la reacción calentando el vaso con la mano), hasta la formación del carbono.
3. El carbón que se obtiene se filtra al vacío y se lava con 100mL de agua destilada.
4. Dejar secar 5min al vacío, pesar en una cápsula de porcelana y secar en el mechero por 5 minutos.
5. Moler en el mortero hasta obtener un polvo muy fino, este se activa en la estufa calentando de 200°C a 300°C por 30min y se deja enfriar.
6. Se coloca el carbón activado obtenido en un embudo de tallo corto sobre papel filtro, se agregan lentamente 2mL de anilina.
7. En otro embudo depositar la misma cantidad de carbono activado comercial, agregar 2mL de solución de anilina lentamente.
8. Observar diferencias en ambos casos.



4.2.2 Carbón activo a partir de la cáscara de coco

A partir de la cáscara de coco es posible obtener diferentes tipos de carbones activados para aplicaciones diversas variando las condiciones de preparación. Por ejemplo, activando la cáscara de coco a alta temperatura (800 °C) en presencia de vapor de agua se puede obtener un carbón hidrofílico (afinidad con el agua), microporoso (con ultramicroporos de diámetros < 0.7 nm), apropiado para aplicaciones que involucran separación de gases; pero, si se activa a menor temperatura (450 °C) usando un agente químico, como ácido fosfórico o cloruro de zinc, se puede obtener un carbón hidrofílico de poros más anchos (con mesoporos > 2 nm) apropiado para aplicaciones en fase líquida [Reinoso, (2005)]. Además, de obtener una amplia distribución de poros, el carbón activado obtenido de la cáscara de coco resulta con mayor dureza y resistencia, comparado con el obtenido de madera. Otra ventaja que ofrecen los carbones activados obtenidos de materiales orgánicos, en relación a los obtenidos de materiales inorgánicos, es que en los primeros, el porcentaje de cenizas es menor.

El coco como materia prima a nivel mundial es muy abundante. Se produce en más de 90 países en el mundo, no obstante sólo en una docena de ellos se concentra el 91.1% de superficie plantada con este cultivo. Los países asiáticos son los que cuentan con la mayor extensión. Los dos únicos países en América que forman parte de este grupo son Brasil con 2.4% y México con 1.4% ocupando el doceavo lugar. En México, el estado de Guerrero es el que presenta la mayor superficie (51.8%) plantada por cocoteros [Sagarpa, 2001]. En el 2002 México reportó una producción anual de coco de 959,000 toneladas [Cofupro, 2002].

El cocotero, es la más importante de todas las palmeras. Es conocido como el árbol de la vida, ó el árbol de los mil usos, su fruto, hojas y madera, proporcionan a muchos pobladores rurales de alimento, bebidas, combustible y alojamiento. Aunque su uso predominante es el de la producción de copra (la carne seca del coco), de la que se obtiene aceite, muy bien cotizado en las industrias de alimentos y cosméticos, y los residuos que quedan, se usan para pasto animal. La cáscara dura o endocarpio del coco se usa como combustible de alto valor calorífico (7500–7600 cal/g), y también sirve de materia prima para la obtención de carbón activado.

Debido al gran auge del mercado del carbón activado resulta conveniente estudiar las posibilidades de expansión en la utilidad y la producción del cocotero. Así, si se considera que una hectárea en una hacienda de cocos puede producir unos 10 mil cocos por año, y que cada coco tiene una cáscara de aproximadamente 200 gramos se tendría entonces, 2 Toneladas de cáscara de coco por hectárea. Para obtener una tonelada de carbón activado se necesitan



aproximadamente 11 toneladas de cáscara de coco [Soyentrepreneur, 1998]. Los requerimientos de producción que se estiman para la unidad que se propone son de aproximadamente 600 toneladas anuales de carbón activado.



5. Glosario de términos más frecuentemente usados en el campo de los carbones activos

Adsorbato

Son aquellas sustancias absorbidas por un carbón activo o por otro material adsorbente.

Adsorbente

Material, como el carbón activo, en el que se verifica el fenómeno de la adsorción.

Adsorción

Adhesión de un finísimo estrato de moléculas, líquidas o gaseosas, a la superficie de sólidos (por ejemplo, carbón activo) con los que aquéllas entran en contacto.

Área superficial

Es la cantidad de superficie referida al conjunto de los poros del carbón. Se la determina en base a una isoterma de adsorción, según el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET). Se expresa en m²/g.

Carbón Activo

Carbón que ha sido "activado" a alta temperatura mediante calentamiento por vapor de agua y anhídrido carbónico o agentes deshidratantes, lo que da lugar a una estructura porosa interna enormemente desarrollada.

El área superficial de un carbón activo es del orden de los 1000 m² / g.

