



TESIS DE DOCTORADO EN QUÍMICA

Obtención y caracterización de tamices moleculares de carbón

M. Sc. Alejandro Amaya

Director de Tesis: Prof. Dr. Nestor Tancredi

Codirectora: Ing. Quím. Nilda Medina

Cátedra de Físicoquímica/ LAFIDESU

DETEMA, Facultad de Química, UdelaR

Montevideo, diciembre de 2011

Agradecimientos

A las instituciones y centros institucionales que apoyaron la realización de esta Tesis, ya sea mediante apoyo económico, mediante el suministro de materiales o la realización de ensayos

- PEDECIBA Química
- CSIC
- Dpto. Estrella Campos de Facultad de Química
- Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Concepción
- Laboratorio Tecnológico del Uruguay

A las personas que de muchas maneras me ayudaron durante la realización de esta Tesis:

A mi Director de Tesis: Prof. Nestor Tancredi

A mi Codirectora de Tesis: Ing. Quím. Nilda Medina

A todo el equipo humano del LAFIDESU y de la Cátedra de Fisicoquímica, quienes de distintas formas me ayudaron, compartiendo conocimientos, materiales, equipos y en el trabajo día a día.

Un agradecimiento muy especial a María Noel Rodríguez Ayán y Eugenia Sotelo de la UNADEQ.

A mis padres, que siempre estimularon mi vocación por las ciencias.

Finalmente, quiero agradecer el apoyo que recibí de mi esposa e hijos, quienes siempre me alentaron a seguir adelante.

A mi lindísima familia: Alicia, Julieta, Felipe, Artzai y Coral

Índice

Capítulo 1	1
1.1 Propuesta de investigación	1
1.2 El carbón activado	2
1.3 Tamices moleculares de carbón.....	5
1.3.1 Fuentes y métodos de preparación	6
1.4 Separación de gases mediante TMC	14
1.4.1 Mecanismo de separación	14
1.4.2 Metodologías	17
1.4.3 Separación Oxígeno-Nitrógeno	21
1.4.4 Separación de CO ₂ /CH ₄	25
1.5 Caracterización	27
1.6 Estrategia de trabajo	30
1.7 Referencias	35
Capítulo 2	49
2.1 Materiales.....	49
2.1.1 Aserrín de madera de pino.....	49
2.1.2 Alquitrán.....	49
2.1.3 Gases	50
2.2 Tratamientos	52
2.2.1 Molienda y tamizado de la madera.....	52
2.2.2 Carbonización	52
2.2.3 Activación.....	54
2.2.4 Agregación.....	54
2.2.5 Granulación, curado y tratamientos térmicos post-granulación	55
2.3 Caracterizaciones.....	56
2.3.1 Termogravimetría.....	56

2.3.2	Análisis elemental	56
2.3.3	Análisis inmediato	57
2.3.4	Determinación de propiedades mecánicas.....	57
2.3.5	Determinación de isotermas de adsorción-desorción	57
2.3.6	Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	58
2.3.7	Determinación de cinéticas de adsorción de distintos gases	59
2.4	Referencias	62
Capítulo 3	64
3.1	Caracterizaciones.....	65
3.1.1	Análisis térmico.....	65
3.1.2	Rendimientos de carbonización y activación	72
3.1.3	Análisis inmediato	75
3.1.4	Análisis elemental	79
3.1.5	Caracterización textural.....	83
3.2	Conclusiones.....	88
3.3	Referencias	89
Capítulo 4	91
4.1.1	Aglomeración material carbonoso/alquitrán.....	92
4.2	Tratamientos sobre los agregados	95
4.2.1	Curado (Procedimiento 1)	95
4.2.2	Activación (Procedimiento 1).....	97
4.2.3	Tratamientos térmicos postgranulación (Procedimiento 2)	101
4.3	Caracterización	109
4.3.1	Análisis inmediato	109
4.3.2	Análisis elemental	115
4.3.3	Ensayos de resistencia mecánica de los granulados	123
4.3.4	Propiedades texturales de los granulados obtenidos	123
4.4	Conclusiones.....	141
4.5	Referencias	142

Capítulo 5	145
5.1 Velocidades de adsorción de O ₂ y N ₂ en carbones activados	148
5.1.1 Velocidades de adsorción de O ₂ y N ₂ en granulados obtenidos según el Procedimiento 1	151
5.1.2 Velocidades de adsorción de O ₂ y N ₂ en granulados obtenidos según el Procedimiento 2	155
5.1.3 Selectividad en las separaciones	165
5.1.4 Mecanismos de adsorción.....	172
5.2 Velocidades de adsorción de CO ₂ y CH ₄ en carbones activados.....	175
5.2.2 Velocidades de adsorción de CO ₂ y CH ₄ en granulados obtenidos según el Procedimiento 2	182
5.2.3 Selectividad en las separaciones	191
5.2.4 Mecanismos de adsorción.....	199
5.3 Velocidades de adsorción de O ₂ , N ₂ , CO ₂ y CH ₄ en TMC comercial (TAKEDA 3A)	202
5.4 Conclusiones.....	206
5.5 Referencias	207
Capítulo 6	210
6.1.1 El alquitrán como agente aglomerante	210
6.1.2 Efectos del aglomerante sobre las propiedades fisicoquímicas de los granulados	210
6.1.3 Efectos del aglomerante sobre las propiedades texturales de los granulados...	211
6.1.4 Estudio de las posibilidades de separación de mezclas de gases.....	212
6.2 Posibilidades de continuación del trabajo.....	213
6.2.1 Determinación de las isothermas de adsorción de dióxido de carbono para los carbones activados no aglomerados.....	213
6.2.2 Determinación de las curvas de contacto de otros gases.....	213
6.2.3 Modificaciones adicionales de los TMC obtenidos	213
6.2.4 Mejoras en el equipo de determinación de cinética de adsorción de gases.....	213

Capítulo 1

Introducción General

1.1 Propuesta de investigación

La separación de diferentes sustancias es una operación muy importante en un proceso químico y suele representar un porcentaje considerable del costo total del mismo. Entre las diferentes técnicas que se emplean con este fin, las basadas en la adsorción son una alternativa económica y, en la mayoría de los casos, de baja generación de contaminantes. Cuando se emplea adsorbentes, la separación se logra por diferentes causas:

- la diferente afinidad entre los componentes a ser separados y la matriz
- el efecto de tamiz molecular, dado por diferencias en el tamaño molecular con respecto al de los poros del adsorbente o por la difusión selectiva de los componentes de la mezcla en el adsorbente.

En esta Tesis se propuso el desarrollo y la caracterización de adsorbentes con características de tamiz molecular que resultasen adecuados para la separación de mezclas gaseosas, en particular de nitrógeno-oxígeno y de metano-dióxido de carbono, a partir de materias primas de bajo valor agregado. El adsorbente elegido fue el carbón activado, modificado para lograr el efecto tamiz molecular deseado y granulado para facilitar su uso en las aplicaciones mencionadas. Los tamices moleculares con estas características se conocen como tamices moleculares de carbón (en adelante TMC)

La materia prima principal para la obtención de carbón activado fue el aserrín, un subproducto de la industria maderera que en muchas ocasiones debe desecharse ocasionando pérdidas económicas y problemas ambientales.

Otra materia prima importante fue el alquitrán derivado de la pirólisis de la madera, utilizado por un lado como aglomerante (en la granulación del carbón o carbón activado en polvo que se obtiene del aserrín) y por otro, como

material que contribuye al desarrollo de las características de tamiz molecular que el carbón activado no modificado no presenta.

Los TMC producidos y los productos intermedios se caracterizaron en cuanto a sus propiedades como adsorbentes y en la separación de las mezclas de gases referidas.

1.2 El carbón activado

Las aplicaciones del carbón en procesos de adsorción se conocen desde hace miles de años; los egipcios ya lo utilizaban en 1500 AC. Sin embargo, no fue hasta principios del siglo XX que se incrementó su capacidad adsorbente mediante el proceso de activación. La fabricación de carbón activado data de 1900, cuando Raphael von Ostrejko presentó en Londres las primeras patentes de este producto.

El **carbón activado** es un material carbonoso predominantemente amorfo, que presenta gran porosidad y elevada superficie específica, lo que le confiere una gran capacidad de adsorción. Su área superficial específica puede superar los 2000 m²/g, presenta una gran variedad de distribuciones de tamaños de poro y se lo puede producir y comercializar en diversas formas (polvo, gránulos, films, monolitos, fibras, fieltros, telas, etc.). Por estas razones el carbón activado es uno de los materiales adsorbentes más empleados en diversas industrias (Bottani y Tascón, 2008; Bansal, Donnet y Stoeckli, 1988).

El carbón activado se puede preparar a partir de materias primas muy variadas, como carbón mineral, polímeros orgánicos y azúcares (Wu et al., 2010; Botá et al., 1997), materiales ligno-celulósicos como cáscara de coco y carozos (Aygün, Yenisoy-Karakas y Duman, 2003; Guo y Chong Lua, 2001; Rodríguez Reinoso y Molina Sabio, 1992), madera y aserrín (Malik, 2004; Tancredi et al., 1996). y otros materiales como cáscara de arroz, hojas secas, escobajo de uva (Dural et al., 2011; Wu et al., 2010; Granados et al., 2008; Amaya et al., 2007) y biocarbón (Azagohar y Dalai, 2006).

Los principales métodos de obtención de carbón activado se conocen como “método físico o térmico” y “método químico”. El primero consiste en el tratamiento térmico de un carbón (o de una materia prima carbonosa) a temperaturas elevadas (superiores a los 800°C) en presencia de agentes gaseosos oxidantes (dióxido de carbono, vapor de agua, aire). En el método químico se utiliza un agente químico deshidratante (cloruro de zinc, hidróxido de potasio, ácidos sulfúrico o fosfórico) que se pone en contacto con una materia prima carbonosa y se somete a tratamientos térmicos a temperaturas bastante más bajas que las usadas en el método físico (inferiores a 600°C); el producto obtenido se lava para retirar el agente químico. El método químico presenta rendimientos considerablemente altos (40-50%) y es el favorito cuando se trabaja partiendo de biomasa (Bottani y Tascón, 2008;; Bansal, Donnet y Stoeckli, 1988). El método físico, si bien presenta rendimientos menores, permite la obtención de carbones activados más ricos en microporos y con mayores superficies específicas que los obtenidos por el método químico (Tancredi, 1995; Kirk y Othmer, 1978). Un aspecto importante ligado a la preparación de carbones activados es que los adsorbentes carbonosos obtenidos mediante activación moderada (temperaturas y tiempos de activación bajos) presentan una distribución de tamaños de poro más estrecha, prácticamente homogénea, mientras que los materiales obtenidos en condiciones extremas presentan microporos de varios tamaños (Dubinin y Stoeckli, 1980). También se puede obtener carbón activado por otros métodos como el tratamiento de precursores con microondas o ultrasonido (Yeng y Hameed, 2009).

Debido a su elevada porosidad, los carbones activados presentan alta capacidad de adsorción, y sus usos son muy variados (Bottani y Tascón, 2008). Pueden utilizarse en distintas industrias y procesos (petroquímica, textil, farmacéutica, alimentaria, minera, obtención de gases puros, almacenamiento de gases, tratamiento de efluentes) y tanto en fase líquida como en fase gaseosa. Ejemplos de estas aplicaciones son: desulfuración de combustibles (Lee, Kumar y Krumplelt, 2002), recuperación de gasolina, propano y butano a partir del gas natural (Bansal, Donnet y Stoeckli, 1988), tratamientos de

intoxicaciones agudas (Amigó, Nogué y Miró, 2010; Jones et al., 1987), adsorción de fenoles y sustancias colorantes (Malik 2004; Iwasaki et al., 2002; Kannan y Sundaram, 2001; Juang, Tseng y Wu, 2001), purificación de aguas (Kim et al., 2001; Othman et al., 2000), eliminación de metales (De Celis, Amadeo y Cukierman, 2009), remoción de sulfuro de hidrógeno, de dióxido de azufre, de cianuro de hidrógeno, de NO_x y VOCs (Giaya y Thompson, 2002), almacenamiento de metano (Ríos et al., 2009; Prauchner y Rodríguez-Reinoso, 2008; Mc Donald y Queen, 1996), captura de CO₂ (Thiruvengkatachari et al., 2009), adsorción de vapores orgánicos. También pueden emplearse o como sólidos activos en catálisis, por ejemplo en el tratamiento y oxidación catalítica de NO a NO₂ (Guo y Chong Lua, 2001) o para el almacenamiento de energía electroquímica (Bottani y Tascón, 2008).

Por otro lado, la superficie de los carbones activados puede modificarse para lograr incrementar la selectividad de la adsorción en aplicaciones específicas. Algunas de estas modificaciones son la inclusión de grupos funcionales sobre la superficie (Ribeiro et al., 2003) y la deposición de carbón pirolítico (CVD, del inglés: carbon vapor deposition) en los poros y en las entradas de poros para modificar la porosidad y desarrollar características de tamiz molecular (Bottani y Tascón, 2008; Freitas y Figueiredo, 2001; Ruthven, Farooq y Knaebel, 1994; Ruthven, 1984).

Una gran parte del carbón activado que se utiliza mundialmente proviene de cáscara de coco. Este carbón activado tiene características de porosidad, granulometría y resistencia mecánica superiores al proveniente de madera y otros materiales lignocelulósicos para la mayoría de las aplicaciones. Mediante procesos como granulación, pelletización o conformación de briquetas se puede lograr carbones activados con propiedades mecánicas similares a las del carbón de coco (Deiana et al., 2009; Amaya et al., 2007).

En Uruguay no se produce carbón activado. Sin embargo, el desarrollo de la industria forestal en los últimos años y, en consecuencia, el aumento de los subproductos y desechos de esta actividad (aserrín, costaneros, restos de raleo, etc.) ha incentivado la búsqueda de alternativas que permitan el uso de

estos materiales, y la producción de carbón activado se ha estudiado como posibilidad (Cascardo et al., 2002).

1.3 Tamices moleculares de carbón

Los **tamices moleculares de carbón (TMC)** han sido definidos como materiales adsorbentes, de composición carbonosa y con una estructura porosa muy uniforme, de forma que los anchos de de poro efectivos tienen un rango muy estrecho (entre aproximadamente 4 a 9 Å) y distribuciones de tamaño de poro más estrechas que en los carbones activados típicos (Rodríguez-Reinoso, 2002; Ruthven, 1984). Esto impide o dificulta el acceso a los poros de moléculas con diámetro efectivo igual o menor al ancho de las entradas de los poros. Como consecuencia, los TMC pueden actuar como separadores de moléculas, sumando los efectos de exclusión por tamaño y diferente velocidad de difusión de distintas moléculas hacia el interior de los poros (Ruthven, Farooq y Knaebel, 1994). Son ampliamente utilizados para la separación de gases, ya sea con fines de purificación (oxígeno, nitrógeno, helio, metano) (Koros, Mahajan y Miller, 2003) o analíticos (rellenos de columnas de cromatografía) (Pradney y Kim, 2010; Miller, 2005; Alfalaye et al., 1997; Maroldo, 1989). La efectividad de un tamiz molecular en la separación de una mezcla de gases A/B se evalúa a través de dos propiedades, la selectividad en la adsorción y la alta capacidad de adsorción para la especie que se adsorbe (Adinata, Wan Daud y Aroua, 2007). La selectividad se ha definido de varias formas, las más usadas son la relación entre la cantidad adsorbida de A y la cantidad adsorbida de B (S_N) a un tiempo dado (Valente-Nabais et al., 2006) y la relación entre la difusividad de A y la difusividad de B (S_D) determinadas a partir de datos de rapidez de adsorción (Carrot, Cansado y Ribeiro-Carrot, 2006; Rutherford y Coons, 2005). En algunos casos se ha encontrado que las selectividades obtenidas por este método son consistentes con los valores respectivos de S_N (Valente-Nabais et al., 2006) pero en otros, los valores de S_D resultan mayores que los de S_N (Carrot, Cansado y Ribeiro-Carrot, 2006) .

1.3.1 Fuentes y métodos de preparación

Los TMC pueden prepararse por varios métodos; éstos difieren tanto en lo que tiene que ver con el fundamento fisicoquímico de su funcionamiento como en las características del producto que se obtiene al aplicarlos. Todas estas metodologías se basan ya sea en la pirólisis de un material con características de tamiz molecular preexistentes o en la modificación de la porosidad de un material carbonoso (Molina-Sabio et al., 1996). Los TMC se pueden encontrar en diferentes presentaciones: membranas (Ismail y David, 2011; Xu, Rungta y Koros, 2011), monolitos (Alcañiz-Monge et al, 2011), fibras (Bikshapathi et al., 2011; Della Casa-Lillo et al., 2002), telas (Rodríguez-Blanco, Giraldo y Moreno-Piraján, 2010), y granulados obtenidos ya sea a partir de materiales que conducen a carbones de dureza adecuada (Ahmad, Wan Daud y Aroua, 2008) o por pelletización (Bello et al., 2004).

A continuación, se detallará los principales métodos utilizados para la preparación de TMC.

Uno de los métodos más sencillos de obtención de TMC es la preparación por **carbonización** o **activación directa** de materiales carbonosos, mediante un estricto control del tratamiento térmico antes, durante y después de la activación (Onyestyák, Ötvös y Papp, 2008; Tan y Ani, 2004; Braymer et al., 1994). Los resultados más adecuados se obtienen utilizando el método físico en condiciones suaves de activación (burn off inferior al 10%) encontrándose influencia tanto del gas reactivo empleado para la activación como de eventuales tratamientos previos, por ejemplo la oxidación del precursor (Jasienko-Halat y Kedzior, 2005). Mediante esta técnica sencilla se ha obtenido TMC de diversos materiales como madera (Arriagada et al., 2005) y carbones bituminosos (Lizzio y Rosstam-Abadi, 1993), empleando vapor de agua y dióxido de carbono como gases activantes. Se ha encontrado que el mecanismo de desarrollo de porosidad depende tanto de los precursores como de los gases empleados (Jasienko-Halat y Kedsior, 2005). Los bajos burn off alcanzados en la activación tienen como consecuencia que la capacidad de adsorción de los productos resulte relativamente baja. En la mayoría de los

casos, los TMC obtenidos de este modo son sometidos a tratamientos posteriores que mejoran sus propiedades como tamiz molecular (Guo et al., 2001; Bello, 2004; Guo, 1999; Braymer et al., 1994)

Una de las primeras técnicas de obtención de tamices moleculares de carbón fue la **pirólisis de polímeros orgánicos**. Comenzó con el estudio de la adsorción y la medida de tamaños de poro de carbonizados de cloruro de polivinilo (saran) (Dacey y Thomas, 1954; Emmet, 1948) y en la actualidad continúa siendo utilizada (Steel y Koros, 2005). Las avanzadas **membranas de tamices moleculares de carbón (MTMC)** se basan en esta técnica. Se pueden obtener ya sea por dispersión de una fase polimérica en una fase que aporta propiedades de tamiz al producto como por co-pirólisis de diferentes polímeros con estabilidades térmicas distintas (Itta, Tseng y Wey, 2011; Tin et al., 2011; Zhang et al., 2007; Lagrosse et al., 2004; Jones y Koros, 1994; Tin et al., 2004). Presentan varias ventajas con respecto a otras membranas empleadas en procesos separativos, destacándose la mayor estabilidad térmica, mecánica y química, así como la posibilidad de modificar las variables de preparación a fin de regular las permeabilidades y selectividades en función de la mezcla a separar; sin embargo, debe prestarse atención a los aspectos mecánicos durante la preparación, ya que la fragilidad de las membranas de carbón puede ser más alta que la de las membranas poliméricas (Koresh y Soffer, 1978). Se puede citar múltiples ejemplos de producción de MTMC (Ismail y David, 2001). Se las ha producido por co-pirólisis de resina fenol-formaldehído novolac (RFFN) con polietilenglicol (PEG) (Zhang et al., 2007), a partir de poli(benzimidazol) con varias poli-imidas (Hosseini y Chung, 2009), a partir de alcohol (poli)furfurílico con PEG (Zah, Foley y Zydney, 2007) entre otros. Para estas membranas se ha encontrado que la distribución de tamaños de poro, las permeabilidades a determinados gases y las selectividades ante mezclas de gases varían considerablemente con la relación de las especies que copolimerizan. Otro método para obtener MTMC consiste en la carbonización de un film de una resina depositado sobre un material poroso como cerámica (Centeno, Vilas y Fuertes, 2004), acero inoxidable poroso (Merriit, Rajagopalan y Foley, 2007; Rajagopalan et al., 2006) o TMC (Zhang et

al., 2006). El film se deposita poniendo en contacto el material poroso que oficia como matriz con una disolución de resina, se vaporiza lentamente el líquido y se somete al sólido a pirólisis controlada, la mezcla compuesta se conforma en láminas finas. Como precursor también se ha utilizado alquitrán de carbón (Alcañiz-Monge, Marco-Lozar y Lillo Ródenas, 2010; Lozano-Castello et al., 2005; Liang, Shang y Guo, 1999), encontrándose que el tratamiento previo a la pirólisis tiene gran influencia sobre las propiedades del producto.

La **deposición de los productos de pirólisis de vapores orgánicos** sobre carbones activados a temperaturas altas, conocida por su sigla **CVD**, se ha empleado para reducir el tamaño de los accesos a los microporos (bocas de microporos). Esta técnica consiste en el pasaje de un gas orgánico (fuente de carbón pirolítico) a través de un lecho del carbón activado seleccionado para ser modificado, de modo que el vapor orgánico se descomponga en contacto con el carbón activado. El producto de la pirólisis se deposita en los poros del carbón modificándolos. En general se busca que las condiciones de trabajo (flujo de vapor, temperatura, geometría del reactor) sean tales que la deposición se de preferentemente en las bocas de los microporos (Figura 1.1-a), ya que si la deposición se da uniformemente en la totalidad de los poros (Figura 1.1-b), la capacidad de adsorción se reduce considerablemente (2004; Freitas y Figueiredo, 2001).

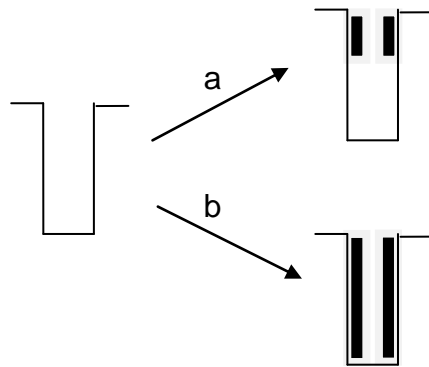


Figura 1.1: CVD con deposición solamente en las bocas de los poros (a) y en la totalidad del poro (b)

La técnica de CVD se ha empleado para conferir características de tamiz molecular a carbones activados obtenidos de fuentes variadas, por ejemplo, de aserrín de eucalipto (Arriagada et al., 2005; Bello, 2002), de carozos de durazno (Gómez de Salazar, Sepúlveda-Escribano y Rodríguez-Reinoso, 2005), cáscara de coco (Son et al., 2005; Braymer et al., 1994; Cabrera et al., 1993), carbones bituminosos (Lizzio y Rostam-Abadi, 1993; Vyas, Patwardhan y Gangadhar, 1992) corteza de palma (Mohamed, Mohammadi y Darzi, 2010; Ahmad, Wan Daud y Aroua, 2008; Adinata, Wan Daud y Aroua, 2007; Tan y Ani, 2004) y fibras de carbono (De la Casa-Lillo et al., 2002; Derbyshire et al., 2001).

Se han usado múltiples sustancias como fuente de carbono pirolítico, entre estas benzeno, hexano, ciclohexano, etileno, etano, metanol, propileno, isobutileno y dimetilciclohexano (Adinata, Wan Daud y Aroua, 2007; Gómez de Salazar, Sepúlveda Escribano y Rodríguez-Reinoso, 2005; Cabrera et al., 1993). Las CVD se han llevado a cabo a temperaturas entre 400 y 1000 °C.

Algunos autores reportan tratamientos adicionales sobre los precursores de TMC, como la impregnación con metales para favorecer la deposición en los sitios donde el metal se encuentra presente o una segunda etapa de deposición, con la que se logran mejores características separativas (Cabrera et al., 1993).

Se ha reportado el uso de alquitrán de petróleo, bitumen u otros productos de la destilación del coque como aglomerantes, en muchos casos sin atribuirle funciones en lo que tiene que ver con la modificación de tamaños de poro (Cabrera et al., 1993, Bello et al., 2002), Sin embargo, algunos autores señalan la influencia del aglomerante sobre las características de los TMC (Vyas, Patwardhan y Gangadhar, 1992) y, en patentes de la compañía japonesa Takeda y de la Kuraray Chemical Co., se describen preparaciones de TMC por condensación de resinas fenólicas, alquitranes minerales, creosota, naftaleno o quinolina en la presencia de un adsorbente carbonoso y luego carbonizando la mezcla a temperaturas entre 400 y 1000 °C (Ohsaki y Kawabe, 1986; Ohsaki y Abe, 1984; Eguchi et al., 1974). En otros estudios, el alquitrán de carbón y el

carbón activado se colocaron por separado en un horno y se estudió la deposición del alquitrán volatilizado sobre el carbón activado (Lozano-Castello et al., 2005) y se encontró que el alquitrán de carbón se deposita en las bocas de poro durante la pirólisis.

Por lo general, los TMC obtenidos por este método no son cristalinos, y si bien presentan una distribución estrecha de tamaños de poros, no necesariamente presentan poros uniformes y de un único tamaño (Son et al., 2005; Seaton et al., 1997)

Otro método de preparación de TMC es la **replicación de una estructura de tamiz molecular inorgánica**. El procedimiento consiste en la preparación de un material compuesto carbono pirolítico-matriz inorgánica y la posterior remoción de la matriz por disolución en ácido (Figura 1.2). Para formar el material compuesto se puede proceder ya sea poniendo un precursor orgánico (del carbono pirolítico) como sacarosa (Zhou et al., 2005) y un precursor inorgánico (de la matriz) en contacto desde el comienzo de la preparación, para luego producir la pirólisis por tratamiento térmico del material compuesto o por deposición de carbono pirolítico en la matriz a partir de compuestos orgánicos en fase vapor a temperatura alta (CVD). Los tamices inorgánicos elegidos pueden ser zeolitas de diferente origen (De Oliveira, Pires y Pastore, 2006), sílica gel (Han, Kim y Hyeon, 2003), entre otros.

Un aspecto importante a tener en cuenta en la preparación de adsorbentes para la separación de gases es la resistencia mecánica. Los TMC para separación de gases deben ser materiales granulares, peletizados o extrudados para reducir la disminución de presión en lechos grandes o en sistemas de PSA (Cabrera et al., 1993)

Los TMC no se preparan en el **ámbito nacional**. La posibilidad de implementar una planta para su producción ha sido estudiada y se encontró que en su momento no resultaba rentable en el país (Yermán et al., 2004); sin embargo, no debe perderse de vista que la forestación continúa incrementándose y, por lo tanto, también los residuos de la industria forestal. Por otro lado, la producción de oxígeno para uso hospitalario o de nitrógeno puro para la

conservación de alimentos mediante procesos basados en la adsorción (PSA, descrito más adelante) ha ido en aumento. También ha aumentado el interés por fomentar emprendimientos en aras de la reducción de emisiones de metano a partir de la basura urbana y del estiércol de ganado (Gobierno de Uruguay, 2010). Ambos desechos pueden producir biogás por fermentación, el cual, mediante la separación de sus componentes (50 % de CH₄, 45 % de CO₂), da un producto similar al gas natural (Gassner et al., 2009). El desarrollo de tamices moleculares de carbón selectivos, que puedan ser utilizados en las separaciones de las mezclas O₂/N₂ y CO₂/CH₄ es una alternativa promisoriosa en ambos casos.

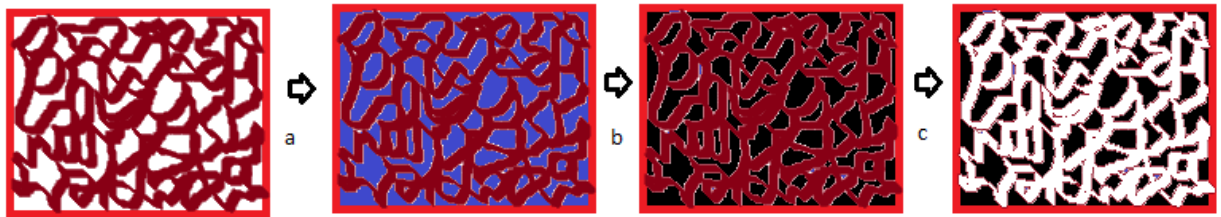


Figura 1.2: Replicación de estructuras inorgánicas. (a) puesta en contacto de la matriz inorgánica (marrón) con el precursor de carbón (azul), (b) carbonización (c) eliminación de la matriz inorgánica por disolución. Los pasos (a) y (b) pueden realizarse conjuntamente si el precursor es gaseoso.

1.4 Separación de gases mediante TMC

En la bibliografía se presentan múltiples aplicaciones de materiales adsorbentes a la separación de mezclas de gases. Entre los adsorbentes empleados, la mayoría son tamices moleculares (TMC, Zeolitas, otros materiales silíceos) aunque también se hace referencia a otros materiales adsorbentes como carbones activados (Sumathi et al., 2009).

La separación por adsorción sobre TMC, se ha aplicado a varias mezclas de gases, principalmente a aire (O_2/N_2) y a biogás (separación de CO_2/CH_4). También se ha logrado buenos resultados en otros procesos separativos, por ejemplo, separación de mezclas propano-propileno, de gran interés para la industria petroquímica (Mohamed, Mohammadi y Darzi, 2010; Rodríguez-Blanco, Giraldo, Moreno-Piraján, 2010; Arriagada et al., 2005), separación de H_2/N_2 y H_2/N_2 (Itta, Tseng y Wey, 2011) y obtención de etanol de alta pureza a partir de biocombustibles húmedos (Tin et al., 2011), recuperación de hidrógeno a partir de las emisiones de hornos de coque (Jungten, Knoblauch y Harder, 1981), separación de mezclas de CO_2 y n-alcanos (Firouzi et al., 2004; Kapoor, Krishnamurty y Shirley, 1993). También se estudió la posibilidad de aplicar TMC en la recuperación de gases nobles como helio, xenon y argón (Lagrosse, Magalhaes y Mendes, 2007; David et al., 2004; Verma, Nakayama y Walker, 1993; Hua Ma et al., 1991; Jungten, Knoblauch y Harder, 1981). En una aplicación un tanto diferente, los tamices moleculares carboxieve[®] y carboxen[®] se utilizan como relleno de columnas cromatográficas (Sigma-Aldrich, 2011), estas columnas se han utilizado en la determinación de compuestos tóxicos provenientes del humo de tabaco y otros contaminantes en atmósferas laborales (Pandney y Kim, Wu et al., 2004).