Carbones anisotrópicos

Carbón cuyas propiedades son función de su dirección cristalográfica (carbón grafitable). En caso de no serlo se trata de un carbón no-grafitable)

Carbón grafitable

Ver carbón no grafitable

Carbón lavado

Carbón que ha sido sometido a la acción de una solución ácida a fin de disolver las cenizas en él contenidas.



Carbón no grafitable

Carbón no grafitico que no puede transformarse en grafito solamente mediante un tratamiento térmico, a presión atmosférica o menor. El caso opuesto lo constituye un carbón no grafitable.

Carbonización

Proceso de formación de un material con un mayor contenido de carbono que el precursor orgánico. Suele ser un proceso de pirólisis que da lugar a un residuo carbonoso casi puro.

Carga hidráulica

Cantidad específica que fluye a través de una columna, expresada como razón del caudal por unidades de superficie (ej. $[m^3/h]/[m^2]$).

Cenizas

Contenido mineral del carbón activo. Se definen normalmente en % del peso de la muestra calcinada con respecto a la muestra que se examina.

COD

Es la medida de la concentración de material orgánico presente en una solución. Representa la cantidad de oxígeno, expresada en mg/l, necesaria para la oxidación completa de las sustancias orgánicas presentes (incluidos anhídrido carbónico y agua) mediante un potente agente oxidante y dadas particulares condiciones de acidez.

Columna de carbón

Una columna rellena con carbón activo granulado cuya función primaria es la adsorción preferente de tipos de moléculas específicos.

Densidad aparente

Es el peso por unidad de volumen de una masa homogénea de carbón activo. Para asegurar la sedimentación uniforme del carbón granulado en el cilindro medidor, se utiliza un sistema de alimentación mediante tolvas vibrantes.

Densidad real

Es la densidad del esqueleto de una partícula de carbón. Queda determinada por desplazamiento de volúmenes de aire, en el interior de la estructura porosa, con helio o con mercurio. Normalmente se aproxima a la del grafito.

Desorción (o desadsorción)

Es lo opuesto a la adsorción. Se trata de un fenómeno en el que las moléculas adsorbidas abandonan la superficie del material adsorbente.



Diámetro medio de las partículas

Corresponde a la media, pesada, de las dimensiones de los granos de un carbón granulado. Puede obtenerse a partir de un análisis de cribado, multiplicando el peso de cada uno de los fragmentos por el correspondiente diámetro medio de los granos. La adición de los varios sumandos se confronta, por último, con el peso total de la muestra. El diámetro medio de cada uno de los fragmentos es la dimensión intermedia entre la apertura de la malla del cedazo a través del cual el fragmento ha pasado y la del cedazo en el que el fragmento ha quedado atrapado.

Distribución de los poros

Es una medida de la estructura de los poros que confieren a los carbones activos su característica capacidad adsorbente. Se la puede representar de dos maneras: -por distribución integral, que especifica la relación entre las dimensiones de los poros (o sea, el radio o el diámetro) y el volumen total de todos los poros superiores o inferiores a dicha dimensión; -por distribución derivada, que indica la cantidad de volumen asociado a los poros cuya dimensión esté comprendida entre dos valores específicos.

Analíticamente, la distribución de los microporos se calcula para adsorción con ázoe, mientras los macroporos se determinan con el auxilio de un porosímetro de mercurio.

La distribución de los microporos puede utilizarse para prever la capacidad de adsorción de sustancias con peso molecular distinto. La distribución de los macroporos puede ponerse en correlación con la velocidad de adsorción, importante para ciertas aplicaciones.

Distribución granulométrica

Se obtiene haciendo pasar una cantidad pesada de muestra a través de una serie de cedazos de laboratorio en sobreposición. Es el conjunto de las pesadas atrapadas en cada cedazo.

Dureza

Es la medida de la resistencia de un carbón granulado a la acción degradante obtenida con esferas de acero en un molino de tambor rotante. Se calcula pesando la cantidad de carbón atrapada en la malla de un determinado cedazo tras haber pulverizado el carbón. Se expresa en % respecto de la cantidad inicial.



Grafitización

Transformación de un carbón no grafitico inestable en estado sólido en grafito mediante tratamiento térmico

Granulometria

Se expresa normalmente en mesh, que indican las medidas de cedazo entre las que el carbón puede, respectivamente, pasar o quedar atrapado.

Índice de abrasión

Es la medida de la resistencia de las partículas de carbón a una acción mecánica abrasiva obtenida mediante esferas de acero en un molino de tambor rotante.

El índice de abrasión es la fracción, expresada en tanto por ciento, del diámetro medio final respecto del diámetro medio inicial, de aquellas partículas cuyas determinaciones se efectúan mediante análisis de cribado.

Isoterma de adsorción

Es la medida de la capacidad de adsorción en función de la concentración de la sustancia adsorbida (adsorbato) a una temperatura preestablecida. Puede representarse como una curva en un diagrama en el que se representa la cantidad adsorbida por unidad de peso del adsorbente, y la concentración en el punto de equilibrio adsorbato.

Lecho fijo

Proceso de adsorción en el cual el material adsorbente permanece fijo, en el interior de la columna, hasta su completa saturación.

Lecho móvil

Designa una operación a contracorriente dentro de una columna desadsorción individual. El carbón saturado es desplazado hasta el extremo inferior de la columna y el carbón fresco (o regenerado) se añade al extremo superior. El flujo del liquido se mueve de abajo a arriba, en dirección opuesta a la del carbón.

Macroporos

Se llaman así a los poros contenidos en el carbón activo cuyo diámetro sea superior a los 500 Angstroms.

Mesoporos

Poros contenidos en el carbón activo cuyo diámetro queda comprendido entre los 500 y los 30 Angstroms.

Microporos

Poros contenidos en el carbón activo cuyo diámetro sea inferior a 30 Angstroms.



Pérdida de carga

Es la caída de presión que tiene lugar durante el paso de un fluido a través de una columna que contiene carbón activo. Queda determinada por la resistencia dinámica opuesta por las partículas de carbón al paso del fluido. Depende de la granulometría del carbón, de la viscosidad del fluido y de la velocidad lineal.

Quimiadsorción

Adsorción en la que las fuerzas de enlace que ligan las moléculas del adsorbato a la superficie del adsorbente son de naturaleza química (valencias) en lugar de físicas (Van der Waals).

Reactivación

Restablecimiento de la capacidad de adsorción de un carbón saturado. Puede efectuarse mediante tratamiento térmico, físico o químico.

Reactivación (Pérdida de...)

Se llama de este modo a las pérdidas en la cantidad original de carbón durante el proceso de reactivación térmica en horno. Son del orden del 5-10% del peso, y derivan de una combustión parcial o de stress de tipo mecánico.

Superficie específica

Ver "Área superficial".

Tasa o índice de carga

Es la capacidad máxima de adsorción de un carbón activo en las condiciones de trabajo y dentro de los límites de rendimiento previstos por el proyecto.

Tiempo de contacto

Tiempo que necesita una corriente para atravesar una columna de carbón, suponiendo que toda la corriente fluya a idéntica velocidad. Es igual al volumen del lecho de carbón, en vacío, dividido por el volumen del efluente.

Humedad

Porcentaje del peso de agua contenido en el carbón activo.

Velocidad lineal

La velocidad con la cual un fluido atraviesa una columna o una cisterna vacías, expresada normalmente en metros por minuto.

Velocidad superficial

Ver "carga hidráulica".



Volumen de los poros

Suma de los macro, meso y microporos, en un carbón activo, o sea su volumen total. Se expresa generalmente en cm^3/g .

Volumen de los vacíos

Es la suma de los volúmenes de todos los intersticios que quedan libres entre las partículas de carbón en una columna. Se expresa como porcentaje del volumen total del lecho.



6. Bibliografía

- ✚ ALEMANY. "Prácticas de bioquímica" Ed. Alhambra. Pp. 58-61.
- ✚ El carbón vegetal propiedades y Obtención. Autor: F.Marcos Martín. editorial: Agrogúas mundi-prensa.
- ✚ F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio and M.A. Muñecas, J. Phys. Chem, 96, 2707 (1992).
- ✚ H. Marsh, in "Introduction to Carbon Science", (H. Marsh, Ed.), 1, Butterworth, London (1989).
- ✚ HAWLEY. "Diccionario de Química y productos químicos" Ed. Omega, 2ª ed. pp. 194, 490, 880.
- ✚ International Committee for Characterization and Terminology of Carbon, Carbon, 20, 445 (1982).
- ✚ M. Smisek and S. Cerny, "Active Carbon Manufacture, Properties and Applications", Elsevier, New York (1970).
- ✚ Metcalf & Eddy "Ingeniería de aguas residuales. Tratamiento, vertido y reutilización". Mc Graw Hill
- ✚ Metcalf and eddy. Mac graw hill. y Tratamiento de aguas residuales. R.S.Ramalho.. Editorial Reverté.
- ✚ PLUNKETT. "Manual de toxicología industrial" Ed. URMO. España pp. 57.
- ✚ R.P. Bansal, J.B. Donnet and F. Stoeckli, "Active Carbon", Marcel Dekker, New York (1988).
- ✚ UAEM. "Programas de estudio y manuales de prácticas de química" Ed. UAEM México (1996). pp.22, 23.
- ✚ Ullmann 's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A5, 124, VCH, Weinheim, Germany (1986).