1.4.1 Mecanismo de separación

La naturaleza del mecanismo según el cual se produce la separación al utilizar tamices moleculares es muy compleja. En algunos casos puede explicarse mediante consideraciones termodinámicas y en otros, mediante consideraciones cinéticas.

Gases como el oxígeno y el nitrógeno suelen presentar isothermas de adsorción en TMC muy similares, la rapidez de adsorción de nitrógeno por TMC es mucho menor que la de oxígeno (Son et al., 2005; Freitas y Figueiredo, 2001; Drain, 1953). Un caso muy diferente es el del CO₂ y el H₂, o el CO₂ y el CH₄, que dan capacidades de adsorción de equilibrio distintas y la separación se puede explicar en base a consideraciones termodinámicas y cinéticas (Shröter, 1993).

En lo que tiene que ver con la cinética, el proceso completo incluye tres etapas principales:

- Difusión en los macroporos y mesoporos
- Transporte a través de las bocas de los microporos
- Difusión en los microporos

La difusión a través de los macroporos y mesoporos suele ser una etapa rápida, que no afecta la rapidez global del proceso. El hecho de que la etapa determinante sea el transporte a través de las bocas de los microporos o la difusión en los microporos depende principalmente del tamaño de las bocas y del tipo de interacción entre el gas adsorbido y las bocas de poro. Se ha demostrado que las bocas de poro tipo cuello de botella generan una resistencia a la libre difusión. Esta resistencia es baja para moléculas pequeñas como el dióxido de carbono (diámetro cinético de 0,33 nm), sin embargo se hace importante para moléculas de mayor tamaño como el metano y el argón (Rutherford y Coons, 2005). En el caso del N₂, molécula de tamaño relativamente pequeño y muy similar al de la molécula de O₂ (diámetros cinéticos de 0,364 y 0.346 nm respectivamente), también se encuentra una alta resistencia debida a las bocas de los microporos (Freitas y Figueiredo, 2001).

La variable que suele utilizarse para determinar si la etapa limitante de la rapidez de adsorción es la difusión en los microporos o el transporte en las bocas de poro es la fracción de cobertura (F), definida como:

$$F = \frac{n}{n_{max}}$$

Donde, n es la cantidad adsorbida a un tiempo dado y $n_{m\acute{a}x}$ la cantidad adsorbida en el equilibrio. En los casos de baja resistencia debida a las bocas de poros la rapidez de adsorción es controlada por la **difusión en los microporos** y el grado de cobertura (F) puede expresarse en función del tiempo haciendo uso de la 2ª ley de Fick (Carrot, Cansado y Ribeiro Carrot, 2006; Barrer, 1959) según:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{D_{\mu} n^2 \pi^2 t}{R^2}}$$

En esta ecuación, t es el tiempo, D_{μ} la difusividad del gas en el medio y R el radio de partícula.

D_{μ}/R^2 se conoce como el parámetro de movilidad del gas (M_{μ}), el cual se asume constante para incrementos di

ferenciales de F . Si el modelo es válido, el gráfico de $\ln(1-F)$ en función del tiempo da una curva cuya asíntota tiene una ordenada al origen $o = -0,5$ y la pendiente $p = M_{\mu}/\pi^2$. A grados de saturación bajos la ecuación puede simplificarse a

$$F = \frac{6 D_{\mu}^{0,5}}{R \pi^{0,5}} t^{0,5}$$

y del gráfico de F en función de $t^{0,5}$ se obtiene una recta (Ruthven, 1992).

A partir del cociente de los cuadrados de las pendientes de las curvas $F = f(t^{0,5})$ para cada constituyente de la mezcla, se obtiene la relación de difusividades de los gases a separar (Carrot, Cansado, y Ribeiro-Carrot, 2006;

Barrer, 1959). Esta relación se utiliza como índice de selectividad (selectividad cinética, S_D).

Si la resistencia a la transferencia de masa es mayor en la superficie que en el interior de la partícula de adsorbente, por ejemplo como resultado de cerramiento parcial de las bocas de poro. Este modelo es conocido como Fuerza Impulsora Lineal (LDF, del inglés Linear Driving Force), según el cual

$$F = 1 - e^{-kt}$$

Este modelo, asume que la concentración de gas en la interfase es constante y que la difusión es controlada por el gradiente de concentración a través de la partícula (Rutherford y Coons, 2005; Chagger, Ndaji y Sykes, 1995; Farooq y Ruthven, 1990; Gleuckauf y Coates, 1947). De acuerdo con el modelo LDF, el gráfico del logaritmo de (1- F) en función del tiempo da una recta (Valente-Nabais et al., 2006).

1.4.2 Metodologías

En lo que refiere a metodologías industriales de separación de gases empleando adsorbentes, la mayoría de los autores hace referencia a la aplicación de la técnica de separación por adsorción con vaivén de presión conocida como PSA (del inglés, pressure swing adsorption) y algunos a la aplicación de la técnica de separación por adsorción con vaivén de temperatura TSA (del inglés: temperature swing adsorption).

Los procesos de separación mediante PSA y TSA se basan en la adsorción selectiva de un componente (o de una familia de componentes relacionados) de una mezcla con un adsorbente adecuado. La selectividad puede depender de factores termodinámicos (capacidad de adsorción) o cinéticos (difusividad).

Las primeras patentes y trabajos publicados que aparecen sobre PSA hacen referencia al uso de zeolitas y zeolitas modificadas como adsorbentes en la separación de N_2/O_2 y en la separación N_2/H_2 (Ruthven, Farooq y Knaebel,

1994). Los TMC en PSA se han estudiado desde hace décadas, (Seeman et al., 1988) y se utilizan industrialmente desde 1972 (Ruthven, Farooq y Knaebel, 1994).

En algunos casos se emplean TMC granulares y en otros, el método se modifica para utilizar membranas de TMC (Koresh y Soffer, 1983). Son múltiples las compañías que producen tamices moleculares de carbón para PSA y TSA a nivel internacional, destacándose Sigma Aldrich, Carbotech, Japan Envirochemicals, Union Carbide Co., Bergbau-Forschung, Haixan Chemicals Industries, Chang Xing Zhong Tai Molecular Sieve Co., entre otras. Las empresas Blue Membranes GmbH y Carbon Membranes producen membranas de tamices moleculares de carbón con un mercado menos extenso (Lagrosse, Magalhaes y Mendes, 2007).

En general, los procesos separativos basados en adsorción constan de dos etapas principales:

1.- adsorción, en la que el componente de interés queda selectivamente adsorbido en el adsorbente mientras el efluente (a veces conocido como refino), que contiene mayoritariamente al compuesto que se adsorbe más débilmente (o más lentamente), continúa en proceso para almacenamiento o para continuar su purificación.

2.- regeneración del adsorbente. En esta etapa el componente adsorbido en la etapa 1 es desorbido (suele conocerse como extracto) y el adsorbente se puede volver a utilizar en el siguiente ciclo. La desorción puede darse por ejemplo, mediante purga con un agente desplazante, mediante reducción de presión (PSA) o mediante incremento de temperatura (TSA).

El circuito de trabajo de PSA consta de al menos 2 reactores, llenos de tamiz molecular, que operan simultáneamente de modo que mientras en uno (Reactor A) se trabaja a una presión alta (generalmente de 8 atm.) y se da la adsorción y la producción del refino, en el otro (Reactor B) la presión es menor (generalmente de 1 atm o menor) y en éste se da la desorción del extracto. Al finalizar este paso, el gas a separar entra en el Reactor B pero a alta presión

para que tenga lugar la adsorción, mientras en el reactor A se disminuye la presión para que tenga lugar la desorción del extracto. El proceso global se esquematiza en la Figura 1.3.

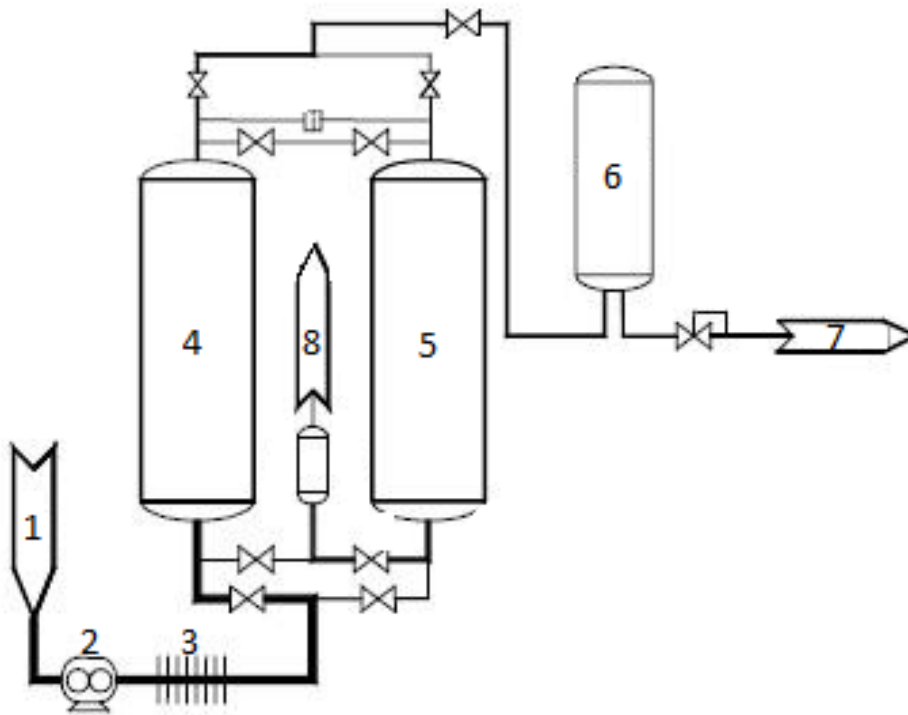


Figura 1.3: Esquema del sistema empleado industrialmente para el proceso PSA de separación de gases.

- 1.- gas a separar
- 2.- compresor
- 3.- secador
- 4.-Reactor A (con tamiz molecular)
- 5.- Reactor B (con tamiz molecular)
- 6.- tanque de almacenamiento de refino
- 7.- Salida de refino
- 8.- Salida de extracto

El proceso TSA se utiliza menos industrialmente. Su fundamento es similar al de PSA, pero en vez de inducirse la desorción del extracto por disminución de presión, se logra mediante incremento de temperatura.

1.4.3 Separación Oxígeno-Nitrógeno

Durante el siglo pasado, la destilación criogénica del aire fue el método más ampliamente utilizado para la separación de oxígeno y nitrógeno. El desarrollo de las zeolitas y el advenimiento del PSA y del TSA, así como la aparición de nuevos adsorbentes en el mercado con capacidades de adsorción y selectividades en la separación O_2/N_2 incrementadas ha tenido como consecuencia el aumento de las industrias que aplican estas tecnologías en la separación de oxígeno a partir del aire.

Las zeolitas siempre fueron considerados buenos tamices moleculares para la separación O_2/N_2 , sin embargo, son un material caro. Por otra parte, cuando se emplean zeolitas, el nitrógeno es el componente que se adsorbe selectivamente. Si se considera que el N_2 constituye un 75-80 % del aire, en la obtención de N_2 a partir del aire se aprovecha mejor la porosidad del adsorbente cuando el oxígeno es el gas adsorbido (Jayaraman y Yang, 2005). En los TMC se da la adsorción selectiva de oxígeno en forma casi completa. Por lo tanto, mediante la utilización de estos tamices se logra obtener nitrógeno de muy alta pureza como efluente en la etapa de adsorción (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006; Slota et al., 1997). En la etapa de desorción se obtiene mezclas entre 35 y 85 % en oxígeno (Ruthven, Farook y Knaebel, 1994). Por lo tanto, continúan los esfuerzos por obtener TMC que permitan aumentar el porcentaje de oxígeno en el extracto. En algunos estudios de PSA en que se parte de mezclas más ricas en oxígeno que el aire (95 – 99%) se logra enriquecimientos considerables que alcanzan purezas de O_2 superiores a 99,8% (Jee et al., 2005).

El empleo de tamices moleculares para separar oxígeno y nitrógeno presenta un inconveniente muy importante: dado que los diámetros cinéticos de las moléculas de oxígeno y nitrógeno son muy parecidos (0,346 y 0,364 nm

respectivamente), lograr su separación por exclusión en base a tamaño implicaría controlar la preparación de los TMC de modo de lograr distribuciones estrechas de tamaños de poro, con diámetros de boca de poro que no difieran en más de dos centésimas de nm. Esta similitud de tamaños moleculares se evidencia en la coincidencia de las isothermas de adsorción de N_2 con respecto a las de O_2 para la mayoría de los adsorbentes. Sin embargo, se logra obtener buena separación de los gases utilizando TMC que no necesariamente presentan una distribución de tamaños de poro con una alta fracción de la porosidad (o bocas de poro) en tamaños de poro intermedios entre los tamaños de estas moléculas. La separación de estos gases se basa en la velocidad de adsorción más que en la exclusión por tamaño molecular (Seaton et al., 1997).

Por lo antedicho, la separación se fundamenta en consideraciones cinéticas y no es necesario lograr TMC con tamaños de poros estrictamente intermedios entre los de las moléculas de O_2 y N_2 . Sin embargo, se ha encontrado que si la distribución de tamaños de poro es estrecha se logra mayores selectividades. Se ha sugerido que los mejores resultados en la separación de oxígeno-nitrógeno se obtienen cuando se parte de precursores con tamaños de poro muy estrechos, entre 0,4 y 0,6 nm (Cabrera et al., 1993).

Las zeolitas presentan más problemas que los TMC debido a la humedad de las mezclas a separar. De todos modos, cuando se trabaja con TMC se deben tomar precauciones con la humedad (Giaya y Thompson, 2002). Muchos reactores de PSA basados en TMC utilizan una etapa de secado con zeolitas antes de la entrada al reactor. También se ha estudiado la posibilidad de incrementar la hidrofobicidad de las superficies mediante tratamientos con hidrógeno y cloro (Verma y Walker, 1992).

Las relaciones de difusividades encontradas por diferentes autores para separaciones de oxígeno/nitrógeno son variables: 0,72 (Adinata, Wan Daud y Aroua, 2007), 5 (Gómez de Salazar, Sepúlveda-Escribano y Rodríguez-Reinoso, 2005), entre 1 y 48, con considerable disminución de la capacidad de adsorción al incrementarse la selectividad (Tan y Ani, 2004). Otros autores reportan selectividades altas, hasta infinitas (Valente-Nabais et al., 2006) y en

algunos casos con capacidades de adsorción relativamente altas como se muestra en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1: Propiedades de algunos TMC comerciales o reportados en bibliografía usados para la separación O₂/N₂

Muestra	Adsorción máxima (cm ³ g ⁻¹)		Selectividad S _N
	O ₂	N ₂	
Monolitos de fibras de carbón obtenidas por carbonización de fibras acrílicas aglomeradas con resina fenólica (Valente- Nabais et al., 2006)	5,22	0	∞
Muestra anterior, tratada mediante microondas (Valente- Nabais et al., 2006)	2,14	0	∞
CVD de benceno sobre fibras textiles (PET) carbonizadas (Carrot, Cansado y Ribeiro-Carrot, 2006)	5,6*	5,6*	11
Takeda 3A ® a 298K (Carrot, Cansado y Ribeiro-Carrot, 2006)	~5,6*	~5,6*	26
Takeda 3A ® a 273 K (Lizzio y Rostam-Abadi, 1993)	5,6	3,9	1,45
Carbosieve (Lizzio y Rostam-Abadi, 1993)	9,76	10,49	0,93
Carbón mineral activado a 950°C durante 0,5h (Lizzio y Rostam-Abadi, 1993)	2.38	0.58	4,1
Carbón mineral activado a 800°C durante 0,5h (Lizzio y Rostam-Abadi, 1993)	7,02	5,22	1,34
CVD de benceno sobre carbón activado de corteza de palma (Wan Daud, Ahmad y Aroua, 2007)	8,91	1,27	7
CVD de benceno sobre carbón activado de carozos de durazno (Gómez de Salazar et al., 2005)	-	-	4
CVD de benceno sobre carbón activado con vapor de agua (Freitas y Figueiredo, 2001)	3,5	1	∞
Tratamiento térmico a 1000 ° C de corteza de palma (Tan y Ani, 2004)	0,9	0,1	∞
Carbón activado de coco a 900 °C con alto tiempo en atmósfera inerte a la misma temperatura (Braymer et al., 1994)	9	-	13

*calculado a partir de dato en gráfico

1.4.4 Separación de CO₂/CH₄

El estudio de la separación de estos gases se ha intentado mediante PSA y mediante tecnologías que involucran membranas de TMC. El desarrollo de tamices moleculares que resulten útiles para alcanzar buenas separaciones CO₂/CH₄ encuentra aplicaciones en la obtención de metano a partir de biogás y gas manufacturado de petróleo, en la purificación de metano a partir de gas natural y en el secuestro de dióxido de carbono (Thiruvengkatachari et al., 2009).

Los diámetros cinéticos del CO₂ y del CH₄ son bastante diferentes, de 0,33 nm (mínimo) y 0,4 nm respectivamente (Gómez de Salazar, Sepúlveda-Escribano y Rodríguez-Reinoso, 2005). Por esta razón, el diseño de TMC que actúen en la separación de estos gases sobre una base de exclusión (sumada al efecto cinético) debida a los diferentes tamaños moleculares puede resultar más sencillo que en el caso O₂/N₂.

Entre los principales parámetros de preparación de TMC que afectan la selectividad y la capacidad de adsorción se encuentra la temperatura de carbonización (Arriagada et al., 2005). En el caso de TMC obtenidos mediante CVD, el tiempo de contacto con el vapor orgánico, la temperatura a la que se efectúa la deposición, la concentración del compuesto que se deposita en la corriente de gas presentan un efecto más marcado sobre la selectividad en mezclas CO₂/CH₄ que en mezclas O₂/N₂ (Adinata, Wan Daud y Aroua, 2007; Gómez de Salazar, Sepúlveda-Escribano y Rodríguez-Reinoso, 2005). Se ha reportado que la selectividad puede disminuir considerablemente en tiempos inferiores a 20 segundos (Rodríguez-Blanco, Giraldo y Moreno-Piraján, 2010) aunque en algunos casos ésta se mantiene para intervalos superiores a 60 segundos (Wan Daud, Ahmand y Aroua, 2007). También se ha encontrado que el tratamiento con amoníaco (Shafeeyan et al., 2010) o con ácido nítrico (Gómez de Salazar, Sepúlveda-Escribano y Rodríguez-Reinoso, 2000) puede llegar a incrementar la capacidad de adsorción de CO₂ en carbones activados y TMC.

Tabla 1.2: Propiedades de algunos TMC comerciales o reportados en bibliografía usados para la separación CO₂/CH₄

Muestra	Adsorción máxima (cm ³ g ⁻¹)		Selectividad S _N
	CO ₂	CH ₄	
Monolitos de fibras de carbón obtenidas por carbonización de fibras acrílicas aglomeradas con resina fenólica (Valente- Nabais et al., 2006)	24	0	∞
TMC de Carbón bituminoso por CVD de alquitrán de coque (Vyas,Pathwarthan y Gangadar, 1992)	-	-	40
CVD de benceno sobre fibras textiles (PET) carbonizadas (Carrot, Cansado y Ribeiro-Carrot, 2006)	39*	-	26
Takeda 3A ® a 298K (Carrot, Cansado y Ribeiro-Carrot, 2006)	39*	-	317
Takeda 3A ® a 298K (Alcañiz-Monge et al., 2010)	39*	11*	3,5*
CVD de vapor de alquitrán sobre carbón activado (Lozano-Castello et al., 2005)	22	-	∞
CVD de benceno sobre carbón activado de corteza de palma (Wan Daud, Ahmad y Aroua, 2007)	20,52	1,28	16,00
Carbón de carozo de durazno impregnado con ácido nítrico (Gómez de Salazar, Sepúlveda-Escribano y Rodríguez-Reinoso, 2000)			28
TMC a partir de telas de carbón impregnadas con ZnCl ₂ , H ₃ PO ₄ y AlCl ₃ (Rodríguez-Blanco, Giraldo y Moreno-Piraján, 2010)	15	-	18-4
TMC obtenido por carbonización de madera de eucaliptus a 1000°C aglomerado con alquitrán mineral (Arriagada et al., 2005)	17*	-	95

* calculado a partir de dato en gráfico.

1.5 Caracterización

Las distintas técnicas de caracterización de adsorbentes dan información sobre tres aspectos principales: la composición de los materiales empleados (y su evolución durante las transformaciones a las que son sometidos), las propiedades texturales de estos materiales y las propias de la aplicación elegida.

En el caso de los TMC, dos técnicas típicas que se utilizan para evaluar la **composición** son el análisis inmediato (ceniza, volátiles, carbono fijo y humedad) y el análisis elemental (carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno). A partir de los resultados de estos análisis se puede obtener información sobre la calidad de la muestra; por lo general son deseables bajos porcentajes de ceniza y, a los efectos de una buena estabilidad térmica, puede ser aconsejable un bajo contenido de volátiles. La humedad de un material adsorbente varía con la humedad relativa de la atmósfera de trabajo y con la temperatura, sin embargo puede resultar necesario conocerla pues su presencia puede influir negativamente sobre la capacidad de adsorción de los TMC (O'Koye, Benham y Thomas, 1997; Vyas, Patwardhan y Gangadhar, 1992). En los procesos de PSA y TSA se incluye un secador del gas previo a la entrada a los reactores.

Estos datos también sirven para evaluar el efecto de los distintos tratamientos a los que son sometidos los precursores y productos intermedios y de ese modo poder identificar cuáles son las principales variables que influyen en la preparación. En algunos casos puede resultar útil evaluar la presencia y cuantificación de grupos funcionales o metales, pues pueden influir sobre aplicaciones particulares (Alcañiz-Monge, Marco-Lozar y Lillo-Rodenas, 2011; Son et al., 2005; Vijaya y Pathwardhan, 1997). La presencia de determinados grupos funcionales puede determinarse mediante diversas técnicas como espectroscopía infrarroja (FTIR), espectroscopía infrarroja de reflectancia difusa (DRIFT, del inglés: Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy), DTP (en su versión: Descomposición Térmica Programada) o a través del método de Boehm (García, 2005).

La **caracterización textural** brinda información sobre las propiedades adsorbentes del material. La mayor parte de los datos se obtienen a partir de estudios de adsorción-desorción de gases. Las isothermas de adsorción-desorción son gráficos de la cantidad adsorbida del gas con respecto a la presión relativa (cociente entre la presión de trabajo y la presión de vapor del gas a la temperatura de trabajo) obtenidos utilizando atmósfera libre de otros gases y sobre sólidos desgaseados. A partir de éstos, mediante la aplicación de modelos, se obtienen indicadores que permiten evaluar la porosidad de las muestras estudiadas. Aplicando el modelo BET (Brunauer, Emmet y Teller, 1938), se obtiene el área superficial específica (S_{BET}). Si bien la aplicación de éste modelo a sólidos microporosos es muy cuestionada (García, 2005), la S_{BET} es muy utilizada en la bibliografía en forma comparativa. El modelo de Dubinin y Radushkevich (Dubinin y Radushkevich, 1935) permite de una forma muy simple determinar el volumen de microporos (VDR_i , donde el subíndice i corresponde al gas usado en la determinación). Para la obtención de distribuciones de tamaños de poro se pueden utilizar métodos diferentes como el de Horvath-Kawazoe (HK) o el DFT (del inglés, Density Functional Theory) (Ravicovitch y Neimark, 2006; Rouquerol et al, 1994; Gregg y Sing, 1982).

El nitrógeno a 77 K suele ser el gas más utilizado para la determinación de isothermas de adsorción-desorción, aunque, cuando se trata de TMC, presenta serios inconvenientes debido a la lentitud con que se alcanzan los equilibrios de adsorción (De la Casa-Lillo, 2002). Por este motivo, en vez de N_2 se utiliza muchas veces el CO_2 como adsorbible para la determinación de isothermas de adsorción de TMC, a una temperatura de 273 K. Este gas presenta una velocidad de adsorción bastante alta (Lozano-Castello, Cazorla-Amorós y Linares-Solano, et al., 2004); sin embargo, debido a su alta presión de vapor a temperatura ambiente, la máxima presión relativa a la que se puede utilizar es de 0,03 por lo que la información que se puede obtener es limitada.

Para la evaluación de la distribución de tamaños de bocas de poro, muchas veces se utiliza la adsorción de moléculas sonda de diferentes tamaños moleculares como metanol, benceno, diclorometano y neopentano (Carrot, Cansado y Ribeiro Carrot, 2006).

En algunos casos, la microscopía electrónica (de barrido, SEM, del inglés: Scanning Electronic Microscopy; de transmisión, TEM, del inglés: Transmission Electronic Microscopy) y la microscopía de fuerza atómica (AFM del inglés: Atomic Force Microscopy), aportan datos sobre la porosidad de las muestras. En el caso de TMC obtenidos a partir de maderas, los canales por los que circula la savia se mantienen huecos luego de la carbonización y de la activación (Koreh y Sofer, 1983). Los gases circulan libremente a través de estos canales de 100-200 μm de diámetro y acceden más libremente a los microporos. Si no existieran, el acceso a los microporos más internos en los gránulos sería muy tortuoso y, por tanto, lento aún para gases de alta difusividad en el TMC en estudio. Para las membranas de TMC, se ha encontrado relaciones directas entre la permeabilidad y la aspereza observada mediante SEM y AFM (Kwak e Ihm, 1999). Debido a la naturaleza amorfa de la mayoría de los TMC, en los casos en que fue aplicada la TEM por lo general no ha sacado conclusiones útiles en lo referente a microporosidad (Kiyono, Williams y Koros, 2010), sin embargo hay algunos reportes de utilización exitosa de TEM y AFM en la evaluación de microporosidad de TMC derivados de resinas (Ito, Gravowska e Ibrahim, 2010; Park et al., 2004)

Los TMC deben evaluarse también en la aplicación elegida como objetivo. Por ejemplo, para la separación de mezclas gaseosas de dos constituyentes principaleses importante conocer la capacidad de adsorción de cada gas, principalmente del que se adsorbe, y la selectividad en la separación. El método más comúnmente empleado para evaluar estas propiedades es el estudio de **curvas de rapidez de adsorción** (cantidad adsorbida en función del tiempo). A partir de estas curvas se puede obtener la capacidad de adsorción como la cantidad adsorbida en determinadas condiciones a tiempo infinito o a un tiempo determinado, elegido en función de los parámetros de operación de los equipos industriales de PSA. La caracterización de TMC para su utilización en PSA o TSA también debe incluir la determinación de indicadores de **resistencia mecánica** (Bello et al., 2004) como resistencia al impacto y friabilidad.

1.6 Estrategia de trabajo

Para preparar TMC, se obtuvieron carbones y carbones activados a partir de aserrín de pino, se agregaron con alquitrán, se completó la granulación mediante conformación de comprimidos y los granulados obtenidos se sometieron a tratamientos térmicos de curado o activación. Se ensayaron dos procedimientos para la obtención de TMC:

- Procedimiento 1: Preparación de carbón en polvo por pirólisis de aserrín de pino, aglomeración del carbón con alquitrán, tratamiento térmico, activación
- Procedimiento 2: Preparación de carbón activado en polvo a partir de aserrín de pino, aglomeración de carbón activado con alquitrán, tratamiento térmico

Los esquemas de trabajo de cada preparación se presentan en las Figuras 1.4 y 1.6. La secuencia de trabajo con cada materia prima, los productos intermedios y los productos finales se muestran en forma detallada en las Figuras 1.5 y 1.7.

Los primeros pasos de los procedimientos son la carbonización del aserrín de pino o la activación del mismo. Los resultados relacionados con estos pasos y con el análisis de las materias primas se presentan en el capítulo 3. En el capítulo 4 se presentan los resultados relacionados con la obtención y la caracterización de los productos intermedios que contienen carbón (activado o no) y alquitrán y de los productos finales. Las principales variables ensayadas fueron la temperatura de activación, la temperatura de curado y los tiempos de activación y curado.

Los productos intermedios se caracterizaron por análisis elemental, análisis inmediato, análisis térmico y determinación de resistencia mecánica. Los productos finales se caracterizaron por análisis elemental, análisis inmediato, determinación de resistencia mecánica y caracterización textural, incluyendo microscopía electrónica de barrido. Finalmente, los TMC producidos se evaluaron en la separación de mezclas gaseosas de O_2/N_2 y de CO_2/CH_4 (Capítulo 5).

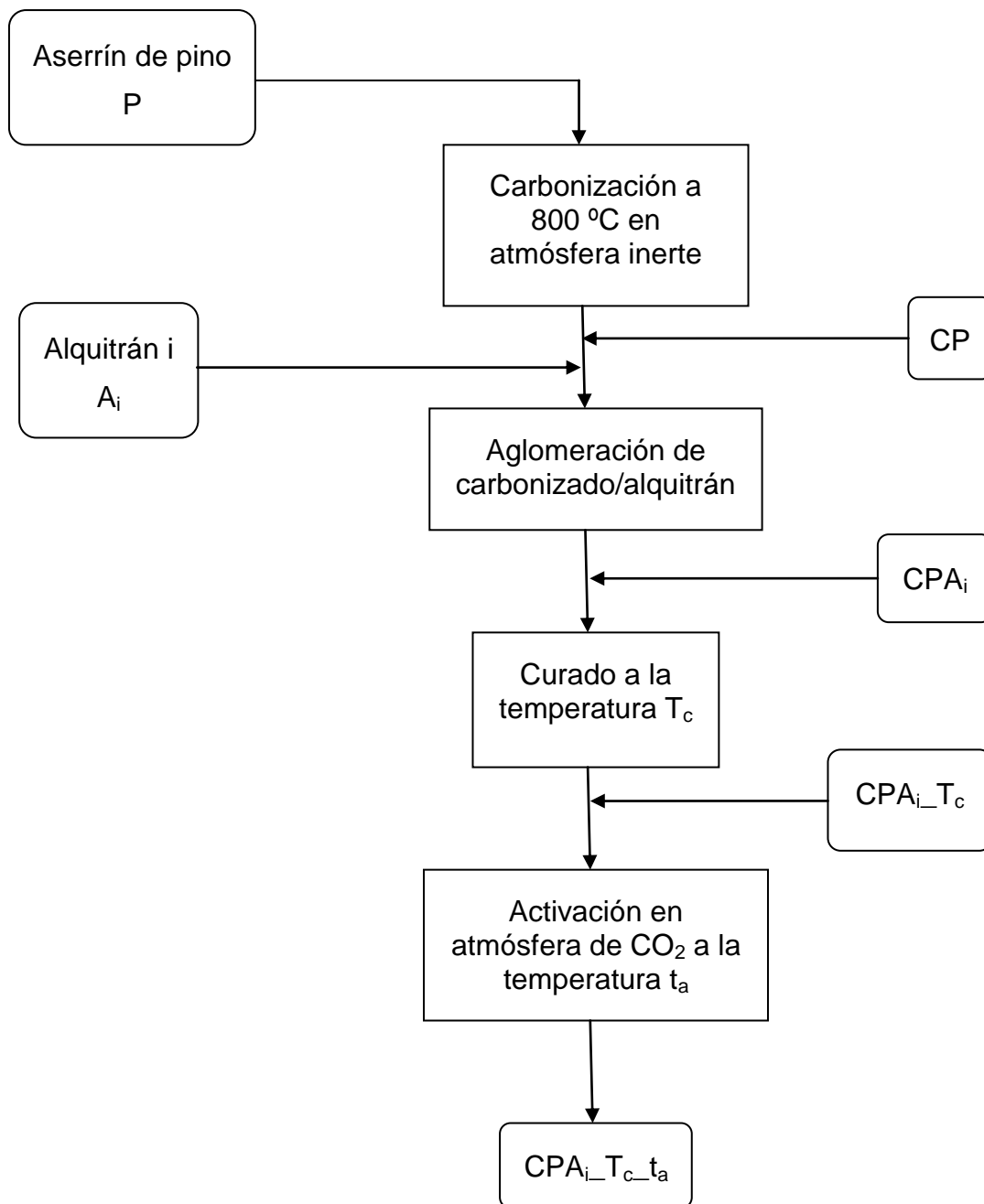


Figura 1.4: Esquema de trabajo para la preparación de granulados carbonosos con características de tamiz molecular a partir de carbonizados y alquitrán (Procedimiento 1)

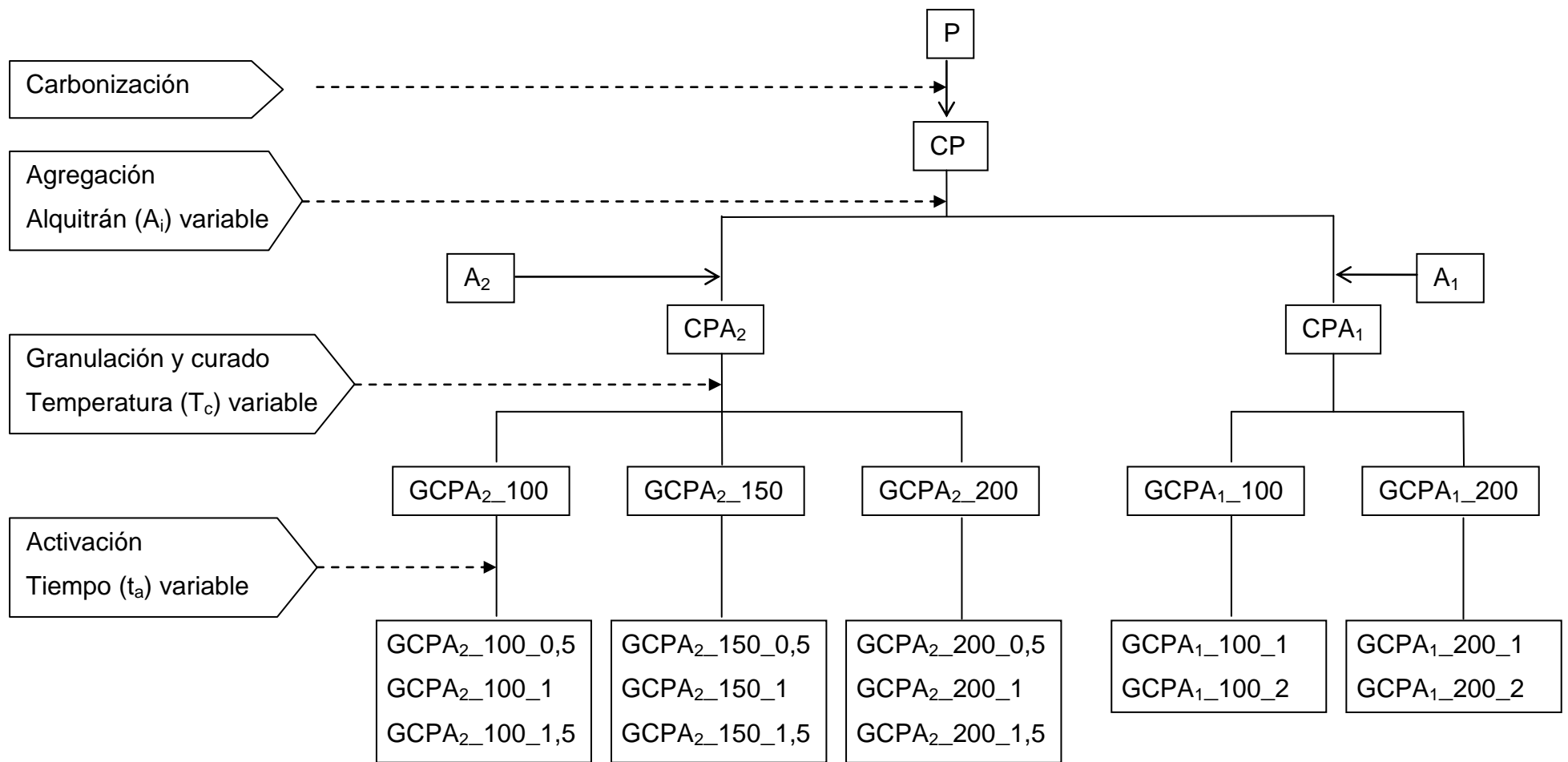


Figura 1.5: Esquema de trabajo detallado, mostrando las materias primas, los productos intermedios y los productos finales del Procedimiento 1 de acuerdo a la nomenclatura empleada (GCPA_i_T_c_t_a)

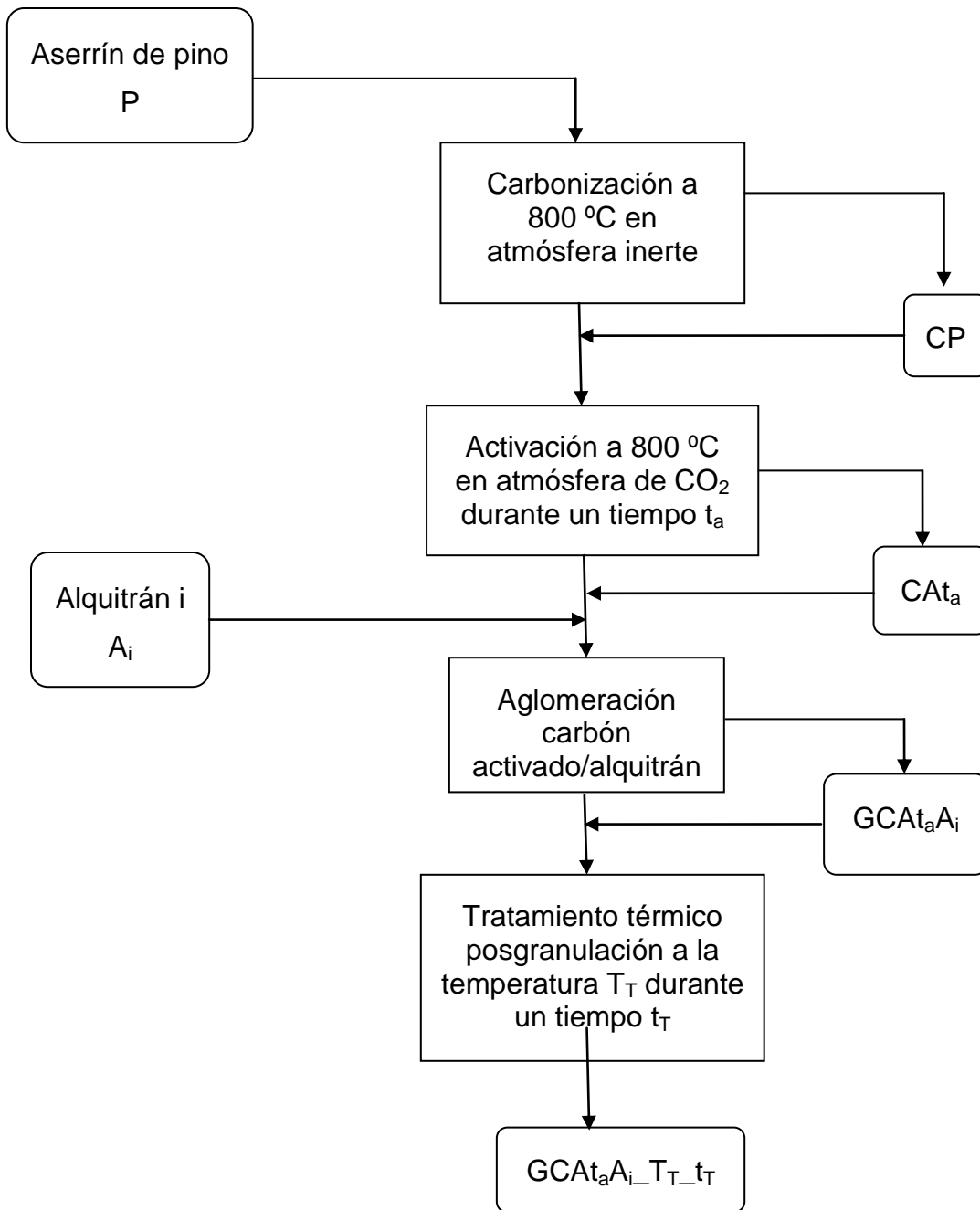


Figura 1.6: Esquema de trabajo para la preparación de granulados carbonosos con características de tamiz molecular a partir de carbón activado y alquitrán (Procedimiento 2)

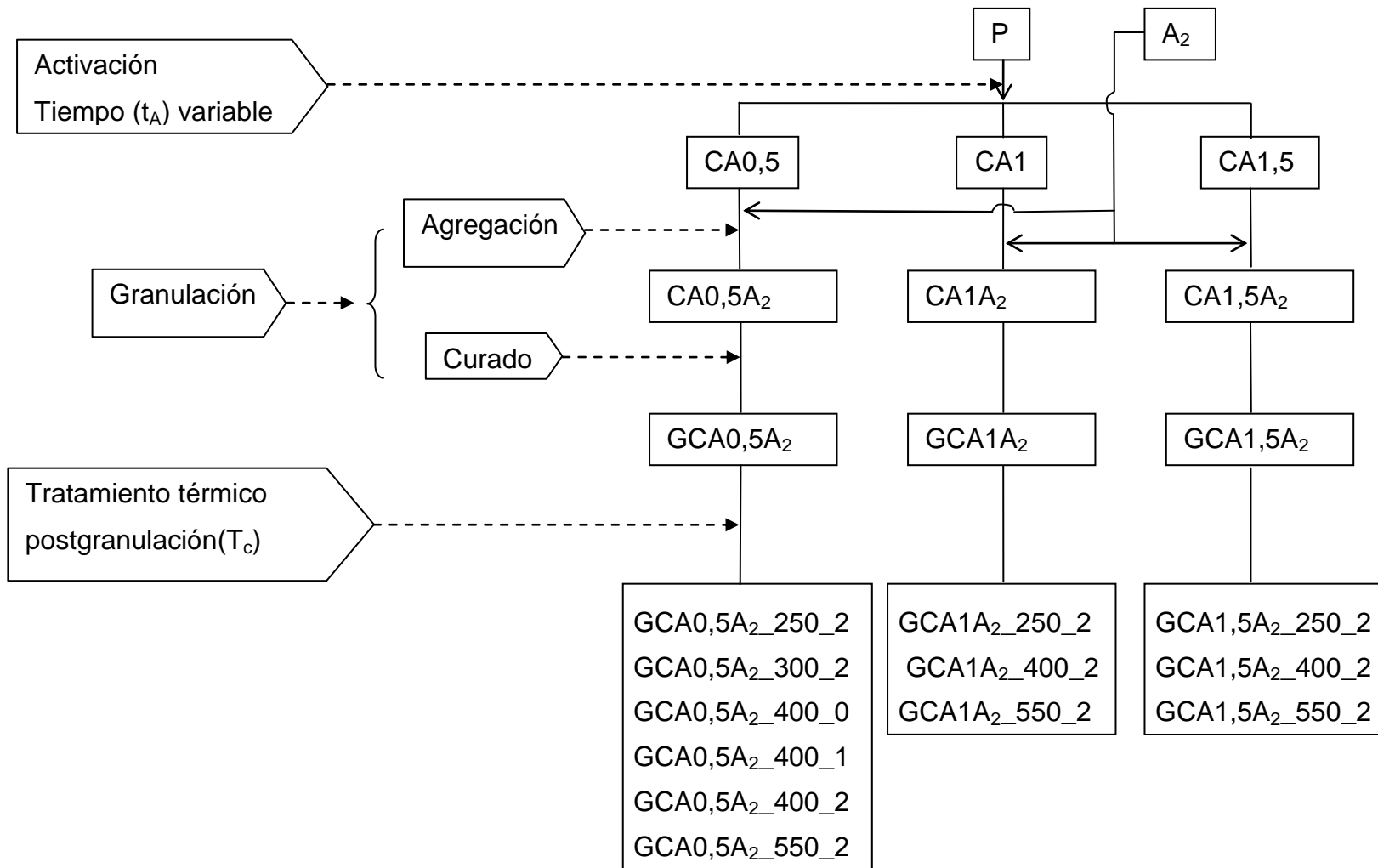


Figura 1.7: Esquema de trabajo detallado, mostrando las materias primas, los productos intermedios y los productos finales del Procedimiento 2 de acuerdo a la nomenclatura empleada ($GCA_{t_a}A_2_{T_T}_{t_T}$)

1.7 Referencias

Adinata, D; Wan Daud, W. y Aoua, M. (2007). Production of carbon molecular sieves from palm shell based activated carbons by pore sizes modification with benzene for methane selective separation. *Fuel Processing Technology*, 88, 599-605

Ahmad, M; Wan Daud, W. y Aroua, M. (2008). Adsorption kinetics of various gases in carbon molecular sieves (CMS) produced from palm shell. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 312, 131–135

Alcañiz-Monge, J.; Marco-Lozar, J.; Lillo-Ródenas, M. (2011). CO₂ Separation by carbon molecular sieve monoliths prepared from nitrated coal tar pitch. *Fuel Processing Technology*, 92, 915-919

Alfalaye, A.; Sternberg, R.; Coscia, D.; Raulin, F. y Vidal-Madjar, C. (1996). Gas Chromatography of Titan´s atmosphere VIII. Analysis of permanent gases with carbon molecular sieve packed capillary columns. *Journal of Chromatography A*, 761(1), 63-63

Amaya, A.; Medero, N.; Tancredi, N.; Silva, H.; Sardella, F.; Deiana, C. (2007). Activated carbon briquettes from biomass materials. *Bioresource Technology*, 98(8), 1635 – 1641

Amigó, M.; Nogué, S. y Miró O. (2010). Carbón activado en 575 casos de intoxicaciones agudas. Seguridad y factores asociados a las reacciones adversas. *Med. Clin.*, 135(6), 243-249

Arriagada, R.; Bello, G; García, R.; Rodríguez-Reinoso, F. y Sepúlveda-Escribano, A. (2005). Carbon molecular sieves from hardwood carbon pellets. The influence of carbonization temperature in gas separation properties. *Microporous y Mesoporous Materials*, 81, 161–167

Aygun, A. Yenisoy-Karakas, S. y Duman, I. (2003). Production of granular activated carbon from fruit stone and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and mesoporous materials*, 66, 189-195

Azhargohar, R. y Dalai, A. (2006). Biochar as a precursor of activated carbon. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, (129-132), 762-773

Barrer, R.(1949) Transient flow of gases in sorbents providing uniform capillary networks of molecular dimensions. *Transactions of the Faraday Society*, 45, 358-373.

Bansal, R.; Donnet, J. y Stoeckli, F. (1988). *Active Carbon*, Nueva York: Marcel Dekker

Bello, G. (2004). Estudio de la preparación de carbones activados con características de tamiz molecular. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química. Universidad de Concepción, Chile

Bello, G.; García, R.; Arriagada, R.; Sepúlveda-Escribano, A. y Rodríguez-Reinoso, F. (2002). Carbon molecular sieves from *Eucalyptus globulus* charcoal. *Microporous and Mesoporous Materials*, 56(2), 139-145

Bikshapathi, M.; Sharma, A.; Sharma, A. y Verma, N. (2011). Preparation of carbon molecular sieves from carbon micro and nanofibers for sequestration of CO₂. *Chemical Engineering Research and Design*, 89(9), 1737-1746

Botá, A.; Lázló, K.; Nagy, L. y Copitzky, T. (1997). Comparative Study of carbons from different precursors. *Langmuir*, 13, 6502-6509

Bottani, E y Tascón, J. (2008). *Adsorption by carbons*. Oxford: Elsevier

Braymer, T.; Coe, C.; Farris, T.; Gaffney, T.; Schork, J. y Armor, J. (1994). Granular carbon molecular sieves. *Carbon*, 32(3), 445-452

Brunauer, S.; Emmet, P. y Teller, F. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60, 309-319

Cabrera, A., Zehner, C. Coe, T. Gaffney, T., Farris, T y Armor, J. (1993). Preparation of carbon molecular sieves, I. Two-step hydrocarbon deposition with a single hydrocarbon. *Carbon*, 31(6), 969-976

Carbotech, Germany. Página web de la empresa. http://www.carbotech.de/en/basic_principle_of_pressure-swing_adsorption.php, consultada el 3/2/2011

Carrot, P.; Cansado, I. y Ribeiro Carrot, M. (2006). Carbon molecular sieves from PET for separations involving CH₄, CO₂, O₂ and N₂. Applied surface science, 252, 5948-5952

Cascardo, C.; Piriz, J.; Revello, P. y Timbal, P. (2002). Diseño de una planta de obtención de carbon activado. Cátedra de Proyectos de la Carrera de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería, Universidad de la República Oriental del Uruguay, Montevideo, Uruguay

Centeno, T.; Vilas, J. y Fuertes A. (2004)., Effect of phenolic resin pyrolysis conditions on carbon membrane performance for gas separation, Journal of Membranes Sciences., 228, 45-54

Chagger, H.; Ndaji, F.; Sykes, M. y Thomas, K. (1995). Kinetics of adsorption and diffusional characteristics of carbon molecular sieves. Carbon, 33(10),1405-1411

Dacey, R. y Thomas, D. (1954). Adsorption on saran charcoal. A new type of molecular sieve. Trans. Faraday. Soc, 50, 740

David, E.; Talaie, A.; Stanciu, V.; Nicolae, A. (2004). Synthesis of carbon molecular sieves by benzene pyrolysis over microporous carbon materials. Journal of materials processing technology, 157-158, 290-296

De Celis J., Amadeo N., Cukierman A. (2009) In situ modification of activated carbons developed from a native invasive wood on removal of trace toxic metals from wastewater. Journal of Hazardous Materials, 161, 217-223

Della Casa-Lillo, M.; Moore, B.; Cazorla-Amorós, D. y Linares-Solano, A. (2002). Molecular sieve properties obtained by cracking of methane on activated carbon fibers. Carbon, 40, 2489-2494

De Oliveira, E; Pires, C. y Pastore, E. (2006). Why are carbon molecular sieves interesting? *Journal of the Brazilian Chemistry Society*, 17(1),16-29.

Deiana, C.; Sardella, F.; Silva, H.; Amaya, A. y Tancredi, N. (2009). Use of grape stalk, a waste of the viticulture industry, to obtain activated carbon . *Journal of Hazardous Materials*, 172, 13–19

Derbyshire, F. ; Andrews, R.; Jacques, D.; Jagtoyen, M.; Kimber, G. y Rantell, T., (2001). Synthesis of isotropic carbon fibers and activated carbon fibers from pitch precursors. *Fuel*, 80(3), 345-356

Drain, L. (1953). Permanent electric quadrupole moments of molecules and heats of adsorption, 49, 650-654

Dubinin M. y Stoeckli, H. (1980). Homogeneous and Heterogeneous micropore structures in carbonaceous adsorbents. *Journal of colloid and interface science*, 75 (1), 34-42

Dural, M.; Cavas, L.; Papageorgiou, S. y Katsaros, F.; (2011). Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from *Posidonia oceanica* (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies. *Chem. Eng. J.*, 168 (1), 77-85

Eguchi, Y.; Itoga, K.; Sawada, T. y Nishino, H. (1974). *Jpn. Patent Sho 49-37063*, citada en Cabrera et al., 1993

Emmet, P. (1948). Adsorption and pore-size measurements on charcoals and whetlerites, *Chem. Rev.*, 43, 69-148

Firouzi, M.; Nezhad, M.; Tsotsis, T. y Sahimi, M. (2004). Molecular dynamics simulations of transport and separation of carbon dioxide-alkane mixtures in carbon nanopores. *Journal of Chemical Physics*, 120(17), 8172-8184

Freitas, M. y Figueiredo, J. (2001). Preparation of carbon molecular sieves for gas separations by modification of the pore sizes of activated carbons. *Fuel*, 80, 1-6

García, R. (2005). Caracterización de la química superficial de adsorbentes. En VI Curso Taller Iberoamericano sobre Adsorbentes para la Protección Ambiental. Managua: CYTED, Red temática V. F. "Adsorbentes para la Protección Ambiental"

Gassner, M.; Baciocchi, R; Marechal, M. y Mazzotti M. (2009). Integrated design of a gas separation system for the upgrade of crude SNG with membranes Chemical Engineering and Processing, 48, 1391–1404

Giaya, A. y Thompson, W. (2002). Single-component gas phase adsorption and desorption studies using a tapered element oscillating microbalance. Microporous and mesoporous materials, 55, 265-274

Gobierno de Uruguay (2010). Sistema Nacional de respuesta al cambio Climático, Diagnóstico y lineamientos estratégicos. Montevideo: Ministerio de Ordenamiento Territorial y Medio Ambiente, consultado en versión digital en <http://www.cambioclimatico.gub.uy/index.php/galeria-de-fotos/item/11/asInline>

Gómez de Salazar, C.; Sepúlveda-Escribano, A y Rodríguez Reinoso, F. (2000). Preparation of carbon molecular sieves by controlled oxidation treatments Carbon, 38(13), 1889-1892

Gómez de Salazar, C.; Sepúlveda-Escribano, A y Rodríguez Reinoso, F. (2005). Preparation of carbon molecular sieve by pyrolytic carbon deposition. Adsorption, 11, 663-667

Granados, D.; Venturini, R.; Amaya, A.; Sergio, M.; Tancredi, N.; Deiana, C. (2008). Activated carbons obtained from rice husk: influence of leaching on textural parameters. Industrial & Engineering Chemical Research, 47(14), 4754 – 4757

Greg, S. y Sing, K.(1982). Adsorption, Surface Area and Porosity, second edition, New York: Academic Press

Grisdanurak, N., Chiarakorn, S., Wittayakun, J. (2003). Utilization of Mesoporous Molecular Sieves Synthesized from Natural Source Rice Husk Silica to Chlorinated Volatile Organic Compounds (CVOC) Adsorption, Korean J. Chem. Eng., 20(5), 950-955

Guo, J y Chong Lua, A. (2001). Experimental and kinetic studies on pore development during CO₂ activation of oil-palm-shell char. *Journal of Porous Materials*, 8, 149-157

Han, S.; Kim, M. y Hyeon T. (2003). Direct fabrication of mesoporous carbons using in-situ polymerized silica gel networks as template. *Carbon*. 41, 1525-1532

Hosseini, S y Chung, T. (2009). Carbon membranes from blends of PBI and poliimides for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separations. *Journal of Membrane Science*, 328, 174-185

Hua Ma, Y; Sun, W.; Bhandarkar, M. y Wang, J. (1991). Adsorption and diffusion of nitrogen, oxygen, argon and methane in molecular sieve carbon at elevated pressures. *Separation Technologies*, 1, 90-98

Ismail, A. y David,L. (2001). A review on the latest development of carbon membranes for gas separation. *Journal of Membrane Science*, 193(1),1-18

Ito, T.; Gravowska, I. e Ibrahim, S. (2010). Chemical Force Microscopy for materials characterization. *Trends in Analytical Chemistry*, 29(3), 225-233

Itta, A.; Tseng, H.; y Wey, M. (2011) Fabrication and characterization of PPO/PVP blend-derived CMS membranes. *Journal of Membrane Science*, 377(1-2) 82-88

Iwasaki, S.; Fukuhara, T.; Abe, I.; Yanagi, J.; Mouri, M.; Iwashima, Y.; Tabuchi, T. y Shinohara O. (2002). Adsorption of alkylphenols onto microporous carbons prepared from coconut shell. *Synthetic Metals*, 125, 207-211

Japan Envirochemicals. Página web de la empresa http://www.jechem.co.jp/shirasagi_e/tech/psa.html. Japón, consultada el 3/2/2011

Jayaraman, A. y Yang, R. (2005). Stable oxygen selective sorbents for air separation. *Chemical Engineering Science*, 60, 625-634

Jazienko-Halat, M. y Kedsior, K. (2005). Comparison of molecular sieve properties in microporous chars from low-rank bituminous coal activated by steam and carbon dioxide. *Carbon*, 43(5), 994-953

Jee, J.; Kim, M. y Lee, C. (2005). Pressure swing adsorption processes to purify oxygen using a carbon molecular sieve. *Chemical Engineering Science*, 60, 869-882

Jones, C. y Koros, W. (1994). Carbon molecular sieves gas separation membranes I. Preparation and characterization based on polyimide precursors. *Carbon*, 32(8), 1419-1425

Jones, J.; Mc. Mullen, M.; Dougherty, J. y Cannon, L. (1987). Review: Repetitive dosing of activated charcoal in the treatment of poisoning. *American Journal of Emergency Medicine*, 5(4), 305-311

Juang, R., Tseng, R. y Wu, F. (2001). Role of Microporosity of Activated Carbons on Their Adsorption Abilities for Phenols and Dyes. *Adsorption*, 7, 65-72

Jüngten, H.; Knoblauch, K. y Harder, K. (1981). Carbon molecular sieves: production from coal and application in gas separation. *Fuel*, 60, 817-822

Kannan, N. y Sundaram M. M. (2001). Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - a comparative study. *Dyes and Pigments*, 51, 25-40

Kapoor, A.; Krishnamurthy, K. y Shirley, A. (1993). Kinetic separation of carbon dioxide from hydrocarbons using carbon molecular sieve. *Gas separation and purification*, 7(4), 259-263

Kim, J.; Sohn, M.; Kim, D.; Sohn, S. y Kwon, Y. (2001). Production of granular activated carbon from waste walnut shell and its adsorption characteristics for Cu^{2+} . *Journal of Haz. Mat*, 85, 301-315

Kirk, R. y Othmer, D. (1978). *Encyclopedia of chemical technology* (3rd. Ed., Vol 4). Nueva York: Wiley and Sons

Kiyono, M.; Williams, P.; Koros, W. (2010) Effects of pyrolysis atmosphere on separation performance of carbon molecular sieve membranes, *Journal of Membrane Science*, 359 (1+2), 2-10

Koresh, J. y Soffer, A. (1983). Molecular sieve carbon permselective membrane. Part I. Presentation of a new device for gas mixture separation. *Separation Science and Technology*, 18(8), 723-734

Koresh, J. y Soffer, A. (1978). The Carbon Molecular Sieve Membranes. General properties and the permeability of CH₄/H₂ mixture. *Separation Science and Technology*, 22(2-3), 973-982

Koros, J.; Mahajan, R y Miller, J. (2003). Carbon molecular sieves and methods for making the same. U.S. Patent No. 6,562,110, May 13, 2003.

Kwak, S.; Ihm, D. (1999). Use of atomic force microscopy and solid-state NMR spectroscopy to characterize structure–property-performance correlation in high-flux reverse osmosis (RO) membranes, *Journal of Membranes Science*, 158,143-148.

Lagrosse, S.; Magalhaes, F. y Mendes, A. (2004) Carbon molecular sieve membranes. Sorption, kinetic and structural characterization. *Journal of Membrane Science*, 241, 275-287

Lee, S. Kumar, R y Krumplet, M., (2002). Sulfur removal from diesel fuel contaminated methanol. *Separation and Purification Technology*, 26, 247-258

Liang, C.; Sha, G. y Guo, S. (1999). Carbon membrane for gas separation derived from coal tar pitch, *Carbon* 37. 1391-1397

Lizzio, A. y Rostam-Abadi, M. (1993) Production of carbon molecular sieves from Illinois coal. *Fuel Processing Technology*, 34, 97-122

Lozano-Castello, D.; Alcañiz-Monge, J.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Zhu, W.; Kapetijn, F. y Moulijn, J. (2005). Adsorption properties of carbon molecular sieves prepared from activated carbon by pitch pyrolysis. *Carbon*, 43, 1643-1651

Lozano-Castello, D., Cazorla-Amorós, D. Linares-Solano, A. (2004). Usefulness of CO₂ adsorption at 23K for the characterization of porous carbons. *Carbon*, 42, 1233-1242

Mc Donald, J y Queen, D. (1996). Adsorbents for methane storage made by phosphoric acid activation of peach pits. *Carbon*, 34, 1103-1108

- Marsh, H y Rodríguez-Reinoso, F. (2006). Activated carbon. Oxford: Elsevier
- Malik, P.K. (2004). Dye removal from wastewater using activated carbon developed from sawdust: adsorption equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials B*, 113, 81-88
- Maroldo, S. (1989). Carbonaceous adsorbents from polysulfonated polymers. US patent 4839331.
- Merritt, A; Rajagopalan, R. y Foley, H. (2007). High performance nanoporous carbon membranes for air separation. *Carbon*, 45(6),1267-1278
- Miller, J. (2005). *Chromatography, concepts and contrasts*. 2nd. Ed. New Jersey: John Wiley and Sons
- Mohamed, A; Mohammadi, M. y Darzi, G. (2010). Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(6), 1591-1599
- Molina-Sabio, M.; Gonzalez, M.; Rodríguez-Reinoso, F. y Sepúlveda-Escribano, A. (1996). Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon. *Carbon*, 34, 505–509
- Ohsaki, T. y Abe, S. (1984) U. S. Patent 4,458,022, Citada en Cabrera et al., 1993.
- Ohsaki, T. y Kawabe, T. (1986). Jpn. Patent, Sho, 61-17487
- O'Koye, I.; Benham, M.; y Thomas, K. (1997). Adsorption of gases and vapors on carbon molecular sieves. *Langmuir*, 13, 4054-4059
- Onyestyák, G.; Ötvös, Z. y Papp, K. (2008). Mass transport dynamics of N₂ and O₂ in wood-based carbon molecular sieves affected by pre-treatments and comminution. *Microporous and mesoporous materials*, 110, 86-91
- Othman, M.; Roddick, F. y Hobday M. (2000) Evaluation of Victorian low rank coal-based adsorbents for the removal of organic compounds from aqueous systems. *Wat. Res*, 34, 4351-4358

Park, H.; Kim, Y.; Lee, J.; Lee, S. y Lee Y. (2004). Relationship between aromatic structure of aromatic polyimides and and gas permeation properties of their carbon molecular sieve membranes. *Journal of Membrane Science*, 229, 117-127

Pradney, S. y Kim, K. (2010). A review of environmental tobacco smoke and its determination in air *Trends in Analytical Chemistry*, 29(8), 804-819

Prauchner, M.; Rodríguez-Reinoso, F. (2008). Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas. *Microporous Mesoporous Matter*, 109, 581-584

Rajagopalan, R.; Merritt, A.; Tseytlin, H. y Foley, H. (2006). Modification of macroporous stainless steel supports with silica sub-micron particles for size selective carbon membranes with improved flux. *Carbon*, 44, 2051-2058

Ravicovitch P. y Neimerk, A. (2006). Density Functional Theory model of adsorption deformation. *Langmuir*, 22, 10864-10868

Ribeiro, R.; Alves, D.; Dalmazio, I.; Vargas, S.; Donnici, C., Monteiro Lago, R. (2003). *Materials Research*, 6, 129–135

Ríos, R; Silva, W.; Torres, A.; Azevedo, D. y Cavalcante, C. (2009). Adsorption of methane in activated carbons obtained from coconut shells using H₃PO₄ chemical activation. *Adsorption*, 15(3), 271-277

Rodríguez- Blanco, G; Giraldo, L y Moreno-Piraján, J. (2010). Carbon molecular sieves from carbon cloth: Influence of the chemical impregnation on gas separation properties. *Applied Surface Science*, 256 (17) 5221-5225.

Rodríguez-Reinoso, F. (2002). Preparation and application of activated carbons, en *Handbook of porous solids*. Eds. Shüth, F.; Sing, W. y Weitcamp, J., Weiham (Germany): Wiley-VCH

Rodríguez-Reinoso, F. y Molina-Sabio M. (1992). Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview. *Carbon*, 30(7), 1111-1118

Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C.; Everett, D.; Haynes, J.; Pernicone, N.; Ramsay, J.; Sing, K.; y Unger, K. (1994). Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry*, 66(8), 1739-1758

Rutherford, S. y Coons, J. (2005). Adsorption equilibrium and transport kinetics for a range of probe gases in Takeda 3A carbon molecular sieve. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 432–439

Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption process*. John Wiley and sons, Inc: New York

Ruthven, D. (1992). Diffusion of oxygen and nitrogen in carbon molecular sieve. *Chemical Engineering Science*, 47(17-18), 4305-4308

Ruthven, D.; Farooq, S. y Knaebel, K. (1994). *Pressure swing adsorption*. New York: Wiley-VCH

Seaton, N.; Friedman, S.; Mac Elroy, J. y Murphy, B. (1997). The molecular sieving mechanism in carbon molecular sieves: a molecular dynamics and critical path analysis. *Langmuir*, 13, 1199-1204

Seeman, A.; Ritcher, E. y Jüngten, H. (1988). Modelling of a pressure swing adsorption process for oxygen enrichment with carbon molecular sieve. *Chemical Engineering & Technology*, 11(1),341–351

Shafeeyan, M.; Wan ÇDaud, W.; Houshmand A. y Shamiri A. (2010). A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89, 143-151

Shröter, H. (1993). Carbon molecular sieves for gas separation processes, *Gas separation and purification*, 7(4), 247-251

Sigma Aldrich ®, página web de la firma. <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-products.html>. consultada el 3/2/2011

Slota, K.; Cal, M.; Lizzio, A. y Rood, M. (1997). Preparation of carbon molecular sieves for oxygen separation from air. Extended Abstracts and Program of the 23rd Biennial Conference on Carbon. Carbon 97, 330-331

Son, S.; Choi, J. Choo, K.; Song, S.; Vijayalakshmy, S y Kim, T. (2005). Development of carbon dioxide adsorbents using carbon materials prepared from coconut shell. Korean J. Chem. Eng., 22(2), 291-297

Steel, K. y Koros J. (2005). An investigation of the effects of pyrolysis parameters on gas separation properties of carbon materials, Carbon, 43(9), 1843-1856

Sumathi, S.; Bathia, S.; Lee, K. y Mohamed, A. (2009). Optimization of microporous palm shell activated carbon production for flue gas desulphurization: Experimental and statistical studies. Bioresource Technology, 100, 1614–1621

Tan, J y Ani, F. (2004) Carbon molecular sieves produced from oil palm Shell for air separation. Separation and purification technology, 35, 47-54

Tancredi, N. (1995). Preparación y caracterización de carbon activado a partir de Madera de eucalipto. Tesis presentada para aspirar al título de Doctor en Química. Montevideo: Facultad de Química

Tancredi, N., Cordero, T., Rodríguez Mirasol, J., Rodríguez, J.(1996) Activated carbons from Uruguayan eucalyptus wood. Fuel, 75(15), 1701

Thiruvengkatachari, R; Su, S; An, H. y Yu, X. (2009). Post combustion CO₂ capture by carbon fibre monolithic adsorbents. Progress in energy and combustion, 35, 438-455

Tin, P.; Lin, H.; Ong, R. y Chung, T. (2011). Carbon molecular sieve membranes for biofuel separation. Carbon 49(2), 369-375

Tin, P.; Chung, T.; Liu, Y y Wang, R. (2004). Separation of CO/CH₄ through carbon molecular sieve membranes derived from P84 polyimide. Carbon 42(15), 3123-3131

Valente Nabais, J.; Carrot, P.; Ribeiro Carrot, M.; Padre-Eterno, A.; Menéndez, J.; Domínguez, A. (2006). New acrylic monolithic carbon molecular sieves for O₂/N₂ and CO₂/CH₄ separations. *Carbon*, 44, 1158-1165

Verma, S. y Walker, P. (1992). Carbon molecular sieves with stable hydrophobic surfaces. *Carbon*, 30(6), 837-844

Verma, S.; Nakayama, Y y Walker, P. (1993). Effect of temperature on oxygen-argon separation on carbon molecular sieves. *Carbon*, 31(8), 533-534

Vyas, S; Patwardhan, S. y Gangadhar, B. (1992). Carbon molecular sieves from bituminous coal by controlled coque deposition. *Carbon*, 30(4), 605-612

Xu, L.; Rungta, M. y Koros, W. (2011). Matramid derived carbon molecular sieve hollow fiber membranes for ethylene/ethane separation. *Journal of Membrane Science*, 380(1-2), 138-147

Wu, C.; Feng, C; Lo, Y. y Lin, T. (2004). Determination of volatile organic compounds in workplace air by multisorbent adsorption/thermal desorption-GC/MS. *Chemosphere*, 56, 71-80

Wu, F.; Wu, P.; Tseng, R. y Juang, R. (2010). Preparation of activated carbons from unburnt coal in bottom ash with KOH activation for liquid-phase adsorption. *Journal of Environmental Management*, 91, 1097-1102

Wan Daud, W., Ahmand, M. y Aroua, M. (2007). Carbon molecular sieves from palm shell: Effect of the benzene deposition times on gas separation properties. *Separation and Purification Technologies*, 57, 289-293

Yeng, H. y Hameed, B.; (2009). Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves. *Advances in Colloids and Interface Science*, 149,19-27

Yermán, L.; Rivero, S.; Ferro, S. y Bepalko, N. (2004). Obtención de tamices moleculares de carbón a partir de biomasa. Montevideo: Cátedra de Proyectos de la Carrera de Ingeniería Química. Facultad de Ingeniería, Universidad de la República,

Zhang, X.;Hu, H.; Zhu, Y. y Hu, S. (2007). Carbon molecular sieve membranes derived from phenol formaldehyde novolac resin blended wigh poly(ethylene glycol). *Journal of Membrane Science*, 289, 86-91

Zah, T; Foley, H. y Zydney, A. (2007). Development and characterization of nanoporous carbon membranes for protein ultrafiltration. *Journal of Membrane Science*, 295, 40-49

Zhou, L.;Liu, X.; Li, J.; Wang, N.; Wang, Z. y Zhou, Y. (2005). Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieve and its adsorption capacity for H₂, N₂, O₂, CH₄ and CO₂. *Chemical Physics Letters*, 413, 6–9

Capítulo 2

Materiales y Métodos

2.1 Materiales

2.1.1 Aserrín de madera de pino

Una de las principales dificultades que surge al trabajar con precursores de origen natural radica en la falta de uniformidad de las materias primas, lo que resulta en alta dispersión de los resultados. Para reducir la falta de uniformidad, el aserrín se obtuvo a partir de piezas de madera suministradas por el LATU, seleccionadas y catalogadas en función de la región de procedencia, la edad del árbol y la ubicación radial dentro de la troza.

En Uruguay, las dos maderas más utilizadas en los aserraderos son el pino y el eucalipto. En esta Tesis se eligió el pino como material de partida, en particular la especie *Pinus taeda*, de la que se contaba con piezas clasificadas.

Todo el aserrín utilizado proviene de probetas de madera que incluyen médula (identificadas como corte A) de árboles de 24 años de *Pinus taeda* de la zona de Río Negro, Uruguay (Pérez del Castillo y Venturino, 2003) .

2.1.2 Alquitrán

El carbón activado obtenido a partir de aserrín o de trozos de madera se presenta como polvo de granulometría similar al aserrín de partida o como gránulos quebradizos y de alta friabilidad. Gran parte de las aplicaciones del carbón activado requieren su utilización en forma de gránulos de carbón activado (GAC, del inglés: granulate activated carbon). El método utilizado en esta Tesis para lograr GAC con buena resistencia mecánica, utilizando aserrín de madera como precursor, fue la aglomeración del carbón activado con alquitrán, seguida de un tratamiento térmico que permitiera la consolidación de los aglomerados. Se ensayaron dos alquitranes: un

alquitrán de pino comercial Pinetrel[®] (A₁) y un alquitrán suministrado por la empresa Metzen y Sena (A₂), obtenido como desecho de sus actividades industriales.

2.1.3 Gases

Los gases utilizados para los distintos tratamientos y caracterizaciones se detallan en la Tabla 2.1. El He, el CO₂, el N₂, el O₂, todos de pureza certificada superior al 99.99 % y el aire fueron adquiridos en la empresa Linde (anteriormente AGA). Se utilizó metano Fluka[®] de 99,95% de pureza declarada.

Para su utilización en termogravimetría, el aire se secó por pasaje a través de tamices moleculares antes de su utilización.

Otros reactivos utilizados

Para la determinación de las isotermas de nitrógeno se utilizó nitrógeno líquido, suministrado por las firmas Cryodis y Praxair.

Para la aglomeración se utilizó acetona pura marca Dorwil[®].

Tabla 2.1: Gases utilizados en las distintas técnicas empleadas en la Tesis

	TG	Carbonización	Activación	Isotermas de adsorción	Cinéticas de adsorción
N ₂	x	x	x	x	x
CO ₂	x		x		x
He				x	
Aire	x				
O ₂					x
CH ₄					x

2.2 Tratamientos

2.2.1 Molienda y tamizado de la madera

Las probetas de madera de pino se cepillaron para obtener virutas y se molieron en un molino de corte Retsch® Modelo SM 100. Mediante tamizado en un equipo Orto Alresa® se separó la fracción 20-40 mesh para trabajo. Para hacer referencia al aserrín de pino en tablas y gráficas se empleará la notación **P**.

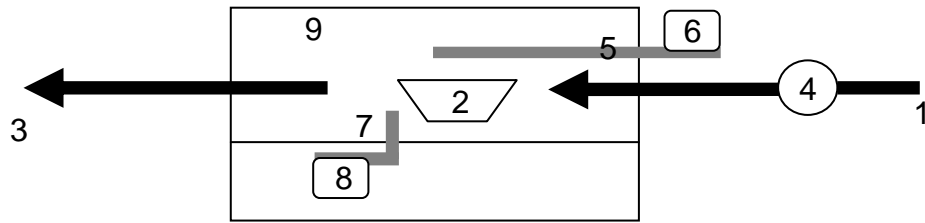
2.2.2 Carbonización

La carbonización se llevó a cabo con tres propósitos

- 1) Determinar el rendimiento de carbonización
- 2) Obtener una cierta cantidad de carbonizado para caracterizarlo como intermediario de distintos procesos empleados en esta Tesis
- 3) Obtener carbonizado en cantidad suficiente para producir granulados de carbonizado-alquitrán y someterlos a distintos tratamientos térmicos y químicos

La metodología empleada es de uso corriente en el LAFIDESU (Amaya et al. 2007; Tancredi et al. 2004). Se colocó una cierta cantidad de aserrín de pino tamizado en una cápsula de cerámica en un horno tubular horizontal Carbolite Furnaces® modelo CTF 12/75 con posibilidad de programación de temperatura y bajo corriente de N₂. La temperatura se incrementó a 15 °C min⁻¹ hasta alcanzar los 800 °C y se detuvo el calentamiento. Debido a que la temperatura en la zona donde se coloca la muestra es un poco diferente de la registrada por el sensor propio del horno, el registro de la temperatura se realizó mediante una termocupla adaptada según se muestra en la Figura 2.1. El flujo de nitrógeno se fijó en 100 cm³ min⁻¹ mediante un controlador de flujo Aalborg®.

Para referirse al carbonizado de aserrín de pino se empleará la notación **CP**.



- 1.- Ingreso de gas
- 2.- Muestra
- 3.- Salida de gas
- 4.- Regulador de flujo
- 5.- Sensor de temperatura 1 (colocado en la zona cercana a la muestra)
- 6.- Lector del sensor de temperatura 1
- 7.- Sensor/Regulador de temperatura 2 (colocado en las paredes del horno y asociado al regulador de temperatura)
- 8.- Lector del sensor de temperatura 2
- 9.- Cámara del horno

Figura 2.1: Esquema de funcionamiento del horno tubular horizontal

2.2.3 Activación

Para la preparación de carbones activados se utilizó el procedimiento conocido como “método físico”, consistente en someter la muestra a un tratamiento a altas temperaturas en presencia de un gas reactivo (ver Capítulo 1).

La activación se llevó a cabo en el mismo horno que la carbonización y el procedimiento también es de uso corriente en el LAFIDESU (Amaya et al., 2007; Tancredi et al. 2004). En una primera etapa, se procedió a la carbonización de la muestra según se detalla en el punto anterior, pero en vez de detener el calentamiento y dejar enfriar, al alcanzarse la temperatura de activación se cambió la atmósfera de N_2 a CO_2 y se mantuvo esta temperatura durante diferentes tiempos (el tiempo de activación fue una de las variables cuyo efecto se estudió). Cumplido este tiempo se volvió a cambiar la atmósfera a N_2 y se dejó enfriar. Los carbones activados obtenidos se nombraron como CA_{t_a} , donde t_a es el tiempo de activación (ej. $CA_{0,5}$ es el carbón activado obtenido mediante el calentamiento del aserrín a la temperatura de activación en atmósfera de nitrógeno y mantenido a esta temperatura durante media hora en atmósfera de CO_2).

Se utilizó una única temperatura de activación cuyo valor surgió del análisis termogravimétrico del aserrín. Esta temperatura fue de 800 °C, consistente con la utilizada en trabajos similares anteriores en el LAFIDESU (Amaya et al., 2007).

También se realizaron activaciones en el equipo de termogravimetría para estudiar el proceso y obtener datos que permitan fundamentar algunos aspectos del procedimiento de obtención de los carbones activados preparados en esta Tesis.

2.2.4 Agregación

El primer paso en la obtención de carbón activado granular de resistencia mecánica adecuada consistió en la agregación del material carbonoso (carbonizado o carbón activado) con alquitrán, en una relación de masas adecuada para lograr la cohesión de las partículas de carbón y con adición de acetona para lograr una mejor distribución del alquitrán en la mezcla (Amaya et al., 2007).

2.2.5 Granulación, curado y tratamientos térmicos post-granulación

Los agregados carbón/alquitrán se conformaron en comprimidos mediante una prensa manual Parr ®, manteniendo constantes el volumen de la cámara y los volúmenes de mezcla. Los granulados obtenidos se curaron en estufa durante 24 horas, a distintas temperaturas en el Procedimiento 1 y a 100 °C en el Procedimiento 2. El curado se efectuó para eliminar la acetona y la fracción más volátil del alquitrán y para mejorar la resistencia mecánica de los granulados.

En el caso del Procedimiento 2, los granulados curados a 100 °C (única temperatura de curado en este procedimiento) se sometieron a tratamientos térmicos post-granulación a distintas temperaturas y tiempos (variables de estudio) con el fin de modificar sus propiedades texturales.

Las muestras (precursores, productos intermedios y productos finales) se nombraron teniendo en cuenta todas las variables en juego (Figuras 1.4, 1.5, 1.6 y 1.7). Para el Procedimiento 1, antes de la consolidación de los granulados primero se nombra el carbonizado (**CP**), luego el aglomerante (**A₁**, o **A₂**) y luego, la temperatura a la que se llevó a cabo el curado. Una vez culminada la granulación, se agrega delante una G. y al final la temperatura a la que se efectuó el curado separada por un guión. Finalmente, si la muestra fue activada, el tiempo de activación (en h) se indica en último lugar, también separado por un guión. A modo de ejemplo, la notación **GCPA₁_200** se utiliza para la muestra de carbonizado aglomerada con alquitrán Pinetrel, curada a 200 °C. Si esta muestra se activó durante 1h, la notación cambia a **GCPA₁_200_1**.

En el caso del Procedimiento 2, el tiempo de activación se indica antes del alquitrán (pues la activación es previa a la granulación). Para el carbón activado (**CA**) con media hora de activación (**CA0,5**) aglomerado con alquitrán comercial (**CA0,5A₂**), granulado (**GCA0,5A₂**) y con tratamiento post-granulación a 250 °C durante 2 horas, la nomenclatura es **GCA0,5A₂_250_2**.

2.3 Caracterizaciones

2.3.1 Termogravimetría

El análisis termogravimétrico (comúnmente conocido por su sigla en inglés TGA), permite estudiar el comportamiento de un sólido al ser calentado en una atmósfera inerte (pirólisis o descomposición térmica) o reactiva.

Se estudió el comportamiento de las muestras al someterlas a un incremento controlado de temperatura en atmósferas de N₂ y CO₂. Los estudios en atmósfera de N₂ se realizaron a los efectos de conocer el comportamiento de las muestras al ser calentadas en atmósfera inerte, y los estudios en atmósfera de CO₂, para determinar la temperatura más adecuada para realizar la activación.

También se empleó la técnica para estudiar el comportamiento de los productos intermedios (carbonizados, carbonizados aglomerados con alquitrán, carbones activados aglomerados con alquitrán) en los tratamientos térmicos a los que fueron sometidos.

Los análisis se llevaron a cabo en un equipo de análisis térmico Shimadzu TA50, empleando en todos los casos un flujo de 50 cm³.min⁻¹ y una velocidad de incremento de temperatura entre 5 y 15 °C.min⁻¹, alcanzando temperaturas finales entre los 250 y 900 °C.

2.3.2 Análisis elemental

La composición de los distintos materiales (precursores, productos intermedios y productos finales) expresada en porcentaje de los principales elementos que la componen (hidrógeno, carbono, nitrógeno y azufre) se determinó en un Analizador elemental CARLO ERBA EA1108 CHNS-O y se expresó en base seca y libre de ceniza (bs, ldc).

El porcentaje de oxígeno en la muestra se determinó por diferencia, teniendo en cuenta el contenido porcentual de ceniza de la muestra analizada.

2.3.3 Análisis inmediato

Además del análisis elemental, entre los análisis químicos de rutina sobre este tipo de materiales es frecuente la determinación de humedad, ceniza, volátiles y carbono fijo (Marsh, Heintz and Rodríguez-Reinoso, 1997; Tancredi, 1995).

La humedad se determinó por secado en estufa a 105 °C, el contenido de volátiles por calentamiento en mufla a 900 °C durante 7 minutos y el contenido de cenizas por calcinación a 900 °C (CEFIC, 1986). El contenido de volátiles se determinó también por termogravimetría en atmósfera inerte hasta 600 °C (Haines, 1995)).

2.3.4 Determinación de propiedades mecánicas

Se evaluaron dos aspectos diferentes de la resistencia mecánica de los gránulos: la resistencia al impacto y la resistencia a la compresión. Para evaluar la resistencia al impacto se dejó caer los gránulos desde una altura de 2 m y se registraron los efectos del impacto como fraccionamiento y aparición de grietas (Perry and Green, 1984). La resistencia a la compresión se evaluó cualitativamente mediante compresión fuerte de los gránulos entre los dedos y se determinó si se rompían o mantenían su integridad (Gelman, 1981).

2.3.5 Determinación de isotermas de adsorción-desorción

2.3.5.1 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

Los tamices moleculares obtenidos se caracterizaron por adsorción-desorción de nitrógeno a 77K. Esta determinación se realiza en un analizador automático volumétrico Quantachrome, modelo Autosorb-1, luego de desgasear la muestra durante 24-30 horas a temperatura ambiente (hasta verificación de desgaseo mediante determinación de incremento de presión inferior a 5 mTorr durante 2 minutos). A partir de la isoterma determinada, se determinó el área específica BET (A_{BET}), el volumen total de poros tomado a una presión relativa de 0,995 (V_P), el volumen de microporos según el método de Dubinin Radushkevich (V_{DRN_2}) y la distribución de microporos aplicando los

modelos de Horwath-Kawazoe. El volumen de mesoporos (V_M) se determinó por diferencia entre el V_P y el V_{DR} (Gregg y Sing, 1982)

La información obtenida a partir de las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno permite evaluar las propiedades texturales de los materiales obtenidos. Sin embargo, la utilización de nitrógeno como adsorbente en sólidos microporosos presenta como inconveniente la existencia de problemas difusionales cuando la porosidad del adsorbente se estrecha como es el caso de los tamices moleculares de carbón (De la Casa Lillo, 1998).

2.3.5.2 Isothermas de adsorción-de dióxido de carbono

En el caso particular de los granulados obtenidos según el Procedimiento 2, no se logró obtener las isothermas de nitrógeno debido a problemas de cinética de adsorción. Para contar con una caracterización de estos materiales se determinaron isothermas de adsorción de CO_2 en el Laboratorio de Catálisis de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Concepción.

Las isothermas de adsorción de CO_2 se obtuvieron en un equipo Micrmeritics®, modelo ASAP 2010. Las muestras se desgasearon durante 2 horas a vacío a $180^\circ C$. La temperatura de adsorción fue de 273 K y el intervalo de presiones relativas abarcado fue desde 1×10^{-5} hasta 0,03. Se empleó un tiempo de equilibrio de 4 minutos y tolerancias entre 2 y 4.

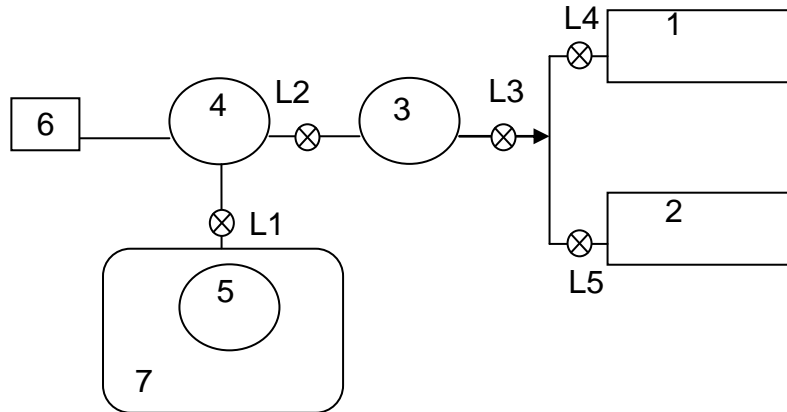
2.3.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se obtuvieron imágenes electrónicas (SEM) de muestras seleccionadas en un microscopio electrónico JEOL JSM 5900 L Scanning Electron Microscope perteneciente al Núcleo de Servicios de Alta Tecnología de la Facultad de Ciencias.

Para obtener las microscopías se seleccionaron las muestras que presentaron mejor selectividad en las adsorciones de gases y el carbón activado no modificado. Se utilizaron aumentos entre 85 y 10.000.

2.3.7 Determinación de cinéticas de adsorción de distintos gases

Para estudiar la cinética de adsorción de gases se construyó un equipo volumétrico cuyo esquema se muestra en la Figura 2.2 y se optimizó un procedimiento para obtener los datos de cinética de adsorción para diferentes gases. El diseño de este equipo se basó en el de un equipo similar utilizado en el Laboratorio de Catálisis de la Universidad de Concepción (Arriagada et al. 2005) y las partes de vidrio del equipo se ensamblaron en el Taller de Vidrio de la Facultad de Química. Se utilizaron llaves de vacío marca Sigma y conexiones de goma de vacío.



1- Gas (adsorbato)

2- Equipo de vacío

3- Bulbo de referencia

4- Manifold

5- Reactor (adsorbente)

6- Sensor combinado de presión y temperatura

7- Horno

Li- Llaves de vacío

Figura 2.2: Esquema del equipo volumétrico para determinar curvas de velocidad de adsorción

Para obtener las cinéticas de adsorción, la muestra en el reactor se introduce en el horno y se desgasea a vacío y a una temperatura de 180° C durante dos horas. Se retira el horno y se coloca un baño agua hielo en contacto con el reactor (5). Se cierra el reactor mediante la llave L1. Se permite entrar el adsorbente al manifold (4) hasta que se alcanza una presión de 760 torr y se cierra la llave L2 de acceso de gas al sistema. Finalmente, se conecta el reactor al manifold abriendo la llave L1 y se registra la disminución de presión (debida a adsorción del gas) en función del tiempo. La información se presenta como cantidad adsorbida en función del tiempo. Para la transformación de presión en cantidad se consideró válido el modelo de gas ideal para los adsorbentes de trabajo. Los gases utilizados fueron nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono y metano.

2.4 Referencias

- Amaya, A.; Medero, N.; Tancredi, N.; Silva, H.; Sardella, F.; Deiana, C. (2007). Activated carbon briquettes from biomass materials. *Bioresource Technology*. 98(8), 1635-1641
- Amaya, A.; Píriz, J.; Tancredi, N.; Cordero, T. (2007). Activated carbon pellets from eucalyptus char and tar TG studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 89(3), 987-991
- Arriagada, R.; Bello, G.; García, R.; Rodríguez-Reinoso, F. and Sepúlveda-Escribano, A. (2005). Carbon molecular sieves from hardwood carbon pellets. The influence of carbonization temperature in gas separation properties. *Microporous and Mesoporous Materials*. 81, 161-167
- Bansal, R. Ch., Donet, J. B. and Stoeckli, F. (1988). *Active Carbon*. New York: Marcel Dekker
- CEFIC: European Council of Chemical Manufacturers`Federation (1986). *Test Methods for Activated Carbon*. Belgium
- De la Casa Lillo, M. A. (1999). *Fibras de carbón y carbones activados : caracterización y aplicaciones en separación y almacenamiento de gases*. Tesis de Doctorado, Facultad de Ciencias, Universidad de Alicante, Alicante, España
- Haines, P. (1995). *Thermal methods of analysis. principles, applications and problems*, 1ª Edición Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995
- Helman, J. (1981). *Farmacotecnia teórica y práctica Vol VI*, 1ª Ed. México: Continental
- Gregg, S.J., Sing, K.S.W. (1982). *Adsorption surface area and porosity*, 2nd Ed. London: Academic Press
- Marsh, H.; Heintz, E. y Rodríguez-Reinoso, F. (1997). *Introduction to Carbon technologies*. Universidad de Alicante: Secretariado de publicaciones

Pérez del Castillo, A. y Venturino, A. (2003). Inspección visual de tablas de tamaño real de *Eucalyptus grandis*, *Pinus taeda* y *Pinus elliottii* de diferentes sitios del Uruguay. Informe de Investigación N° 15. Proyecto de Tecnología de ensayo de productos forestales LATU-JICA

Perry, D. y Green, R. (1984). Perry's Chemical Engineers Handbook, Sec. 8, 6th Edition, New York: Mc Graw Hill

Tancredi, N. (1995). Preparación y caracterización de carbón activado a partir de madera de eucalipto. Tesis presentada para optar al Título de Doctor en Química, Facultad de Química, Universidad de la República. Montevideo

Tancredi, N.; Cordero, T.; Medero, N.; Möller, F.; Píriz, J.; Plada, C. (2004). Phenol adsorption onto powdered and granular activated carbon, prepared from eucalyptus wood. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279(2), 357-363

Capítulo 3

Preparación y caracterización fisicoquímica de materias primas, carbonizado de aserrín de pino y carbones activados no aglomerados

Para preparar tamices moleculares de carbón (TMC) es necesario partir de precursores carbonosos y someterlos a tratamientos térmicos y/o químicos. En esta Tesis, se utilizó aserrín de pino y alquitrán como precursores. El aserrín de pino se transformó en carbonizado (Procedimiento 1) o en carbón activado (Procedimiento 2) antes del paso de aglomeración con alquitrán. En este capítulo se presentarán los resultados de los rendimientos de preparación de estos materiales y los resultados de sus caracterizaciones

Conocer las propiedades de las materias primas y de los precursores de tamices moleculares obtenidos a partir de éstas permite:

- identificar las principales variables que influyen en los distintos tratamientos a los que son sometidas
- obtener información acerca de su estabilidad/ reactividad
- conocer su composición y propiedades
- obtener información previa a la transformación que se quiere promover para poder evaluar el efecto del tratamiento

Las técnicas de preparación de estos materiales y las variables de cada proceso son muy diversas (1.3.1). Las propiedades de los productos obtenidos por estas técnicas dependen de los flujos de gas (inerte o activante según el caso), de las velocidades de calentamiento y de las temperaturas y tiempos de duración de los segmentos de temperatura constante establecidos en el programa (Amaya et al., 2007; Tancredi, 1995). En todos los casos se utilizaron los flujos, las presiones de gas y las velocidades de incremento de temperatura comúnmente utilizadas en el LAFIDESU para la preparación de carbones y carbones activados (Magalhaes et al., 2010; Deiana et al., 2009; Granados et al., 2008; Amaya et al., 2007; Bussi y Castiglioni, 2002). Para determinar las

temperaturas finales para cada proceso se efectuaron análisis térmicos del aserrín en atmósferas de N_2 y de CO_2 y en función de los resultados de estos análisis se prepararon los precursores en escala mayor en un horno tubular horizontal.

La composición de los materiales carbonosos suele evaluarse mediante análisis inmediato y análisis elemental. El primero da información sobre el contenido de humedad, cenizas, carbono fijo y volátiles, mientras que el segundo da la composición porcentual de los elementos carbono, nitrógeno, hidrógeno, azufre y oxígeno de la sustancia analizada.

3.1 Caracterizaciones

3.1.1 Análisis térmico

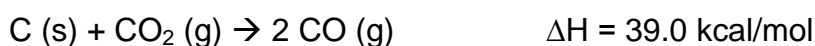
Los datos obtenidos para el aserrín en cada atmósfera (N_2 y CO_2) se muestran en las Figuras 3.1 y 3.2 presentados como curvas de variación porcentual de masa con el tiempo (TG) y como sus derivadas (DTG) respectivamente. Las curvas correspondientes a las derivadas se presentan en unidades arbitrarias y corridas una respecto de la otra para facilitar la comparación.

Para el tratamiento del aserrín (P) se pudo observar, en ambas atmósferas, una disminución de masa de aproximadamente 7 % que finaliza a una temperatura cercana a 100 °C y se corresponde con un pico (P1) en la derivada a 63°C. Este pico se debe a la eliminación de la humedad de la muestra.

A partir de los 100 °C se observó constancia en la masa hasta los 200 °C, a esta temperatura la masa comenzó a descender rápidamente y el descenso continuó hasta los 380 °C. Durante este tramo, no se observaron diferencias entre uno y otro termograma. En la derivada se observó un pico principal (P4) con tres hombros, dos a la izquierda (P2 y P3), en la zona de temperaturas más bajas, y otro muy aplanado a la derecha (P5). En este intervalo de temperaturas (hasta 480 °C) se produce la descomposición de constituyentes volátiles (Haines, 1995), entre los que se encuentran la celulosa, las

hemicelulosas y la lignina (Hatakeya y Zhenhai, 1998, USDA Forest Service, 1970). La disminución total de masa durante este tramo fue de 82% (base seca).

A partir de los 380 °C, la curva TG se suaviza y la derivada se estabiliza en un valor cercano a cero. En el caso de la atmósfera de N₂ esta tendencia se mantuvo a las temperaturas más altas del ensayo (1000°C) pero en atmósfera de CO₂, entre 700 y 750 °C, a diferencia de lo que ocurre en atmósfera de nitrógeno, la masa comenzó a descender marcadamente y apareció un nuevo pico en la derivada (P6) con un mínimo a los 890 °C. Este comportamiento es debido a la reacción principal de la activación (Bansal et al., 1988):



que es endotérmica y por ello favorecida por el aumento de la temperatura (Rodríguez-Reinoso, 1991). Se utiliza para lograr la activación del carbón, modificando la textura de la matriz carbonosa y desarrollando porosidad. La rapidez de la reacción depende del precursor, por lo que la reacción se hace evidente a temperaturas diferentes para distintas materias materias (Bansal, Donnet y Stoeckli, 1988). En el caso de esta Tesis, se eligió 800°C como temperatura de activación, debido a que es una temperatura lo bastante alta como para que la activación ocurra a velocidad apreciable. A temperaturas mayores la variación de la rapidez de la activación con la temperatura es muy alta y pequeños cambios de temperatura debidos al método de control producirían cambios notorios en los productos generando dispersión considerable en los resultados de los distintos ensayos.

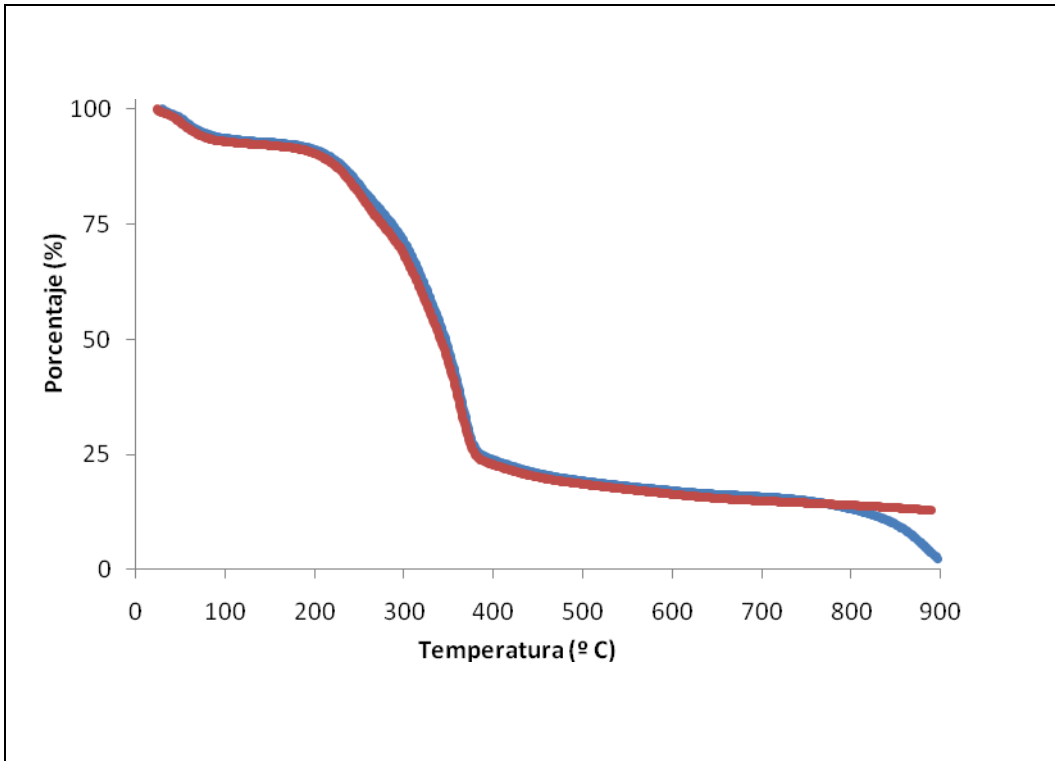


Figura 3.1: TG de aserrín de pino en atmósferas de N₂ (—) y CO₂ (—)

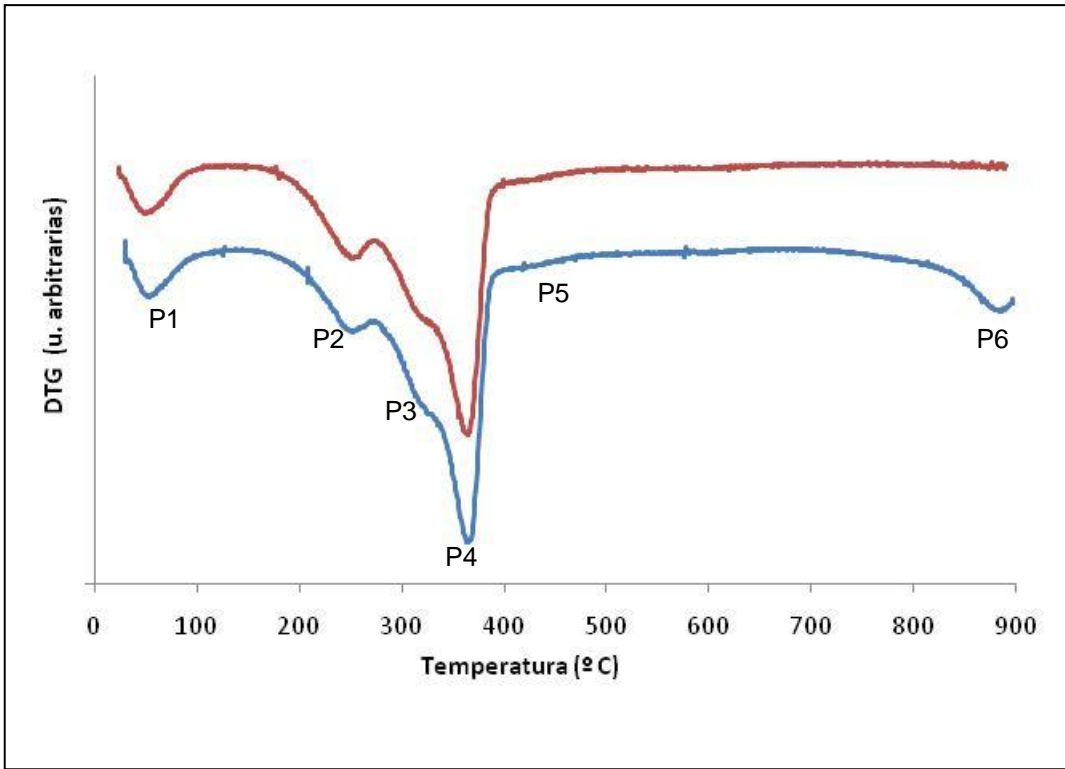


Figura 3.2: DTG comparados de aserrín de pino en atmósferas de N₂ (—) y CO₂ (—). Las gráficas se presentan corridas una con respecto de la otra para facilitar la comparación

También se llevó a cabo el análisis termogravimétrico en atmósferas de N_2 y de CO_2 de los alquitranes. En las Figuras 3.3 y 3.4 se muestran los TG y DTG de los alquitranes residuo (A_1) y comercial (A_2), utilizados en esta Tesis.

Se puede observar que los TG y DTG de los alquitranes son diferentes entre sí. La DTG a bajas temperaturas (inferiores a $150\text{ }^\circ\text{C}$) de A_1 presenta un pico que en la DTG de A_2 no aparece. En este intervalo de temperaturas se da la eliminación de agua, que en los alquitranes se produce conjuntamente con la eliminación de otros constituyentes volátiles. Por tanto, este pico puede explicarse por la mayor humedad del alquitrán residuo.

El perfil térmico (Figura 3.3) correspondiente a temperaturas entre 150 y $400\text{ }^\circ\text{C}$ es diferente en los dos alquitranes. Para A_2 a $800\text{ }^\circ\text{C}$ se elimina casi la totalidad de la masa mientras que para A_1 se elimina un 70%. Para el alquitrán residuo aparecen picos pronunciados en la DTG mientras que para el alquitrán comercial, el perfil es achatado y sin diferenciaciones en el intervalo, aunque con valores de derivada distintos de cero (Figura 3.4). Esto indica que la composición de ambos alquitranes es diferente.

La baja cantidad remanente de A_2 a 400°C puede estar relacionada con la temperatura de producción del alquitrán: la mayoría de sus componentes son volátiles, provenientes de la destilación de la madera. Los compuestos que persisten a temperaturas mayores que 400°C pueden ser productos de destilación de la madera de baja volatilidad o productos de reacciones entre componentes reactivos a temperaturas altas (Amaya et al., 2007).

El alquitrán A_1 proviene de una laguna que se encuentra a la intemperie, por lo que es esperable que en su composición incluya contaminantes o productos de degradación de baja volatilidad.

Para ninguno de los alquitranes se observó diferencias debidas a la atmósfera de trabajo (N_2 y CO_2) hasta alcanzados los 750 - $800\text{ }^\circ\text{C}$, temperatura a la cual, al igual que en el caso del aserrín, el CO_2 actúa como gas reactivo mientras que el nitrógeno se mantiene inerte. En el caso del alquitrán residuo el efecto del CO_2 se observa más intensamente que en el caso del alquitrán comercial.

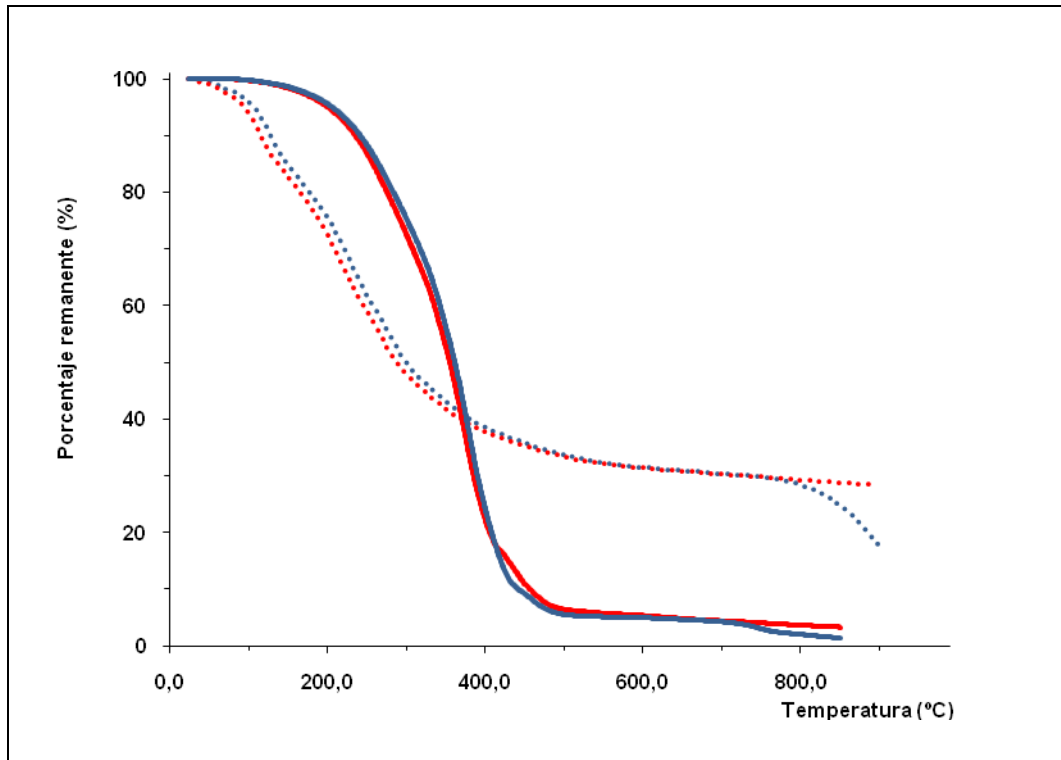


Figura 3.3: TG de los alquitranes A₁ (línea punteada) y A₂ (línea llena) en atmósferas de N₂ (—) y CO₂ (—)

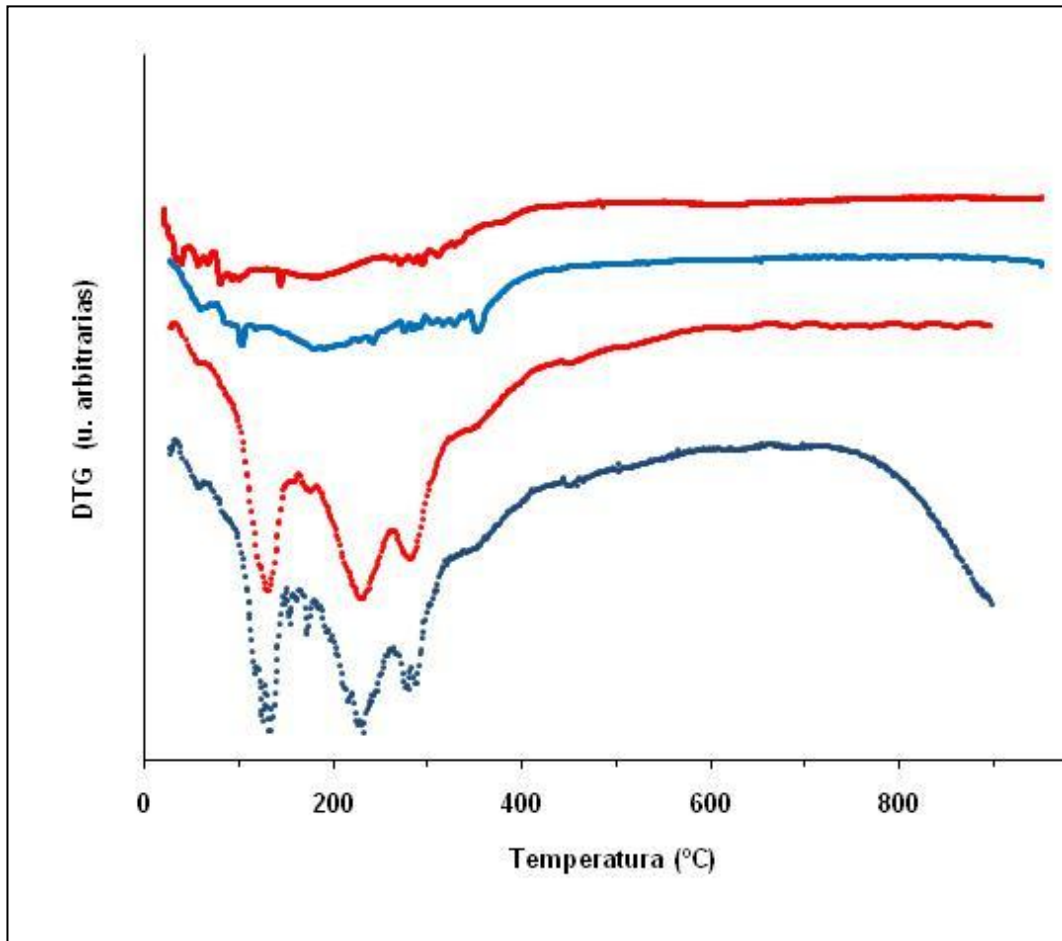


Figura 3.4: DTG comparados de los alquitranes A₁ (línea punteada) y A₂ (línea llena) en atmósferas de N₂ (—) y CO₂ (---). Las gráficas se presentan corridas una con respecto de la otra para facilitar la comparación

3.1.2 Rendimientos de carbonización y activación

En la Tabla 3.1 se muestran los rendimientos (R) de la carbonización a 800 °C y de las activaciones a 800 °C en atmósfera de CO₂ a distintos tiempos (0,5; 1; 1,5 y 2 horas). También se informa el porcentaje de quemado (indicado como b. o., debido a la terminología en inglés burn off empleada corrientemente). Los valores informados corresponden a los promedios de 20 determinaciones independientes en el caso de la carbonización y a 5 determinaciones independientes en las activaciones; se informa también la desviación estándar de los rendimientos de carbonización y el rango de los rendimientos de activación y porcentaje de quemado.

El rendimiento se calculó como

$$R = 100 \frac{m}{m_0}$$

Siendo m la masa del producto y m₀ la masa de aserrín seco de la que se partió. Para el caso de la carbonización, se designó como R_C y para el caso de la activación, como R_A.

El porcentaje de quemado se define como

$$b. o. = 100 \frac{m_c - m_{CA}}{m_c}$$

donde m_{CA} es la masa de carbón activado obtenido y m_c es la masa de carbonizado que se obtendría a partir de una masa inicial (m₀) de aserrín igual a la empleada para obtener m_{CA}. El b. o. puede obtenerse entonces como

$$b. o. = 100 \frac{R_C m_0 - R_A m_0}{R_C m_0} = 100 \left[1 - \frac{R_A}{R_C} \right]$$

donde R_C y R_A son rendimientos promedio.

Como era de esperar, los rendimientos de activación disminuyen al aumentar el tiempo de activación mientras que los porcentajes de quemado aumentan. La incertidumbre estándar asociada a la carbonización fue de $s = 0,38$. Para los rendimientos de activación y porcentajes de quemado se contaba con pocos ensayos para un tratamiento estadístico. Los rangos (determinados como la diferencia entre mayor y menor valor) asociados a las variaciones de estos valores fue cercano a 1 % para los rendimientos y cercano a 5 % para los b.o. La mayor variabilidad de valores observada en el caso de los b.o. se debe a que se determinan mediante una fórmula que incluye, además de las variables del rendimiento de activación, al rendimiento de carbonización.

Tabla 3.1: Rendimientos de las carbonizaciones y de las activaciones y porcentajes de quemado en las obtenciones de carbón activado. Los resultados se expresan en base seca, como promedio de varias determinaciones

Muestra	R (%)	b.o. (%)
CP	22,5	-
CA0,5	21	8
CA1	17	26
CA1,5	15	32
CA2	13	42
CA3	6	73

3.1.3 Análisis inmediato

3.1.3.1 Aserrín, carbones y carbones activados

En la Tabla 3.2 se presentan los resultados de análisis inmediato del aserrín de pino (P) y de los carbonizados y carbones activados.

La humedad del aserrín (P) determinada sobre una muestra dejada a temperatura ambiente (entre 15 y 25 °C, con una humedad relativa entre 40 y 60%) presenta un valor similar al reportado en bibliografía (Vignote y Martínez, 2005). Las humedades correspondientes a los carbonizados y carbones activados son 0 ya que corresponden a productos de procesos a temperaturas elevadas (800°C) guardados en atmósfera seca.

El contenido de ceniza aumenta al carbonizar la muestra y al aumentar el tiempo de activación. Este comportamiento es típico ya que tanto en la pirólisis como en la reacción con CO₂ a 800°C se producen gases en las condiciones de trabajo (Bansal et al., 1988; Tancredi, N. 1995).

El contenido en volátiles es muy bajo para todas las muestras salvo para el aserrín, esto es debido a que el tratamiento térmico al que son sometidas ocurre a una temperatura muy cercana a la que se realiza el ensayo de volátiles y a que el tiempo que la muestra permanece a esta temperatura es mayor que en este ensayo. El resultado obtenido de 83,5 % es cercano al correspondiente a la eliminación de volátiles en el análisis térmico (82 %).

Tabla 3.2: Análisis inmediato de aserrín y derivados (no granulados)

	Humedad (%, bh)	Ceniza (%, bs)	Volátiles (%, bs)	Carbono fijo (%, bs)
P	7,0	0,3	83,5	16,2
CP	0,0	1,5	<0,5	98,5
CA0,5	0,0	1,8	<0,5	98,2
CA1	0,0	2,2	<0,5	97,8
CA1,5	0,0	2,8	<0,5	97,2
CA2	0,0	3,4	<0,5	96,6
CA3	0,0	5	<0,5	95,0

3.1.3.2 Alquitranes

El alquitrán A_2 se obtiene por destilación de la madera, por tanto no es esperable encontrar cenizas en alquitranes que provengan directamente de éste. El alquitrán residuo (A_1) permaneció durante un tiempo considerable en lagunas a la intemperie, por tanto no es raro que su composición haya resultado diferente de la del alquitrán destilado (A_2).

Tabla 3.3: Análisis inmediato de alquitranes

Muestra	Ceniza (%,b.s.)	Volátiles (%, b.s.)	Carbono fijo (%,b.s.)
A ₁	2,0	69	29
A ₂	0,0	>99	<1

3.1.4 Análisis elemental

En todos los casos los valores se expresan libres de ceniza porque en algunas muestras el contenido de ceniza (parte de la muestra que persiste a tratamientos térmicos de 900°C hasta peso constante) aumenta mucho con el tratamiento térmico, con lo que la variación del contenido de carbono se vería enmascarada. Ninguna muestra presentó azufre por lo que este elemento no se presenta en las tablas

3.1.4.1 Aserrín, carbonizados y carbones activados

De los resultados del análisis elemental mostrados en la Tabla 3.4 se puede observar que con la carbonización se produce un incremento importante del contenido de carbono acompañado de una gran disminución en el contenido de oxígeno e hidrógeno. Esta observación se explica por la descomposición de grupos funcionales oxigenados e hidrogenados con el incremento de la temperatura.

Para la activación también se observa una tendencia al incremento del contenido de carbono, acompañado de un descenso en el contenido de oxígeno.

Tabla 3.4: Análisis elemental de aserrín y derivados (no granulados), expresados en base seca, libre de ceniza

	C	H	N	O
P	52,2	7,1	0,1	40,6
CP	90,6	1,4	0,2	7,8
CA0,5	92,9	1,2	0,2	5,7
CA1	92,5	1,2	0,2	6,1
CA1,5	93,2	1,3	0,2	5,3
CA2	95,0	1,2	0,2	3,6

3.1.4.2 Alquitranes

En la Tabla 3.5 se puede observar que el alquitrán comercial (A_2) es más rico en carbono que el Alquitrán residuo (A_1). Esto puede estar relacionado con la presencia de agua en A_1 debido a que fue extraído de lagunas a la intemperie.

Tabla 3.5: Análisis elemental de alquitranes (En todos los casos expresado como porcentaje libre de cenizas)

	C	H	N	O
A ₁	63,1	6,3	0,7	29,9
A ₂	80,1	10	0,2	9,7

3.1.5 Caracterización textural

En la Figura 3.5 se observan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para los carbones activados obtenidos. Las isotermas son del tipo I, con cierto grado de histéresis entre la adsorción y la desorción a partir de presiones relativas de 0,4, típico de los carbones activados (Bansal et al., 1988). En todas las isotermas se observa una cantidad de nitrógeno adsorbido relativamente alto a presiones relativas bajas, lo que sugiere la presencia de microporos, y una variación suave de la cantidad adsorbida con el incremento de la presión relativa, indicación de la presencia de mesoporos en los carbones activados.

Se puede apreciar que para carbones tratados durante tiempos diferentes, la altura de la “rodilla” de la isoterma aumenta con el tiempo de activación hasta 1,5 horas, y para tiempos mayores comienza a descender. El aumento mostrado hasta las 1,5 horas se explica por el aumento de la microporosidad resultante de la reacción con CO₂. La disminución posterior se relaciona con el ensanchamiento de los microporos al aumentar del tiempo de activación (Tancredi, 1995).

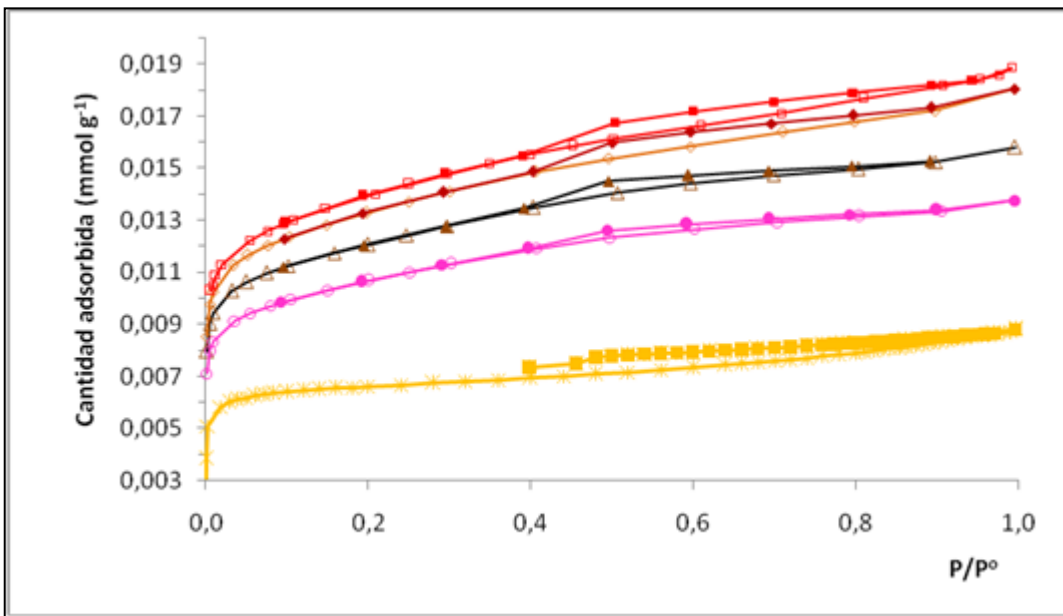


Figura 3.5: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de los carbones activados de pino.

Símbolos llenos: adsorción, símbolos huecos: desorción.

* CA 0,5 ● CA1 ■ CA1,5 ◆ CA2 ▲ CA3

En la Tabla 3.6 se presentan los valores de Area BET, Volumen de Dubinin Radushkevich y volumen total de poros a $P/P^0 = 0,995$ para los carbones activados. Se puede observar que la variación de los valores de todos estos parámetros es similar a la variación de las alturas de las rodillas en las curvas de adsorción de nitrógeno respectivas, encontrándose un aumento en los valores hasta tiempos de activación de 1,5 h y luego una disminución. La variación más marcada se observa entre 0,5 h de activación a 1 horas, notándose una variación menos pronunciada de estos parámetros para tiempos de activación mayores. Se puede observar también que el porcentaje del volumen ocupado por microporos ($\%V_{DRN_2}/V_T$) disminuye a medida que aumenta el tiempo de activación. En la Figura 3.6 se presenta las distribuciones de tamaño de poro (PSD, del inglés Pore Size Distribution) para el rango de microporos (se presentan corridas una con respecto a otra en un eje de unidades arbitrarias). Se puede observar picos amplios entre anchos de poro de 0,6 y 1,2 nm. Las curvas correspondientes a tiempos de activación de 1,5, 2 y 3 h prácticamente coinciden y presentan hombros hacia anchos de poro mayores. En el caso del carbón activado durante 1 hora se observa disminución en la altura del pico principal y también la aparición de un segundo pico definido con un máximo a 1,7 nm.

Tabla 3.6: Áreas específicas BET, volúmenes de Dubinin Radushkevich y volúmenes totales de poro determinados a partir de las isotermas de nitrógeno a 77K

	Area BET (m ² /g)	V _{DR} N ₂ (cm ³ /g)	V _M (cm ³ /g)	V _T (cm ³ /g)	%V _{DR} N ₂ /V _T (%)
CA0,5	155	0,24	0,06	0,30	80
CA1	760	0,34	0,14	0,48	71
CA1,5	1100	0,44	0,21	0,65	68
CA2	1100	0,41	0,21	0,62	66
CA3	950	0,38	0,21	0,59	64

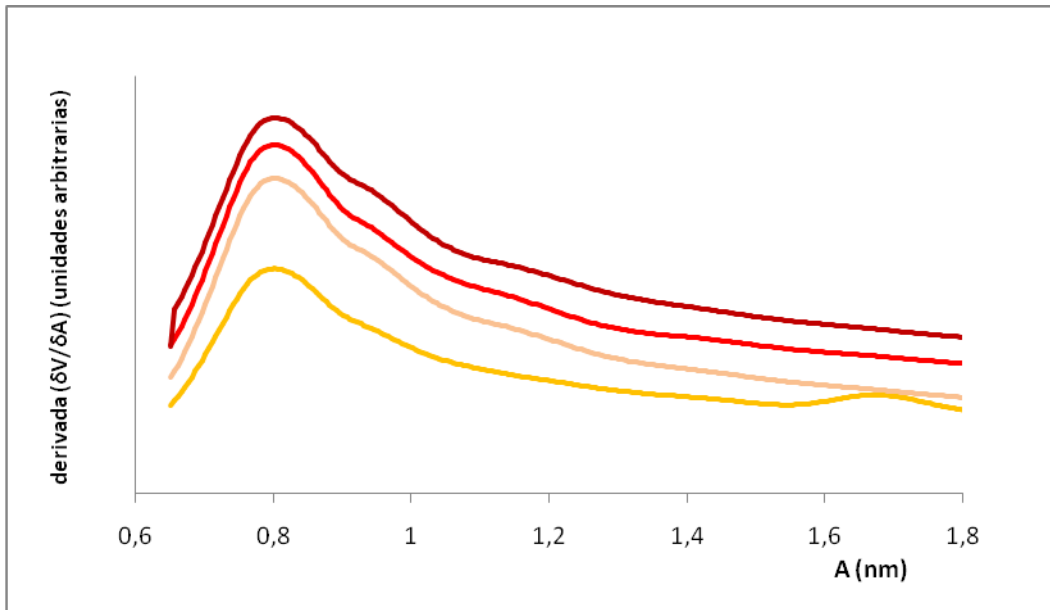


Figura 3.6: PSD obtenidas mediante el método HK para los carbones activados CA1 (—), CA1,5 (—), CA2 (—) y CA3 (—)

3.2 Conclusiones

Los carbones activados obtenidos a partir de aserrín de pino presentan buenos indicadores de propiedades adsorbentes. También se pudo observar que la temperatura de activación elegida a partir del análisis termogravimétrico permitió obtener carbones activados cuyas propiedades varían con el tiempo de activación en forma gradual y con resultados reproducibles.

El método físico resultó adecuado en este caso para obtener carbones activados a partir de madera. Para tiempos de activación de 0,5 h se obtuvo burn off inferiores a 10 % y para carbones activados durante 0,5 y 1 h, se encontró una alta proporción de microporos. De acuerdo con algunas recomendaciones estas características son adecuadas para la selección de precursores de TMC

Los alquitranes estudiados son bastante diferentes entre sí, aunque ambos son ricos en carbono. Esta última característica los hace especialmente útiles en esta Tesis, ya que usados como aglomerantes no producirían grandes cambios en la composición de los productos.

3.3 Referencias

Amaya, A.; Piriz, J.; Tancredi, N. y Cordero, T. (2007). Activated carbon pellets from Eucalyptus char and tar: TG studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89 (3), 987-991

Bansal, R.; Donnet, J. y Stoeckli, F. (1988). *Active Carbon*, Nueva York: Marcel Dekker

Bussi, J.; Castiglioni, J. (2002). Catalytic pyrolysis of biomass. Eucalyptus sawdust gasification. *Chimica e l'Industria*, 84, 1-4

Magalhaes, F.; Pereira, M.; Fabris, J.; Costa, S.; Amaya, A.; Tancredi, N. y Montero, R. (2010). Hematite reaction with tar to produce carbon/iron composites for the reduction of Cr(VI) contaminant. *Hyperfine Interactions*, 195, 43-48

Deiana, C.; Sardella, F.; Silva, H.; Amaya, A. y Tancredi, N. (2009). Use of grape stalk, a waste of the viticulture industry, to obtain activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 13–19

Granados, D.; Venturini, R.; Amaya, A.; Sergio, M.; Tancredi, N. y Deiana, C. (2008) Activated Carbons obtained from rice husk: influence of leaching on textural parameters. *Industrial & Engineering Chemical Research*, 47(14), 4754-4757

Haines, P. *Thermal methods of analysis, principles, applications and problems* (1995). 1st. Ed., Glasgow: Chapman and Hall

Hatakeyama, T. and Zhenhai, L. (1998). *Handbook of Thermal Analysis*, Oxford: John Wiley and Sons

Rodríguez-Reinoso, F. (1991). Controlled Gasification of carbon and pore structure development: in *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, J. Lahaye and P. Ehrburger Editors., Netherlands: Kluwer Academic Publishers. 533-571.

Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. y González, M., 1995. The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. Carbon, 33: 15-23.

Tancredi, N. (1995). Preparación y caracterización de carbon activado a partir de Madera de eucalipto. Tesis presentada para aspirar al título de Doctor en Química. Montevideo: Facultad de Química

Vignote, S. y Martínez, I. (2005), Tecnología de la madera, 3^a. Ed.. Madrid: Mundi-Prensa

USDA Forest Service (1970), Thermal degradation of wood components: A review of the literature. Madison: US Department of Agriculture research paper

Capítulo 4

Preparación de granulados de materiales carbonosos con alquitrán

En este capítulo se presentan los resultados de los tratamientos a los que fueron sometidos el carbón y los carbones activados (cuya preparación y caracterización se detallaron en el capítulo 3) a los efectos de desarrollar en ellos propiedades de TMC. También se presentan los resultados de las caracterizaciones fisicoquímicas y texturales de los productos intermedios y de los productos finales.

En el capítulo 1 se propusieron dos Procedimientos para la obtención de TMC (Figuras 1.4 a 1.7).

En ambos procedimientos se plantearon operaciones de carbonización, activación, aglomeración con alquitrán y curado, solo que en un caso la activación es el primer paso y en el otro se realiza después de la aglomeración. Las temperaturas de los tratamientos térmicos postgranulación se definieron a partir de los resultados de los análisis térmicos de los agregados húmedos.

Los productos intermedios del proceso y los productos finales (potenciales TMC) obtenidos se caracterizaron por análisis inmediato y elemental. Se evaluaron sus propiedades de resistencia mecánica y se determinaron las propiedades texturales de algunos productos a través de la obtención de isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77K o de CO_2 a 273 K y mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés: Scanning Electronic Microscopy).

4.1.1 Aglomeración material carbonoso/alquitrán

La aglomeración es el primer paso en ambos procedimientos, sin embargo las relaciones másicas más adecuadas para la agregación del material carbonoso con alquitrán se determinaron para cada muestra. Los agregados se conformaron en comprimidos y, en el caso de los carbones activados, se curaron en estufa durante 24 h y luego se sometieron a tratamientos térmicos a temperaturas más elevadas durante tiempos más cortos (en adelante se llamará granulados a los comprimidos curados o sometidos a tratamientos térmicos). En el caso de los aglomerados a partir de carbonizados (no activados), la consolidación y el curado se llevaron a cabo en una misma etapa, y los gránulos obtenidos se activaron a 800 °C.

4.1.1.1 Determinación de la relación másica material carbonoso-alquitrán (RCA) óptima

La relación carbón/alquitrán óptima se eligió como la que permite lograr un agregado de consistencia tal que luego de mezclar y uniformizar la preparación no queda polvo de carbón seco ni alquitrán en las paredes del recipiente. Con el agregado así obtenido se conformaron comprimidos. En un principio se pensó en variar las cantidades relativas de carbón y alquitrán empleadas, pero se encontró que con cantidades de alquitrán por debajo de la que no dejaba polvo, no se lograba el grado de compactación deseado, mientras que para cantidades superiores a esta, en la compresión se eliminaba alquitrán y la RCA se veía modificada en forma no controlable.

Para lograr mayor uniformidad de los agregados, luego de determinada la relación óptima se agregó acetona durante la mezcla. La mayor parte de la acetona agregada se evaporó al aire antes de los tratamientos térmicos.

Los carbonizados y carbones activados utilizados fueron secados en estufa antes de su uso, pero el alquitrán se utilizó directamente en la forma en que fue recibido.

Las RCA óptimas en función del criterio elegido se lograron para intervalos muy estrechos de relación de cantidades y dependieron principalmente del alquitrán utilizado, por lo tanto la cantidad de éste no se estudió como variable. En la Tabla 4.1 se muestran las RCA utilizadas en los diferentes casos.

Se puede observar que la naturaleza del alquitrán empleado tiene un efecto considerable sobre la RCA óptima, encontrándose un valor de 1:1 cuando se utilizó alquitrán residuo y un valor de 2:1 cuando se utilizó alquitrán comercial. Cabe destacar que del análisis termogravimétrico de los alquitranes (Figura 3.4) surge que el DTG del alquitrán residuo (A_1) presenta un pico a bajas temperaturas mucho más pronunciado que el alquitrán comercial (A_2). Este pico se debe principalmente a la presencia de agua y compuestos de peso molecular relativamente bajo. Los valores RCA óptimos obtenidos con los distintos alquitranes están indicando que en la fracción volátil del alquitrán residuo (A_1) hay componentes que no contribuyen a la aglomeración.

No se observaron diferencias de RCA óptima entre los carbonizados y los carbones activados cuando se utilizó un mismo alquitrán.

En la bibliografía consultada (Bello et al., 2004), se encontró resultados similares con alquitrán mineral como aglomerante.

Tabla 4.1: Relaciones óptimas carbón alquitrán empleadas en la preparación de gránulos a partir de materias primas diferentes

Material carbonoso	Alquitrán	RCA
CP	A ₂	2:1
CP	A ₁	1:1
CA_0,5	A ₂	2:1
CA1	A ₂	2:1
CA1,5	A ₂	2:1
CA2	A ₂	2:1
CA3	A ₂	2:1

4.2 Tratamientos sobre los agregados

4.2.1 Curado (Procedimiento 1)

Los granulados carbón-alquitrán se trataron térmicamente a los efectos de consolidar la aglomeración y esperando lograr la modificación de las características texturales por efecto del alquitrán. Los granulados obtenidos por compresión a partir del alquitrán residuo (A_1) y del carbonizado de pino (CP), $GCPA_1$, se trataron en estufa durante 20 horas a varias temperaturas.

Las temperaturas se seleccionaron por observación del DTG de alquitrán (Figura 3.4). Para el caso de A_1 , se eligieron las temperaturas de 100 °C (inferior a la correspondiente al pico principal) y 200 °C (cercana al máximo de este pico). Se obtuvieron así los granulados $GCPA_{1_100}$ y $GCPA_{1_200}$. Para el caso de los granulados obtenidos empleando el alquitrán comercial A_2 ($GCPA_2$), se eligieron tres temperaturas incluídas en la meseta, y similares a las elegidas para el alquitrán A_1 a los efectos de validar comparaciones (100 °C, 150 °C y 200 °C), y se obtuvieron los granulados $GCPA_{2_100}$, $GCPA_{2_150}$ y $GCPA_{2_200}$.

Los rendimientos de curado (R_{Cu}) se calcularon a partir de la masa de los granulados curados (m_{Cu}) y de la masa de los granulados antes del tratamiento térmico (m_0) según:

$$R_{Cu} = 100 \frac{m_{Cu}}{m_0}$$

Los R_{Cu} de los granulados obtenidos según el Procedimiento 1 se presentan en la Tabla 4.2.

Los rendimientos de curado se determinaron por quintuplicado. Para los granulados obtenidos a partir de A_2 los valores de R_{Cu} obtenidos fueron concordantes. Debido a la falta de homogeneidad del A_1 (alquitrán residuo), para muestras procedentes de diferentes tandas, hubo baja reproducibilidad de resultados. Por esta razón se realizaron menos ensayos con este alquitrán.

Tabla 4.2: Rendimientos de curado de los granulados carbonizado-alquitrán (Procedimiento 1).

Muestra	R _{cu} (%)
GCPA ₁ _100	97
GCPA ₁ _200	79
GCPA ₂ _100	98,5
GCPA ₂ _150	92
GCPA ₂ _200	84

4.2.2 Activación (Procedimiento 1)

Los granulados curados se activaron en atmósfera de CO₂ a 800 °C durante distintos tiempos. Para poder determinar los porcentajes de quemado (burn off, b.o.) se prepararon también granulados carbonizados a 800°C (a los que se denominó GCPA_i_T_c_0) y se determinaron los rendimientos de carbonización (R_c) asociados a este proceso como:

$$R_c = 100 \frac{m_{GCPA_i-T_c-0}}{m_{GCPA_i-T_c}}$$

Para calcular R_a se tomó como base la masa de granulados curados (m_{GCPA_i-T_c}). R_a y b.o. se determinaron mediante ecuaciones similares a las utilizadas en el capítulo 3:

$$R_a = 100 \frac{m_{GCPA_i-T_c-t_a}}{m_{GCPA_i-T_c}}$$

$$b. o. = 100 \frac{m_{GCPA_i-T_c-t_a}}{m_{GCPA_i-T_c-0}} = 100 \left[1 - \frac{R_a}{R_c} \right]$$

También se determinaron los rendimientos totales (R) tomando como base la masa de partida m_{C_{PA}_i} (anterior al curado):

$$R = 100 \frac{m_{GCPA_i-T_c-t_a}}{m_{C_{PA}_i}}$$

Los rendimientos R, R_a y b.o. se presentan en las Tablas 4.3 y 4.4. El R_a y el b.o. permiten sacar conclusiones con respecto al efecto de la etapa de activación, el R da información sobre el efecto del proceso completo desde las materias primas.

Para los granulados procedentes de ambos alquitranes se encontró que la disminución de masa durante la carbonización (GCPA_i_T_c_0) fue mayor para los curados a las temperaturas bajas. Este resultado fue acorde a lo esperado, pues las muestras curadas a mayor temperatura tienen menor contenido de volátiles.

Para las muestras curadas a 100 °C los valores de R fueron prácticamente independientes del alquitrán usado, para las curadas a 200 °C hubo cierta variación y, en las carbonizaciones a 800 °C (GCPA_iT_c0), resultaron muy cercanos al rendimiento que se obtendría si la disminución de masa fuera debida exclusivamente a la volatilización completa del alquitrán ya que la fracción eliminada corresponde a la fracción de alquitrán usada en la mezcla.

Los valores de b.o. obtenidos para los granulados en los que se utilizó A₂ curados a 100 y 150 °C fueron muy similares entre sí para muestras con igual tiempo de activación. También presentaron poca diferencia con los determinados para los carbones activados obtenidos a partir de aserrín de pino (no granulados) mostrados en la Tabla 3.1. De acuerdo con esta observación el curado a estas temperaturas estaría produciendo muy poco efecto en el alquitrán.

Para los granulados curados a 200 °C, los b. o. fueron diferentes a los de los curados a las otras temperaturas, observándose una variación del b.o. con el tiempo de activación más pronunciada para los obtenidos a partir A₁ y b.o. muy bajos para los obtenidos a partir de A₂. Esta observación se puede explicar tomando en cuenta que el alquitrán es una mezcla de compuestos con diferentes volatilidades y reactividades (Prauchner et al., 2001). Muchos de estos compuestos se volatilizan (o reaccionan dando productos volátiles a baja temperatura, pero los que permanecen reaccionan formando un carbonizado muy resistente al impacto, y de baja volatilidad que no solo es estable en si mismo sino que aumenta la estabilidad del Carbón. Esto no ocurre con A₁ (Amaya et al., 2007)

Tabla 4.3: Rendimientos de activación (Ra), rendimientos totales con respecto a la masa inicial (R) y porcentajes de quemado (b.o) de las activaciones de los gránulos carbonizado-alquitrán A1 (Procedimiento 1)

Muestra	R _a (%)	R (%)	b.o. (%)
GCPA _{1_100_0}	66*	64	-
GCPA _{1_100_1}	61	59	8
GCPA _{1_100_2}	50	49	24
GCPA _{1_200_0}	84*	66	-
GCPA _{1_200_1}	69	55	17
GCPA _{1_200_2}	61	47	27

*Estos rendimientos corresponden a carbonización (tiempo de activación = 0)

Tabla 4.4: Rendimientos de activación (R_a), rendimientos totales con respecto a la masa inicial (R) y porcentajes de quemado (b.o) de las activaciones de los gránulos carbonizado-alquitrán A_2 (Procedimiento 1)

Muestra	R_a (%)	R (%)	b.o. (%)
GCPA ₂ _100_0	69*	68	-
GCPA ₂ _100_0,5	64	63	7
GCPA ₂ _100_1	55	54	20
GCPA ₂ _100_1,5	47	46	32
GCPA ₂ _100_2	48	47	30
GCPA ₂ _150_0	74*	62	-
GCPA ₂ _150_0,5	68	57	8
GCPA ₂ _150_1	59	50	20
GCPA ₂ _150_1,5	56	47	34
GCPA ₂ _150_2	50	42	32
GCPA ₂ _200_0	78*	64	-
GCPA ₂ _200_0,5	76	62	3
GCPA ₂ _200_1	76	62	3
GCPA ₂ _200_1,5	77	63	2
GCPA ₂ _200_2	73	60	7

*Estos rendimientos corresponden a carbonización (tiempo de activación = 0)

4.2.3 Tratamientos térmicos postgranulación (Procedimiento 2)

4.2.3.1 Estudios termogravimétricos

Los granulados obtenidos por aglomeración de carbón activado y alquitrán, curados durante 24h, se trataron a diferentes temperaturas seleccionadas a partir de los estudios termogravimétricos en atmósfera de N_2 de estos granulados (Figura 4.1). Si bien el estudio se realizó sobre todos los granulados preparados (carbones activados a diferentes tiempos de activación), dado que los resultados obtenidos fueron similares, se presentaron solamente los correspondientes al agregado con carbón activado durante 0,5 horas (CA0,5A₂).

En la DTG se pueden apreciar dos picos definidos (uno con mínimo a los 225 °C y otro con mínimo a los 345 °C) y un hombro sobre el final del segundo pico. Se consideró que estos picos corresponden a volatilizaciones de alquitrán relacionadas con procesos diferentes por tanto las temperaturas de postratamiento se eligieron de modo que correspondieron a zonas intermedias entre la finalización de un pico y el comienzo del siguiente.

Como temperaturas de TTP se eligieron 250 °C (finalización del primer pico y comienzo del segundo), 300 y 400 °C (poco antes y poco después del segundo pico) y 550 °C (a partir de esta temperatura no se registraron cambios importantes en la DTG).

Se comparó los TG de A₂ con los de los GCAA₂_0,5 (Figura 4.2). Se pudo observar que a temperaturas bajas, la variación de masa del alquitrán con la temperatura fue menor que la de los granulados. A medida que la temperatura aumentó, la masa pasó a variar más lentamente para los agregados que para el alquitrán, seguramente debido a la baja volatilidad del carbón activado de los granulados.

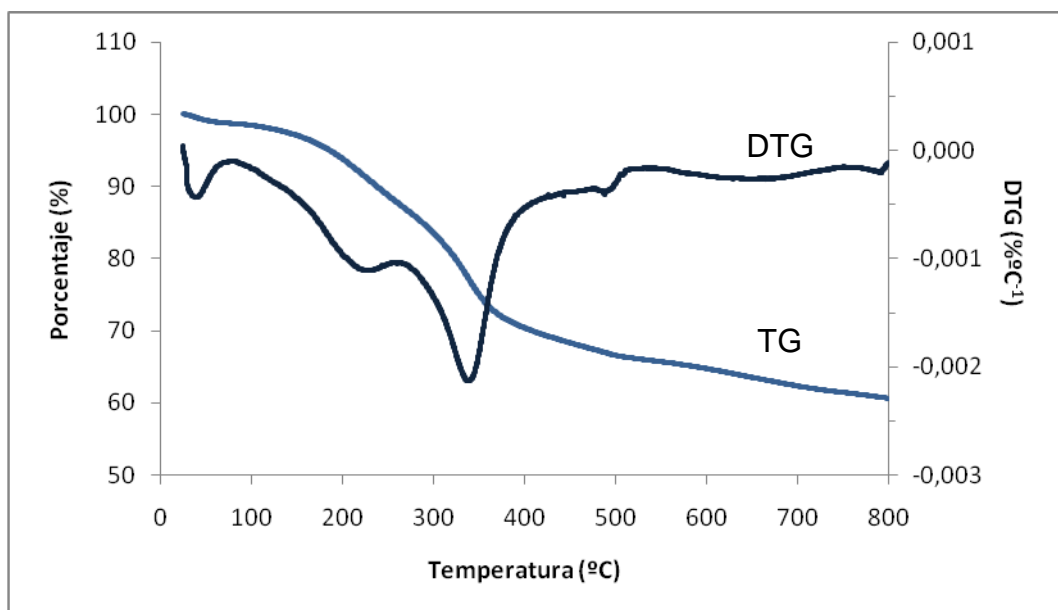


Figura 4.1: TG y DTG correspondientes al tratamiento térmico del granulado carbón activado 0,5 h-alquitrán comercial (GCA0,5A₂)

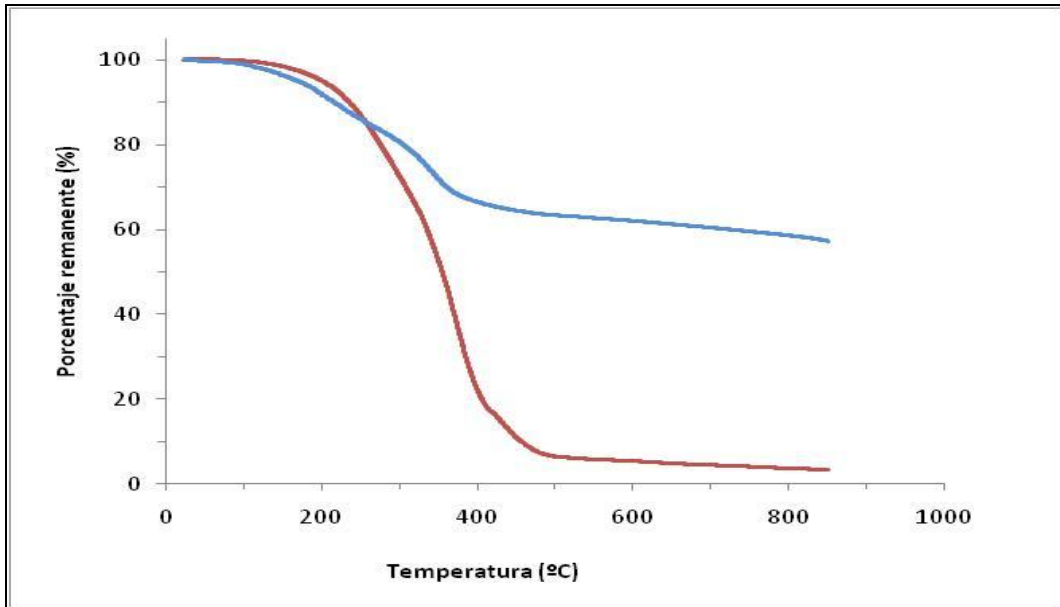


Figura 4.2: TG comparada de A₂ (—) con GCAA₂_0,5 (—)

4.2.3.2 Curado a 100 °C durante 24 h (Procedimiento 2)

Los agregados carbón activado-alquitrán se comprimieron y se trataron durante 24 horas en estufa a 100 °C a los efectos de mejorar sus propiedades mecánicas, pues se constató que el curado durante períodos cortos conducía a comprimidos que se rompían fácilmente. Los rendimientos de este tratamiento (R_{100}) se muestran en la Tabla 4.5. A los efectos de realizar comparaciones y sacar conclusiones acerca de los efectos de la matriz carbonosa sobre la volatilización del alquitrán se determinaron también los rendimientos de volatilización del alquitrán (A_2) ante este tratamiento.

El R_{100} de A_2 es del 97%, muy similar al que se obtiene a partir del TG (Figura 3.3). Se puede observar que los rendimientos del tratamiento térmico a 100 °C son muy similares para los tres carbones activados utilizados. Estos datos son consistentes con la variación de masa con la temperatura observada en el TG para A_2 y los agregados en el TG (Figura 4.2). Si se considera que el alquitrán constituye solo 1/3 de la masa total de los agregados, hubiera sido esperable que los R_{100} de los agregados hubieran resultado mayores que el del tratamiento de A_2 . Esto puede estar relacionado con que al finalizar el tratamiento sobre el alquitrán, se observó una capa de apariencia plástica que cubría la superficie del mismo, posiblemente dificultando la volatilización, mientras que en los agregados carbón activado-alquitrán el área expuesta puede llegar a ser mayor y de este modo la volatilización se ve favorecida.

Tabla 4.5: Rendimientos de los curados sobre A_2 y los agregados según el Procedimiento 2

Muestra	R_{100} (%)
A_2	97
GCA0,5 A_2	91
GCA1 A_2	93
GCA1,5 A_2	92

4.2.3.3 TTP en horno horizontal (Procedimiento 2)

La principal variable estudiada en este procedimiento fue la temperatura (T_t). Además se estudió el efecto del tiempo (t_t) para los GCA0,5A₂_400.

Dada la variabilidad encontrada en los diferentes ensayos con el alquitrán A₁, solamente se presentan los resultados obtenidos con el alquitrán comercial A₂.

Se puede observar (Tabla 4.6) que los mayores rendimientos corresponden a la temperatura más baja de TTP (250 °C), con valores cercanos al 90 % en todos los casos, de acuerdo con el comportamiento previsto a partir del análisis térmico de los agregados carbón activado-alquitrán (Figura 4.2). Para las temperaturas más altas (400 y 550 °C) los rendimientos fueron muy similares entre sí, de aproximadamente el 75 %.

Teniendo en cuenta que el carbón activado se obtiene a una temperatura superior a la de TTP (activación a 800 °C) y que esta operación se efectúa en atmósfera inerte, se puede considerar que la fracción que volatiliza corresponde exclusivamente al alquitrán. Tomando como válida esta suposición, se calcularon los rendimientos de TTP esperados (R'_t) a partir de los valores de R_t del alquitrán tratado en las mismas condiciones que los granulados, haciendo las correcciones por proporción de alquitrán en cada caso. Los valores obtenidos de R'_t para los granulados, fueron 94% para GCA0,5A₂_250_2 (mayor que el determinado por pesada, R_t en Tabla 4.6) y 65-66% para GCA0,5A₂_400_2 y GCA0,5A₂_550_2 (inferiores a los determinados por pesada). Esto está indicando que la volatilización del alquitrán ante un tratamiento térmico dado se ve afectada por la presencia de carbón activado.

Para la temperatura de TTP de 250 °C se observa variación del R_t con el tiempo al que se realizó la activación de los CA empleados para la matriz. Para las temperaturas de TTP más altas las diferencias en el R_t para distintos carbones de partida no es tan notoria.

Para los granulados obtenidos a partir de carbón activado 0,5 h tratados a 400 °C y empleando diferentes tiempos entre 0 y dos horas no se observaron diferencias en el

rendimiento de TTP. Esta constancia en R_t con el tiempo también fue observada en las simulaciones de TTP llevadas a cabo en el equipo de análisis térmico (Figura 4.2).

Se observó también que la diferencia de masa debida al TTP es mayor en el equipo de análisis térmico que en el horno horizontal. Esta observación apoya la hipótesis de que la tortuosidad de los poros del carbón activado contribuye a enlentecer la volatilización del alquitrán. Con esto se favorecen la descomposición térmica (craqueo) del alquitrán vaporizado y la re-deposición de los compuestos formados produciendo reducción de los tamaños de poro (CVD). Para el tratamiento térmico en horno horizontal el recorrido de alquitrán vaporizado es mayor que en el caso del tratamiento térmico en TG, ya que los granulados se dividieron finamente para hacer este estudio. Debido a esto el tiempo para el craqueo y la deposición sería mayor en el horno horizontal. La mayor rapidez de disminución de masa observada para el alquitrán en ausencia de carbón también puede explicarse de este modo, ya que en este caso, no hay reducción de la rapidez de volatilización de alquitrán por difusión a través de los poros. En apoyo a lo expuesto, cabe destacar que en experiencias realizadas únicamente con alquitrán en cápsulas semi-tapadas a las temperaturas de trabajo (250, 400 y 550 °C) se encontró un depósito de carbón pirolítico en las tapas de la cápsula.

También se observó que los productos de deposición del alquitrán tienen una alta estabilidad térmica, al punto de que los restos de alquitrán tratados a 900 °C dejan un residuo sin descomponer (informado como ceniza la Tabla 3.3). Este residuo no corresponde a sustancias inorgánicas del alquitrán pues no se encuentra presente en el alquitrán no tratado previamente y ya había sido reportado en trabajos preliminares de esta Tesis (Amaya et al., 2005). Si la deposición de vapor de alquitrán se ve favorecida a temperaturas superiores a los 400 °C como en muchos estudios de CVD planteados en bibliografía (Lozano-Castello et al., 2005), no solo se estaría produciendo la reducción de los tamaños de poro sino además, el vapor depositado aumentaría la estabilidad térmica de los granulados enlenteciendo aún más el proceso de volatilización. Esto explicaría el incremento de los valores de R_t con respecto a los calculados suponiendo volatilización total del alquitrán (R'_t).

Tabla 4.6: Rendimientos de TTP (R_t) de los granulados de carbón activado-alquitrán (Procedimiento 2)

Muestra	R_t (%)
A ₂ _250_2	79
A ₂ _400_2	5
A ₂ _550_2	2
GCA0,5A ₂ _250_2	87
GCA0,5A ₂ _300_2	81
GCA0,5A ₂ _400_0	75
GCA0,5A ₂ _400_1	76
GCA0,5A ₂ _400_2	76
GCA0,5A ₂ _550_2	72
GCA1A ₂ _250_2	90
GCA1A ₂ _400_2	81
GCA1A ₂ _550_2	74
GCA1,5A ₂ _250_2	93
GCA1,5A ₂ _400_2	73
GCA1,5A ₂ _550_2	72

4.3 Caracterización

4.3.1 Análisis inmediato

4.3.1.1 Alquitranes tratados térmicamente

Los alquitranes se trataron a las mismas temperaturas (T_c) y tiempos (t_c) usadas para preparar los granulados. El análisis de los alquitranes tratados a estas temperaturas se hizo para tener una idea del efecto que los tratamientos térmicos pudieran tener sobre éste en ausencia de la matriz carbonosa.

A partir de los resultados (Tabla 4.7), se observa disminución del contenido de volátiles con el incremento de la temperatura de tratamiento, posiblemente debido a reacciones de polimerización durante el tratamiento térmico. En particular, durante el tratamiento a 400 °C durante dos horas se aprecia una gran disminución en el contenido de volátiles acompañada por un incremento considerable en el carbono fijo. El incremento observado en los porcentajes de ceniza determinados puede deberse a la formación de especies carbonosas de muy baja volatilidad que persisten aún al calcinar la muestra a 900 °C. Estas observaciones son coherentes con lo observado en el análisis termogravimétrico (Figura 3.4).

La nomenclatura utilizada con los alquitranes es similar a la empleada con los granulados. Se presenta el siguiente ejemplo: el alquitrán comercial (A_2) tratado a 100°C durante 24 h (GA_2_{100}) y luego curado a la temperatura (T_c) durante 2 h, se nombró $GA_2_{T_c_2}$.

Tabla 4.7: Análisis inmediato de alquitranes y alquitranes tratados térmicamente

Muestra	Ceniza (%,b.s.)	Volátiles (%, b.s.)	Carbono fijo (%,b.s.)
A ₁	2,0	69	29
GA _{1_100}	2,1	61	37
GA _{1_200}	2,7	53	45
A ₂	0,0	>99	<1
GA _{2_100}	0,0	>99	<1
GA _{2_150}	0,0	90	10
GA _{2_200}	0,0	85	15
GA _{2_250_2}	0,4	97	2,6
GA _{2_400_2}	6	41	53
GA _{2_550_2}	90	4	6

4.3.1.2 Granulados

Los resultados de los análisis inmediatos para las materias primas y los granulados (Tablas 4.8-4.10) muestran en general una disminución en el contenido de volátiles a medida que se extreman las condiciones de los tratamientos térmicos (incremento del tiempo y de la temperatura de activación o TTP).

Se puede observar que para los granulados obtenidos mediante el Procedimiento 1 tratados a 800 °C (por carbonización o por activación) los volátiles prácticamente no se encuentran. En estos casos la cantidad se informa como inferior al 0,2 %.

La disminución en el porcentaje de volátiles se ve acompañada por un incremento en el carbono fijo y las cenizas. El carbono fijo aumenta debido a transformaciones del alquitrán en todos los casos y del carbonizado durante la activación. Las cenizas varían en porcentaje principalmente debido a la variación de los otros componentes.

Para los granulados obtenidos por el Procedimiento 2, tratados a 400 y 550 °C (Tabla 4.10), se observa que el contenido de ceniza determinado llega a superar al del carbón activado empleado para su preparación (Tabla 3.2). Si se considera que el residuo de calcinación del alquitrán es muy bajo por tratarse de un producto obtenido por destilación, se esperaría que el porcentaje de ceniza de los granulados fuera algo inferior al del carbón activado de partida. Pero como ya se mencionó, el alquitrán al calcinarse deja un residuo carbonoso de alta estabilidad térmica que puede generar falsos incrementos en los valores informados como ceniza (determinada como residuo de la calcinación a 900 °C).

Tabla 4.8: Análisis inmediato de los granulados carbonizado-alquitrán A₁ (obtenidos según el Procedimiento 1)

Muestra	Ceniza (%, b.s.)	Volátiles (%, b.s.)	Carbono fijo (%, b.s.)
GCPA ₁ _100	2,8	31	66,2
GCPA ₁ _100_0	4,4	<0,2	95,6
GCPA ₁ _100_1	4,6	<0,2	95,4
GCPA ₁ _100_2	5,6	<0,2	94,4
GCPA ₁ _200	3,9	14	82,1
GCPA ₁ _200_0	6,0	<0,2	9,0
GCPA ₁ _200_1	5,7	<0,2	94,3
GCPA ₁ _200_2	6,4	<0,2	93,6

Tabla 4.9: Análisis inmediato de los granulados carbonizado-alquitrán A₂ (obtenidos según el Procedimiento 1)

Muestra	Ceniza (%, b.s.)	Volátiles (%, b.s.)	Carbono fijo (%, b.s.)
GCPA ₂ _100	1,0	27,0	72,0
GCPA ₂ _100_0	2,2	<0,2	97,8
GCPA ₂ _100_0,5	2,7	<0,2	97,3
GCPA ₂ _100_1	3,9	<0,2	96,1
GCPA ₂ _100_1,5	5,9	<0,2	94,1
GCPA ₂ _100_2	7,1	<0,2	92,9
GCPA ₂ _150	1,0	21,0	77,9
GCPA ₂ _150_0	2,5	<0,2	97,5
GCPA ₂ _150_0,5	2,9	<0,2	97,1
GCPA ₂ _150_1	4,2	<0,2	95,8
GCPA ₂ _150_1,5	5,8	<0,2	94,2
GCPA ₂ _150_2	8,0	<0,2	92,0
GCPA ₂ _200	1,0	14,0	85,0
GCPA ₂ _200_0	2,4	<0,2	97,6
GCPA ₂ _200_0,5	2,7	<0,2	97,3
GCPA ₂ _200_1	3,5	<0,2	96,5
GCPA ₂ _200_1,5	4,4	<0,2	95,6
GCPA ₂ _200_2	5,6	<0,2	94,4

Tabla 4.10: Análisis inmediato de los granulados carbón activado-alquitrán A₂ (obtenidos según el Procedimiento 2)

Muestra	Ceniza (%, b.s.)	Volátiles (%, b.s.)	Carbono fijo (%, b.s.)
GCA0,5A ₂ _250_2	1,5	22	76,5
GCA0,5A ₂ _400_2	2,1	12	85,9
GCA0,5A ₂ _550_2	3,2	<0,2	96,8
GCA0,5A ₂ _400_0	2,1	16	81,9
GCA0,5A ₂ _400_1	2,1	9	88,9
GCA1A ₂ _250_2	1,8	23	74,8
GCA1A ₂ _400_2	2,7	9	87,3
GCA1A ₂ _550_2	7,7	<0,2	92,3
GCA1,5A ₂ _250_2	2,2	23	74,8
GCA1,5A ₂ _400_2	2,9	8	89,1
GCA1,5A ₂ _550_2	8,5	<0,2	91,5

4.3.2 Análisis elemental

En las Tablas 4.11, 4.13 y 4.14 se muestran los resultados de los análisis elementales de los distintos productos finales y de los productos intermedios importantes para los Procedimientos 1 y 2. En la figura 4.12 se muestra los resultados de los análisis elementales de alquitrán A₂ sometido a los mismos tratamientos que los granulados.

En todos los casos, el constituyente mayoritario es el carbono por lo que en este estudio se hace énfasis en el análisis de la variación de su contenido en los distintos procedimientos ensayados. En las Figuras 4.3 y 4.4 se muestra la variación del porcentaje de carbono en los distintos productos.

Para el Procedimiento 1, en la Figura 4.3 se puede observar que el contenido de carbono a tiempos bajos de activación es superior en los granulados que en el carbón activado sin alquitrán, y para los granulados curados a 100 y 150 °C tiende a aumentar con el tiempo de activación. Para tiempos de activación de 2 horas el contenido de carbono de los granulados curados a 150 °C disminuye y en los curados a 200 °C el contenido de carbono disminuye desde tiempos de activación bajos (muy notoriamente para tiempo de activación de 2 horas).

Para el Procedimiento 2, en la Figura 4.4 se puede observar que el contenido de carbono para los granulados tratados a 250 °C (TTP) es intermedio entre el contenido de carbono del alquitrán y el del carbón activado utilizados para su preparación. Estos granulados, al haber sido preparados a la menor temperatura de TTP, son los que presentan mayor contenido de alquitrán, por lo que es esperable una mayor incidencia de éste en la composición de los granulados y, por tanto, menores contenidos de carbono en estos últimos.

También se observa que, para cada temperatura de TTP, los contenidos de carbono aumentan con el tiempo de activación del carbón activado usado. Esto podría deberse a una mayor volatilización del alquitrán. Sin embargo, en el caso de los granulados tratados a 250 °C, esta variación no puede explicarse de este modo ya que, de acuerdo a los datos de rendimiento de TTP (mostrados en la Tabla 4.6), la volatilización es mayor para los granulados provenientes de carbones activados durante menor tiempo

que para los activados por tiempos mayores. De acuerdo con esto, los granulados en los que se usó carbón activado durante mayor tiempo debieran ser más ricos en alquitrán que los que contienen carbón activado a tiempo más bajo, y por tanto la composición de los primeros más cercana a la del alquitrán. La tendencia observada puede ser explicada nuevamente en base a la hipótesis de deposición de carbón pirolítico a partir del alquitrán, la cual se daría con enriquecimiento en carbono, y los rendimientos mayores estarían más vinculados con una mayor deposición de productos de descomposición del alquitrán que con una menor volatilización.

Tabla 4.11: Análisis elemental de los granulados carbonizado-alquitrán A₁ (obtenidos según el Procedimiento 1). Expresados en base seca y libre de ceniza

Muestra	C	H	N	O*
GCPA ₁ _100_0	82,5	3,1	0,6	13,8
GCPA ₁ _100_1	86,4	1,5	0,3	11,8
GCPA ₁ _100_2	85,1	1,7	0,4	12,9
GCPA ₁ _200_0	82,4	2,2	0,4	15
GCPA ₁ _200_1	83,8	1,4	0,3	14,5
GCPA ₁ _200_2	86,4	1,2	0,4	12

*determinado por diferencia

Tabla 4.12: Análisis elemental de los gránulos carbonizado-alquitrán (A₂) (obtenidos según el Procedimiento 1). Expresados en base seca y libre de ceniza

	C	H	N	O
A ₁	63,1	6,3	0,7	29,9
GA _{1_100}	68,5	6,0	0,8	22,9
GA _{1_200}	92,8	1,8	0,4	4,9
A ₂	80,1	10	0,2	9,7
GA _{2_100}	78,6	11,1	0,2	10,1
GA _{2_150}	77,9	9,8	0,1	12,2
GA _{2_200}	78,1	9,0	0,1	12,8
GA _{2_250_2}	79,2	11,1	0,3	9,6
GA _{2_400_2}	89,6	4,4	0,4	5,8
GA _{2_550_2}	83,6	4,4	0,1	11,9

Tabla 4.13: Análisis elemental de los gránulos carbonizado-alquitrán (A₂) (obtenidos según el Procedimiento 1).Expresados en base seca y libre de ceniza

Muestra	C	H	N	O
GCPA ₂ _100	84,2	3,9	0,3	11,6
GCPA ₂ _100_0	92,9	0,3	0	6,8
GCPA ₂ _100_0,5	95,2	1,2	0,2	3,5
GCPA ₂ _100_1	95,8	0,0	0,2	4,0
GCPA ₂ _100_1,5	98,8	1,2	0,0	0,0
GCPA ₂ _100_2	99,6	0,0	0,2	0,6
GCPA ₂ _150	84,5	3,2	0,3	12,0
GCPA ₂ _150_0	92,9	1,4	0,2	5,5
GCPA ₂ _150_0,5	95,4	0,0	0,1	4,5
GCPA ₂ _150_1	96,1	0,0	0,2	3,7
GCPA ₂ _150_1,5	98,3	0,0	0,2	1,5
GCPA ₂ _150_2	96,1	0,0	0,3	3,6
GCPA ₂ _200	85,5	2,9	0,2	11,3
GCPA ₂ _200_0	94,6	1,41	0,2	3,8
GCPA ₂ _200_0,5	94,7	1,2	0,1	3,9
GCPA ₂ _200_1	94,8	1,2	0,1	3,9
GCPA ₂ _200_1,5	94,5	1,4	0,2	4,0
GCPA ₂ _200_2	77,0	1,1	0,1	12,8

*determinado por diferencia

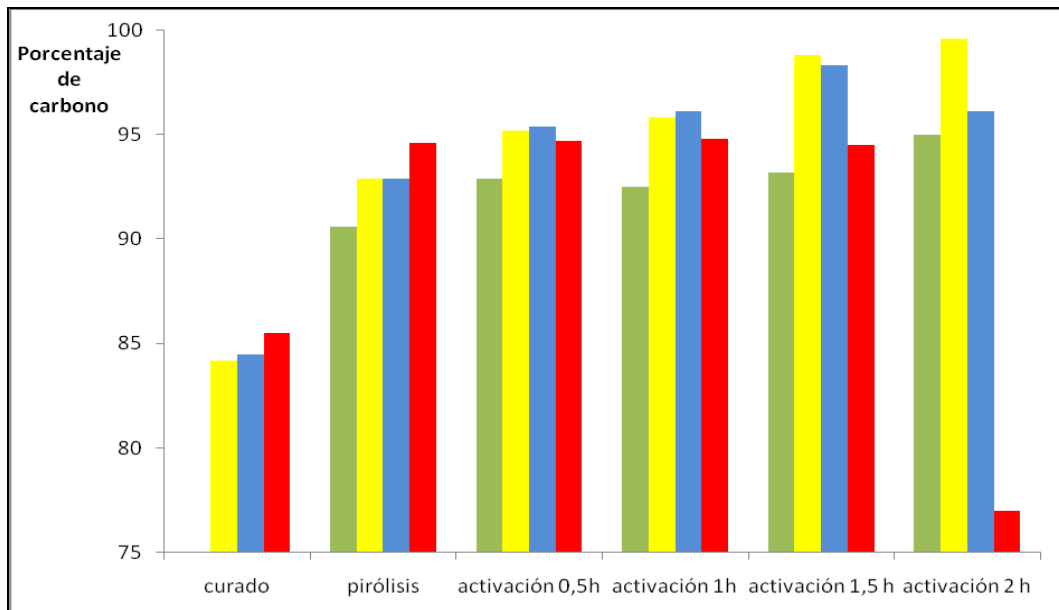


Figura 4.3: Comparación de contenidos de carbono en los distintos productos intermedios y finales del Procedimiento 1 empleando alquitrán A₂ (granulados curados, granulados pirolizados y granulados activados) entre sí y con carbones sometidos a igual tratamiento.

Curado: GCPA₂_T_c

Pirólisis: CP (verde) y GCPA₂_T_{c_0}

Activación t_a h: CA_{t_a} (verde) y GCPA₂_T_{c_t_a}

■ CA o carbonizado ■ T_c = 100 °C ■ T_c = 150 °C ■ T_c = 200 °C

Tabla 4.14: Análisis elemental de los granulados carbón activado-alquitrán A₂ (obtenidos según el Procedimiento 2). Expresados en base seca y libre de ceniza

Muestra	C	H	N	O
GCA0,5 A ₂	41,3	4,5	16,0	38,2
GCA0,5A ₂ _100_24	82,4	4,0	0,2	13,4
GCA0,5A ₂ _250_2	86,2	1,7	0,0	12,1
GCA0,5A ₂ _400_2	87,5	1,1	0,1	11,5
GCA0,5A ₂ _550_2	91,8	0,9	0,1	7,2
GCA1A ₂	84,8	4,4	0,1	10,7
GCA1A ₂ _100_24	87,9	3,9	0,0	8,2
GCA1A ₂ _250_2	89,8	3,2	0,2	6,8
GCA1A ₂ _400_2	92,1	1,7	0,2	6,1
GCA1A ₂ _550_2	97,3	1,6	0,1	1,0
GCA1,5A ₂	86,3	4,7	0,1	8,7
GCA1,5A ₂ _100_24	88,4	4,1	0,1	7,4
GCA1,5A ₂ _250_2	89,0	3,1	0,1	7,8
GCA1,5A ₂ _400_2	93,8	1,9	0,2	4,1
GCA1,5A ₂ _550_2	98,2	1,6	0,2	0,0

*determinado por diferencia

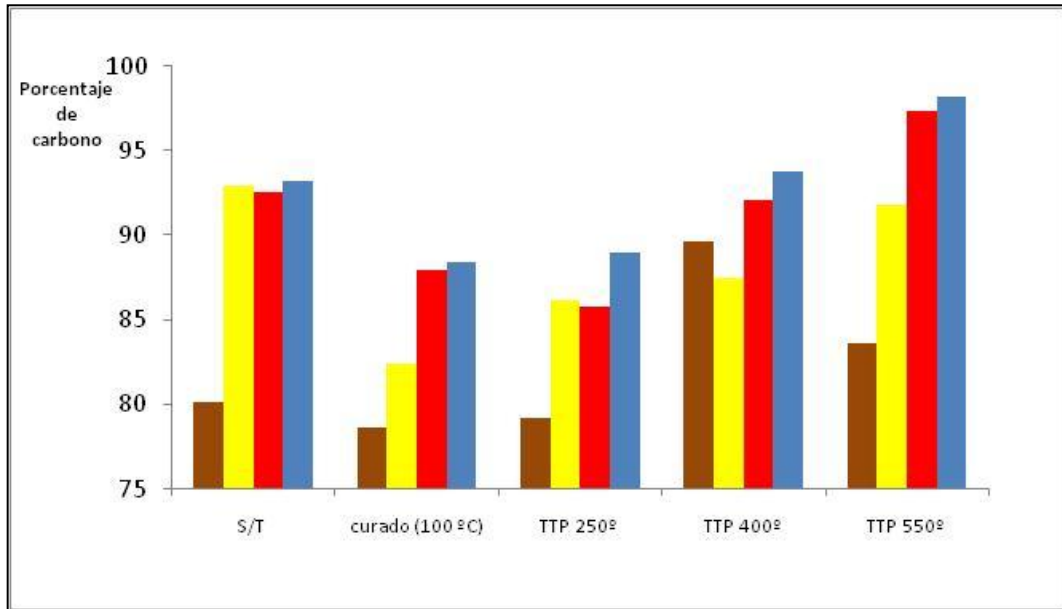


Figura 4.4: Comparación de contenidos de carbono en los distintos productos intermedios y finales del Procedimiento 2 empleando alquitrán A₂ y carbones activados con diferente tiempo de activación (agregados, granulados curados y granulados tratados térmicamente a distintas temperaturas luego del curado).

Agregado (S/T): A₂ (marrón) y CA t_aA₂

Curado: GA₂ (marrón) y GCA t_aA₂

TTP: GA₂-T_T (marrón) y GCA t_aA₂-T_T-t_T

■ A₂, ■ t_A = 0,5h ■ t_A = 1h ■ t_A = 1,5h

4.3.3 Ensayos de resistencia mecánica de los granulados

Todos los granulados preparados, tanto por el Procedimiento 1 como por el Procedimiento 2, pasaron los dos tests de resistencia mecánica aplicados, también los granulados tratados térmicamente previo a la activación, los granulados carbonizados y los alquitranes tratados A₁_100 y el A₁_200 (ambos son sólidos a temperatura ambiente). Se observó fracturación en las caídas y disminución de la resistencia a la presión entre los dedos para los granulados activados durante 2 horas tratados térmicamente a distintos tiempos (Procedimiento 1) por lo que no se continuó trabajando con éstos.

4.3.4 Propiedades texturales de los granulados obtenidos

4.3.4.1 Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

Las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K para los granulados obtenidos a partir de carbonizados-alquitrán y activados posteriormente (Procedimiento 1) se muestran en las Figuras 4.5 y 4.7. Para los granulados obtenidos a partir de carbón activado-alquitrán tratados térmicamente luego (Procedimiento 2) no fue posible obtener isotermas de nitrógeno debido a la baja velocidad de adsorción de este gas en las muestras. Esta dificultad es típica de los tamices moleculares de carbón (Bello et al, 2004, De la Casa Lillo, 2002). Algunos autores que las obtienen con éxito para TMC (Carrot, Cansado y Ribeiro-Carrot, 2006) reportan que los valores de volumen de microporos obtenidos con este adsorbible son superiores al esperado u obtenido por otras técnicas.

Los granulados obtenidos según el Procedimiento 1 presentaron isotermas (Figuras 4.5 y 4.7) del tipo I según la clasificación de Brunauer, Emmet, Emmet y Teller, muy similares a las presentadas por los carbones activados de maderas, con un incremento abrupto de la cantidad adsorbida a presiones relativas bajas asociado a la presencia de microporos y un crecimiento suave a presiones relativas entre 0,01 y 0,9 que revela la presencia de mesoporos. También se puede observar histéresis entre la adsorción y la desorción a presiones relativas superiores a 0,4 lo que puede indicar presencia de poros en forma de cuello de botella.

Los valores de área BET, volumen de Dubinin Radushkevich (N_2) y volumen total de poros (Tablas 4.15 y 4.16) presentan una tendencia a aumentar a medida que aumenta el tiempo de activación y, en el caso en que se utilizó alquitrán A_2 , disminución para los tiempos de activación más altos. Esta tendencia es similar a la observada para los carbones activados de pino sin aglomerar (Capítulo 3) y ha sido reportada anteriormente en la bibliografía para carbones activados obtenidos a partir de madera (Ould-Idriss et al., 2011).

Es interesante observar la relación de volumen de microporos/volumen total, ya que es un indicador de la proporción de microporos en la muestra analizada, en particular para los granulados con A_1 . Para éstos, a diferencia de los carbones activados de pino (Tabla 3.6) y de los granulados con A_2 (Tabla 4.15), se observa un incremento en la relación $V_{DR}N_2/V_T$ (indicador de microporosidad) con el aumento del tiempo de activación, esto es considerado adecuado para el desarrollo de propiedades de tamiz molecular. Sin embargo, también es recomendable que los TMC presenten distribuciones de tamaños de poros (PSD, del inglés: Pore Size Distribution) estrechas en la zona de microporos, y lo que ocurre es lo contrario: las PSD en la zona de microporos de los granulados con A_1 (Figura 4.6) presentan cierto ensanchamiento a medida que se incrementa el tiempo de activación y los máximos se corren a diámetros de poro mayores. Si bien podría resultar interesante continuar estudiando este comportamiento, debido a la falta de reproducibilidad de los ensayos entre tandas de A_1 diferentes no se continuó trabajando con este alquitrán.

Las isothermas para los granulados con alquitrán A_2 curados a 150 y 200 °C llevaron demasiado tiempo y no se completaron, aunque en algunos casos se pudieron obtener datos suficientes para el cálculo de áreas BET y volúmenes de microporos. Para los granulados curados a 100 °C y 150 °C y activados durante media hora, la forma de las isothermas sugiere una baja proporción de mesoporos. También se obtuvieron las isothermas de nitrógeno para los granulados curados a 100 °C activados durante 1 y 2 h siendo ambas curvas casi coincidentes (Figura 4.7). De ellas se puede inferir que el volumen de microporos es mayor que en los granulados activados durante 0,5 horas (ya que la rodilla se encuentra más alta) y que la proporción de mesoporos es mayor (pues la pendiente en la zona de presiones relativas intermedias presenta una

pendiente notoria). Estas observaciones cualitativas son consistentes con los datos obtenidos a partir de las isothermas (Tabla 4.16: A_{BET} , V_{DRN_2} , V_T y V_{DRN_2}/V_T). En todas las isothermas se observó histéresis por lo que es esperable la presencia de poros en forma de cuello de botella en los granulados.

Los volúmenes de microporos obtenidos variaron entre 0,17 y 0,40 (Tablas 4.15 y 4.16), comparables a los obtenidos por otros autores para TMC preparados por distintos métodos y para TMC comerciales como Takeda 3A y 5A (Lozano-Castelló et al., 2005; Lagrosse, Magalhaes y Mendes, 2004). Las PSD obtenidas para los granulados en que se utilizó A_2 (las que pudieron determinarse, mostradas en la Figura 4.8) presentan perfiles similares en la zona de ancho de poro (A) menor a 1 nm. Al igual que para los obtenidos a partir de A_1 no se observa porosidad entre 1 y 2 nm, pero en este caso las curvas son muy parecidas entre sí para los distintos tiempos de activación. Las PSD de estos granulados son más estrechas que las de los carbones activados (no granulados) y presentan más de un pico, el principal entre 0,5 y 0,7 nm (más estrecho que el presentado por aglomerados a partir de A_1 en esa zona) y otros picos más bajos a A mayores, lo cual indica cambios a nivel de la microporosidad (Jüngten, Knoblauch y Harder, 1981). Estas diferencias en las PSD, sumadas a la disminución de volumen de microporos (V_{DRN_2}) con respecto a los obtenidos para los carbones activados, son indicadores de la deposición de carbono pirolítico procedente del alquitrán en los granulados (Lozano-Castelló et al., 2005). Si bien las PSD obtenidas para los granulados presentan pico más estrechos que las obtenidas para los carbones activados, estos picos son menos definidos que los reportados para algunos TMC en bibliografía (Rege y Yang, 2000).

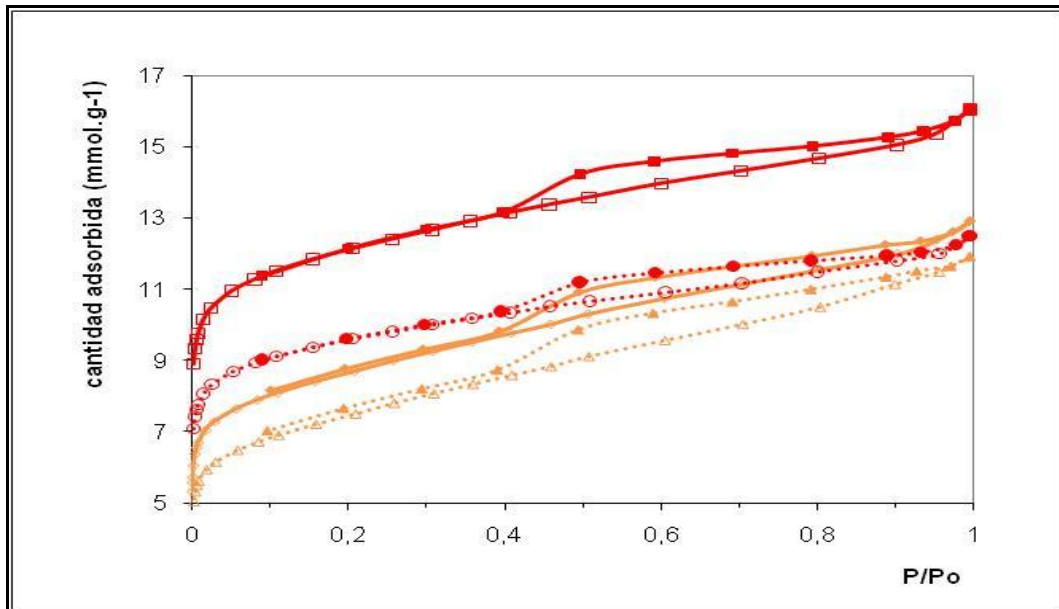


Figura 4.5: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de los granulados de carbón con el alquitrán A₁ (Procedimiento 1). Símbolos llenos: desorción, símbolos huecos: adsorción.
 GCPA₁_100_1 (-◇-), GCPA₁_100_2 (-■-), GCPA₁_200_1 (-▲-), GCPA₁_200_2 (-●-)

Tabla 4.15: Caracterización textural de los granulados carbonizado-alquitrán A₁ (obtenidos según el Procedimiento 1)

	Area BET (m ² /g)	V _{DRN₂} (cm ³ /g ⁻¹)	V _T (cm ³ /g ⁻¹)	V _{DRN₂} / V _T
GCPA _{1_100_1}	695	0,27	0,43	0,63
GCPA _{1_100_2}	1020	0,40	0,53	0,75
GCPA _{1_200_1}	582	0,23	0,40	0,58
GCPA _{1_200_2}	805	0,31	0,41	0,76

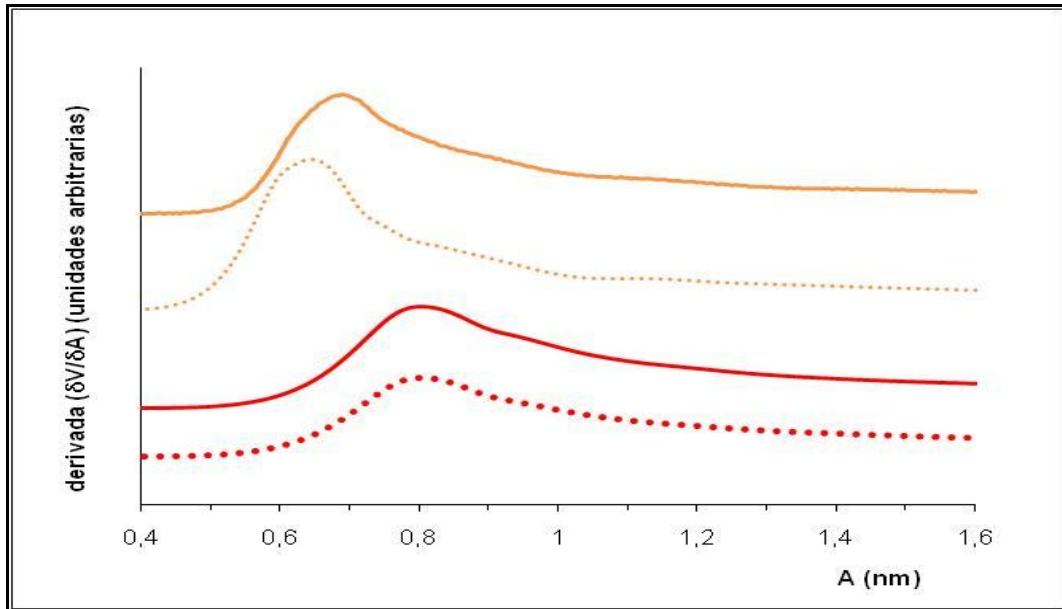


Figura 4.6: PSD obtenidas mediante el método HK para granulados de carbón con el alquitrán A_1 (Procedimiento 1).

GCPA₁_100_1 (—), GCPA₁_100_2 (—), GCPA₁_200_1 (⋯), GCPA₁_200_2 (⋯)

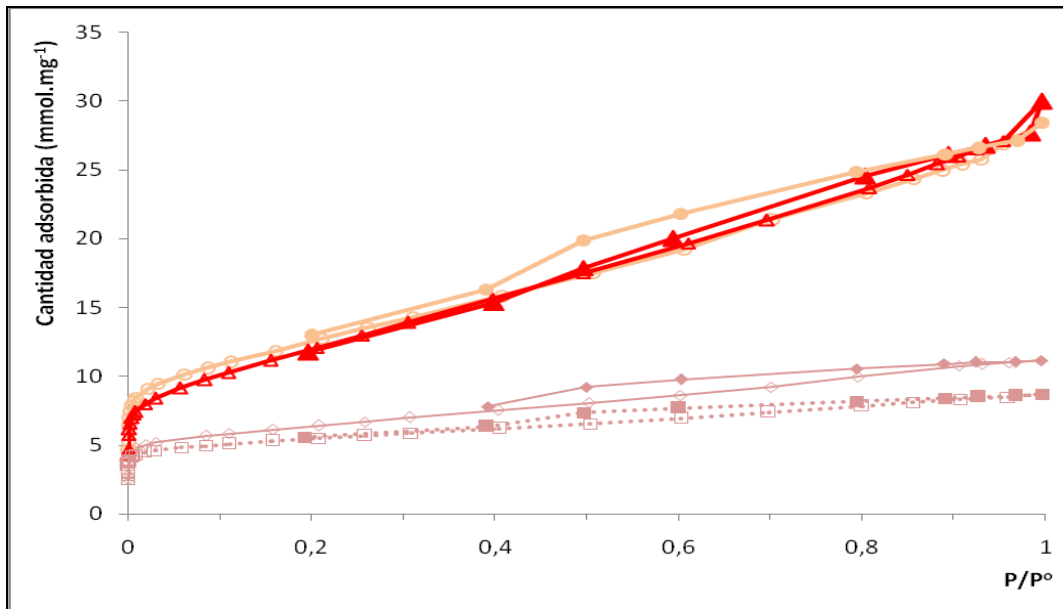


Figura 4.7: Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K de los granulados de carbón con el alquitrán A₂ (Procedimiento 1). Símbolos llenos: desorción, símbolos huecos: adsorción.

GCPA₂_100_0,5 (—◆—), GCPA₂_100_1 (—●—), GCPA₂_100_2 (—▲—), GCPA₂_150_2 (—■—)

Tabla 4.16: Caracterización textural de los granulados carbonizado-alquitrán A₂ (obtenidos según el Procedimiento 1)

	Area BET (m ² /g)	V _{DRN₂} (cm ³ /g ⁻¹)	V _T (cm ³ /g ⁻¹)	V _{DRN₂} / V _T
GCPA ₂ _100_0,5	500	0,23	0,40	0,58
GCPA ₂ _100_1	895	0,35	1,00	0,35
GCPA ₂ _100_2	795	0,30	1,00	0,30
GCPA ₂ _150_0,5	435	0,17	0,30	0,60
GCPA ₂ _150_1	735	0,24	-	-
GCPA ₂ _150_1,5	710	0,28	-	-
GCPA ₂ _150_2	630	0,24	-	-

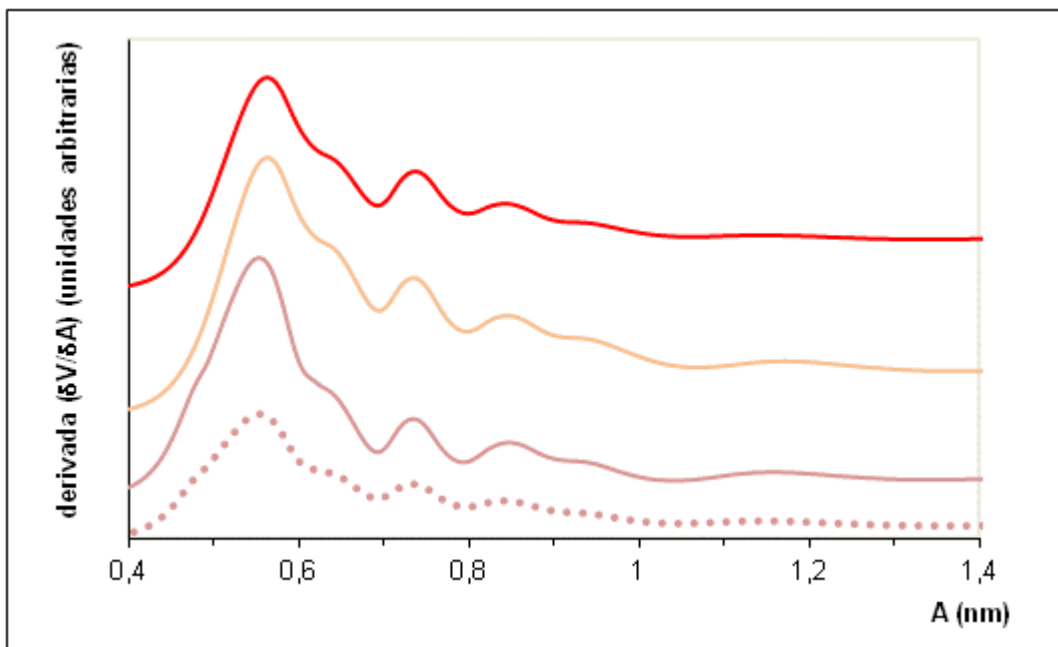


Figura 4.8: PSD obtenidas mediante el método HK para granulados de carbón con el alquitrán A₂ obtenidos según el Procedimiento 1.

GCPA₂_100_2 (—), GCPA₂_100_1 (—), GCPA₂_100_0,5 (—), GCPA₂_150_0,5 (.....).

4.3.4.2 Isotermas de adsorción de CO₂

Para los granulados obtenidos mediante aglomeración de carbón activado-alquitrán (Procedimiento 2) se determinaron isotermas de adsorción de CO₂. Cuando se utiliza este gas como adsorbible a 273K, la velocidad de obtención de cada punto es mucho mayor de lo que sería si se utilizara nitrógeno a 77K. Sin embargo, a partir de estas isotermas se obtiene menos información que a partir de las de N₂ ya que, debido a la elevada presión de equilibrio líquido vapor del CO₂ a la temperatura de trabajo (3483 kPa) no es posible alcanzar presiones relativas superiores a 0,03 (Lozano-Castelló, Cazorla-Amorós y Linares-Solano, 2004).

Las isotermas de adsorción de CO₂ para los granulados de carbón activado-alquitrán se muestran en la Figura 4.9. Se representaron los distintos tiempos de activación en diferentes estilos de línea, las distintas temperaturas de TTP en distintos colores y, en el caso de granulados curados a 400 °C, se distinguieron los diferentes tiempos de TTP con diferentes intensidades de color. Se puede observar que las isotermas que alcanzan volúmenes adsorbidos más altos son las correspondientes a tiempos de activación de 0,5 h y tratados a 400 °C con tiempos de TTP iguales o superiores a 1 h. Algunas curvas correspondientes a las temperaturas de TTP inferiores no se presentan porque para éstas no fue posible lograr constancia de masa durante el degaseo de la muestra. Esto pudo relacionarse con la cercanía de la temperatura de degaseo (180 °C) con la de TTP (250 °C) lo que sumado al vacío durante el degaseo pudo dar lugar a la volatilización de compuestos derivados del alquitrán.

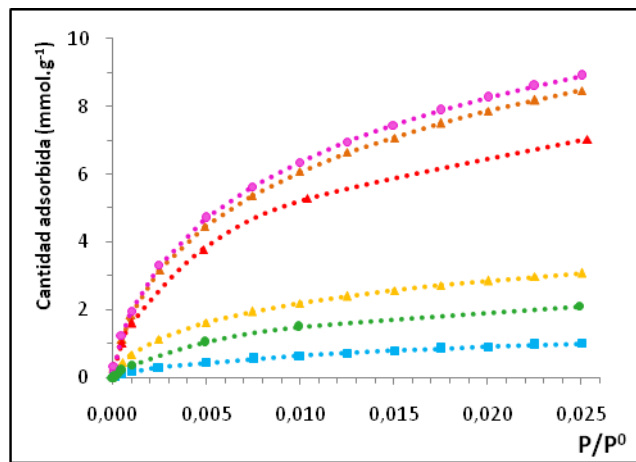
Las áreas específicas, los volúmenes de Dubinin-Radushkevich (VDRCO₂) y los anchos medios de poro (Am) en el intervalo evaluado (Cazorla-Amorós et al., 1998; Stoekli y Ballerini, 1991) se muestran en la Tabla 4.17. Se puede observar valores altos de Area BET y de volúmenes de microporo para los granulados obtenidos con carbones activados durante 0,5 horas y temperaturas de curado de 300 y 400 °C ,información consistente con la observación de las isotermas. En casi todos los casos los volúmenes máximos medidos para presiones relativas cercanas a 0,025 correspondieron a valores entre el 50 y el 70% del VDRCO₂. En el caso de los granulados obtenidos por el procedimiento II a partir de CA0,5 y curados durante 250

°C se observó un mejor ajuste de la ecuación de Dubinin-Raduschkevich para tercer orden que para segundo orden. Este comportamiento es típico de los TMC (Stoeckli et al.1989; Kawazoe et al., 1974)

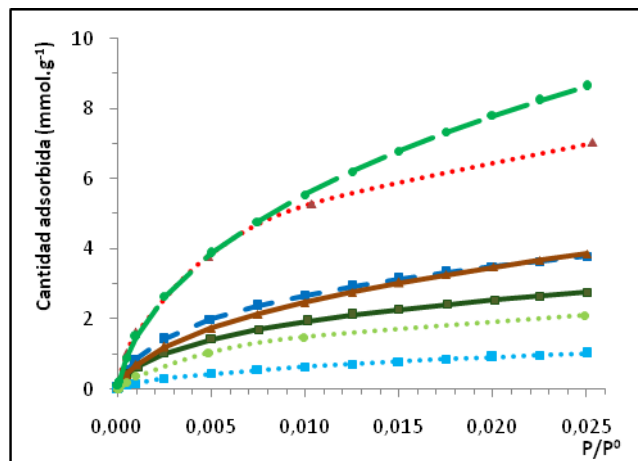
En la Figura 4.10 se muestran las PSD obtenidas para los aglomerados a los que se le determinó las isothermas de adsorción-desorción de CO₂. En ningún caso se detectó microporos de anchos inferiores a 0,7 nm, y la distribución observada es bastante amplia para todas las muestras. En los casos de muestras provenientes de carbón activado durante 0,5 horas tratadas a 300 y 450 °C se observó un máximo definido en el entorno de los 1,1 nm, mientras que para las demás muestras se observó una distribución amplia de tamaños de poros en el intervalo de presiones relativas de trabajo. Los picos de las PSD de los granulados se encuentran a anchos de poro mayores que en el caso de los carbones activados (Figura 3.6), y presentan además mayor amplitud. Este cambio puede atribuirse a dos posibles causas:

- las PSD de los carbones activados fueron obtenidas con N₂ el cual no es un buen adsorbente para las determinaciones de distribución de ultramicroporos (Carrot, Cansado y Ribeiro Carrot, 2006)

- cambios en la microporosidad debidos al tratamiento con alquitrán. El depósito de carbón pirolítico proveniente del alquitrán puede darse tanto en la zona de porosidad estrecha como en las bocas de poro. Las muestras obtenidas por el Procedimiento 1, cuya porosidad se evaluó mediante isothermas de N₂, también presentan PSD más estrechas y con picos mejor definidos que las obtenidas según el Procedimiento 2. Esta información no es concluyente ya que, para muestras iguales, es frecuente observar diferencias entre las PSD obtenidas a partir de isothermas de N₂ e isothermas de CO₂. En las primeras, los picos aparecen en valores más bajos de ancho de poro (Ahmand, Wan Daud y Aroua, 2008; Lozano-Castelló et al., 2005).



(a)



(b)

Figura 4.9: Isotermas de adsorção de CO₂ a 273 K; granulados obtidos según el Procedimiento 2

(a) Efectos de la temperatura y del tiempo de TTP en granulados procedentes de CA0,5

GCA0,5A₂_250_2 (••••); GCA0,5A₂_300_2 (••••); GCAA₂_0,5_400_2 (••••); GCAA₂_0,5_550_2 (••••);
GCAA₂_0,5_400_0 (••••); GCAA₂_0,5_400_1 (••••)

(b) Efecto del tiempo de activación para distintas temperaturas de TTP.

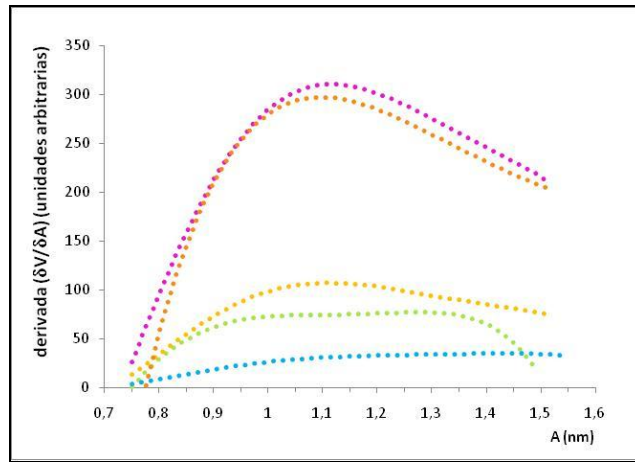
GCA0,5A₂_250_2 (••••); GCA0,5A₂_400_2 (••••); GCA0,5A₂_550_2 (••••); GCA1A₂_250_2
(••••); GCA1A₂_550_2 (••••); GCA1,5A₂_250_2 (—•—); GCA1,5A₂_400_2 (—•—);

Para facilitar la lectura de los gráficos, los de los granulados procedentes de CA0,5 se representaron con puntos, los de los procedentes de CA1 con rayas y de los procedentes de CA1,5 con líneas continuas. El color verde se empleó para las isotermas de granulados tratados a 250 °C, el amarillo-rojo para las de los tratados a 400 °C (para los cuales, además, los puntos experimentales fueron representados con triángulos) y el azul para tratados a 550 °C (representados con cuadrados)

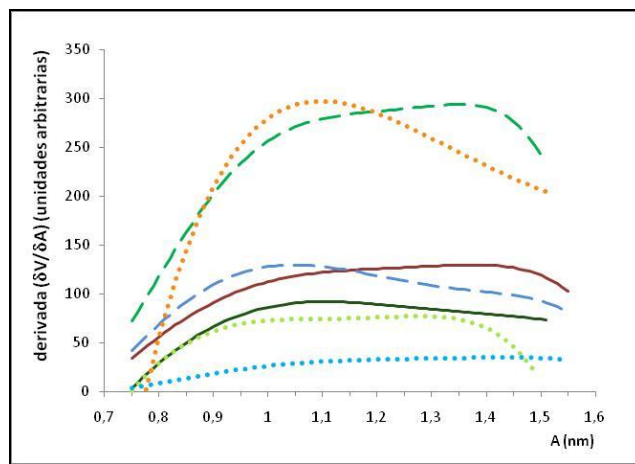
Tabla 4.17: Caracterización textural de los granulados carbonizado-alquitrán (A₂) (obtenidos según el Procedimiento 2)

Muestra	Area BET (m ² /g)	V _{DR} CO ₂ (cm ³ /g ⁻¹)	A _m (nm)
GCAA ₂ _0,5_250_2	265	0,11*	2,5
GCAA ₂ _0,5_300_2	1209	0,72	1,20
GCAA ₂ _0,5_400_0	396	0,25	1,20
GCAA ₂ _0,5_400_1	1075	0,70	1,24
GCAA ₂ _0,5_400_2	865	0,62	1,24
GCAA ₂ _0,5_550_2	900	0,08	1,34
GCAA ₂ _1_550_2	503	0,31	1,4
GCAA ₂ _1,5_400_2	565	0,30	1,22
GCAA ₂ _1,5_550_2	361	0,29	1,3

*En este caso la ecuación de Dubinin Raduschkevich ajustó para orden 3 en vez de 2 como en el resto de los casos



(a)



(b)

Figura 4.10: PSD obtenidas mediante el método HK para granulados de carbón con el alquitrán A₂ obtenidos según el Procedimiento 2.

GCAA₂_0,5_250_2 (····); GCAA₂_0,5_300_2 (····); GCAA₂_0,5_400_2 (····);
 GCAA₂_0,5_550_2 (····); GCAA₂_0,5_400_0 (····); GCAA₂_0,5_400_1 (····);
 GCAA₂_1,5_400_2 (—); GCAA₂_1_550_2 (---); GCAA₂_1,5_550_2 (—)

4.3.4.3 Microscopías de barrido electrónico (SEM)

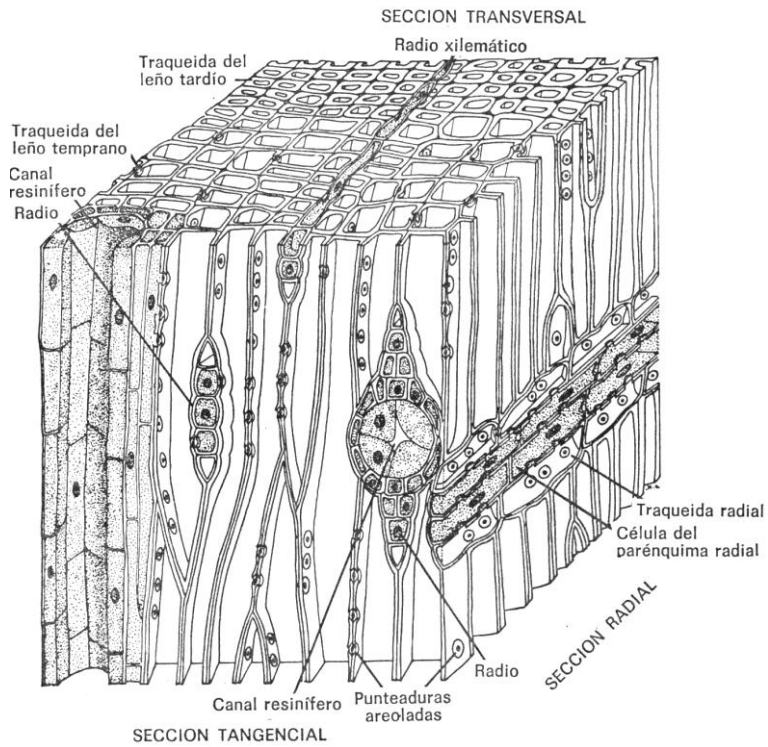
Las microscopías de barrido electrónico correspondientes al carbón activado durante 0,5 h y algunos granulados seleccionados en función de estudios preliminares de su desempeño en la separación de gases (capítulo 5) se muestran en la Figura 4.12.

Las SEM de carbón activado y TMC resultan de gran utilidad para la evaluación de la macroporosidad (Bello et al., 2004). Suele observarse que se mantiene parte de la estructura de los haces de células tubulares típicas del tejido vascular de la madera (Onyestác y Botá, 2009; Bello, 2004; Tancredi, 1995; Koresh y Soffer, 1983). Las paredes de estos haces (Figura 4.11a) están formadas por células tubulares (traqueidas), cuyas paredes presentan varias capas como se esquematiza en la Figura 4.11b. Las tres capas principales son: la S3, que es la más cercana al lumen y está compuesta mayoritariamente por celulosa, la S2 compuesta por fibras de lignina y la S1 es la más externa y muy fina. Entre las células se encuentra la lamela compuesta media (LCM).

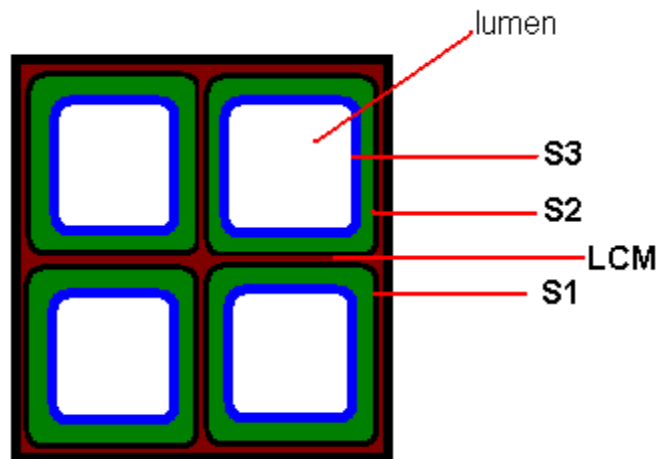
En la SEM del CA0,5 (Figuras 4.12 (a) y (b)) se pueden ver restos de los lúmenes celulares y de las membranas deformadas, con alto grado de deterioro. Se llega a apreciar separación a nivel de las paredes entre restos de conductos diferentes (indicado por una flecha).

En las SEM de los granulados de carbón activado y A₂ (Figura 4.12 c, d, e y f) obtenidos mediante el Procedimiento 2 (GCA1A₂_250_2 y GCA1A₂_400_2), se puede observar que los lúmenes presentan menor tamaño, y que los restos de las paredes celulares se encuentran mucho mejor definidos y engrosados, sin separaciones entre conductos. Se descarta que la SEM del carbón activado haya correspondido a una zona diferente de la madera que los granulados ya que estos fueron preparados a partir del mismo carbón activado. Por lo tanto, estas observaciones en las SEM podrían explicarse considerando que el alquitrán ingresó en los lúmenes y en los espacios vacíos inter-conducto volatilizándose con el tratamiento térmico a 250 °C y redepositándose en forma pareja. Cabe destacar que la distancia entre los centros de lúmenes distintos es bastante parecida (aproximadamente 20 µm) para muestras

diferentes. En el caso del GCA1A₂_250_2 se observa irregularidades en el interior de los lúmenes que no se ven en CA0,5 ni en GCA1A₂_400_2.

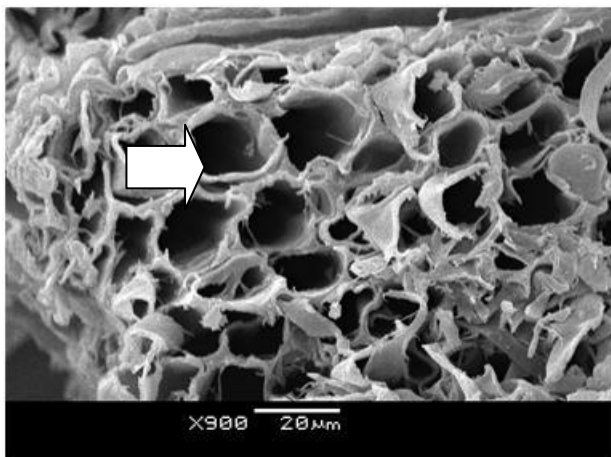


(a)

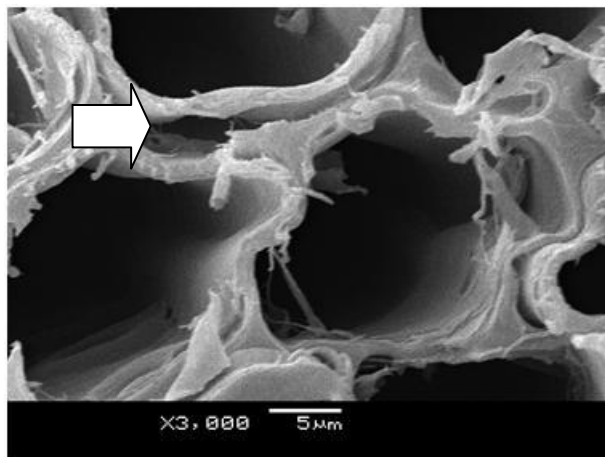


(b)

Figura 4.11: Esquema de haz vascular en gimnospermas (a) en disposición espacial y (b) en corte transversal. Se ven las tres capas de las membranas celulares (S1, S2 y S3) y la lamela compuesta media (Departamento de Biología, Universidad de Córdoba, 2011)



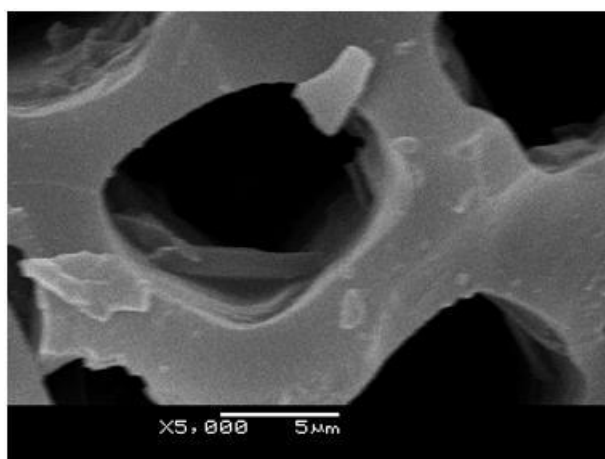
(a)



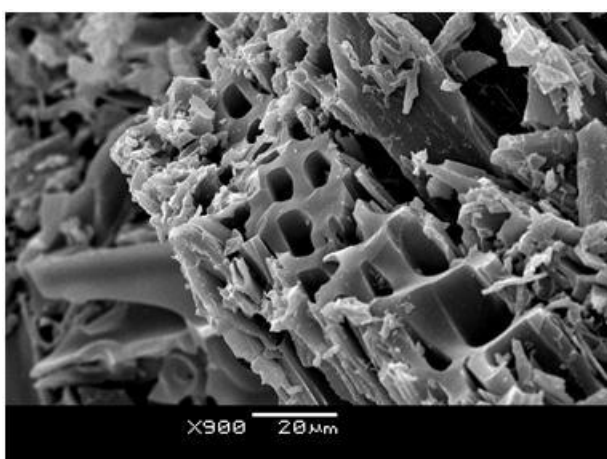
(b)



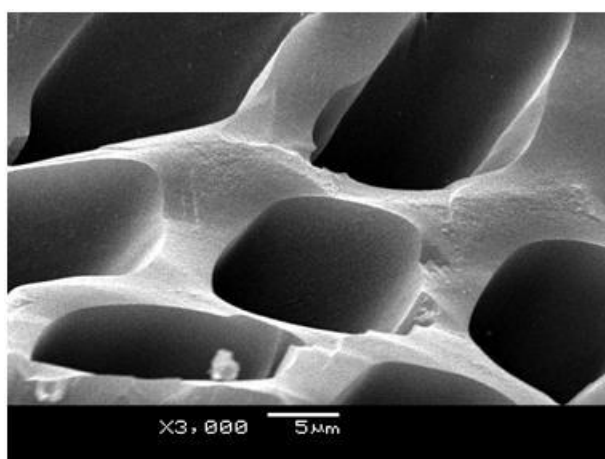
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4.12: Micrografías SEM de granulados carbón activado 0,5 h con alquitrán A₂. (a) y (b), CA0,5; (c) y (d), GCA1A₂_250_2 y (e) y (f), GCA1A₂_400_2

4.4 Conclusiones

El análisis de la información obtenida de los rendimientos, de los análisis inmediatos y elementales, de los análisis térmicos y de las SEM apoyan la hipótesis de que el alquitrán estaría sufriendo un proceso de volatilización seguido por deposición de carbono pirolítico sobre las paredes de la matriz carbonosa similar a la CVD.

Los granulados obtenidos por el Procedimiento 1 presentaron distribución de tamaños de poros considerablemente más estrecha que la de los carbones activados a igual temperatura y durante igual tiempo de activación que el usado en la preparación de granulados. Las distribuciones estrechas de tamaños de poro son características de los TMC.

El alquitrán residuo obtenido de lagunas de tratamiento de efluentes (A_1) presentó resultados prometedores, con reducción tanto en la amplitud de los picos de la PSD como en el tamaño promedio de microporos, sin embargo no hubo reproducibilidad entre resultados obtenidos para granulados en los que se partió de tandas diferentes de alquitrán por lo que no se continuó el estudio con el mismo.

4.5 Referencias

Ahmad, M. Wan Daud, W. y Aroua, M. (2008). Adsorption kinetics of various gases in carbon molecular sieves (CMS) produced from palm shell. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 312, 131-135

Amaya, A.; Píriz, J.; Tancredi, N. y Cordero, T. (2007). Activated carbon pellets from Eucalyptus char and tar: TG studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 89 (3), 987-991

Bello, G. (2004). Estudio de la preparación de carbones activados con características de tamiz molecular. Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias con mención en Química. Universidad de Concepción, Chile

Carrot, P.; Cansado, I. y Ribeiro Carrot, M. (2006). Carbon molecular sieves from PET for separations involving CH₄, CO₂, O₂ and N₂. *Applied Surface Science*, 252, 5948-5952

Cazorla-Amorós, J.; Alcañiz-Monge, M.; De la Casa-Lillo, M. y Linares-Solano, A. (1998). CO₂ as an adsorbate to characterize carbon molecular sieves and activated carbons. *Langmuir*, 14, 4589-4596

De la Casa-Lillo, M.; Moore, B.; Cazorla-Amorós, D. y Linares-Solano, A. (2002). Molecular sieve properties obtained by cracking of methane on activated carbon fibers. *Carbon*. 40, 2489-2494

Departamento de Biología, Universidad de Córdoba, consultado en febrero de 2011 a través de <http://www.efn.uncor.edu/dep/biologia/intrbiol/maderas.htm>

Jüngten, H.; Knoblauch, K y Harder, K. (1981). Carbon molecular sieves: production from coal and application in gas separation. *Fuel*, 60, 817-822

Kawazoe, K.; Kawai, T.; Eguchi, Y. e Itoga, K. (1974). Correlation of adsorption equilibrium data of various gases and vapors on molecular-sieving carbon. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 7(3), 158-162

Koresh, J. y Soffer, A. (1983) Molecular Sieve carbón permselective membrane. Part I. Presentation of a new device for gas mixture separation. *Separation Science and Technology*, 18(8), 723-734

Lagrosse, S.; Magalhaes, F. y Mendes, A. (2004) Carbon molecular sieve membranes. Sorption, kinetic and structural characterization. *Journal of Membrane Science*, 241, 275-287

Lozano-Castelló, D.; Alcañiz-Monge, J.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Colano, A.; Zhu, W., Kapteijn, F. y Moulijn, J. (2005). Adsorption properties of carbon molecular sieves prepared from activated carbon by pitch pyrolysis. *Carbon*, 3, 1643-1651

J.Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D. Linares-Solano, A. (2004). Usefulness of CO₂ adsorption at 23K for the characterization of porous carbons. *Carbon*, 42, 1233-1242

Onyesták, G. y Bóta, A. (2009). Sorption dynamics of N₂ and O₂ in carbón monoliths from spruce, beech and oak affected by activation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 120, 84-90.

Ould-Idriss, A.; Stitou, M.; Cuerda-Correa, E.; Fernández-González, C.; Macías-García, A.; Alexandre-Franco, M. y Gómez-Serrano, V. (2011). Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited II. Physical activation with air. *Fuel Processing Technology*, 92, 266–270

Prauchner, M.; Pasa, V.; Otani, C. y Otani, S. (2001). Characterization and thermal polymerization of Eucalyptus tar pitches. *Energy Fuels*, 15(2) 449-454

Rege, S. y Yang, R. (2000). Corrected Horváth-Kawazoe equations for pore size distribution. *AIChE Journal*, 46(4), 734-748

Stoeckli, F.; Kraehenbuehl, F.; Ballerini, L. y De Bernardini, S. (1989). Recent developments in the Dubinin equation. *Carbon*, 27(1), 125-128

Stoeckli, F. y Ballerini, L. (1991). Evolution of microporosity during activation of carbon. *Fuel*, (70), 557-559

Tancredi, N. (1995). Preparación y caracterización de carbon activado a partir de Madera de eucalipto. Tesis presentada para aspirar al título de Doctor en Química. Montevideo: Facultad de Química

Capítulo 5

Estudios cinéticos de adsorción de gases: posibilidades de aplicación de los TMC obtenidos en la separación de mezclas O₂/N₂ y CO₂/CH₄

Los métodos que permiten evaluar si un material adsorbente tiene propiedades de tamiz molecular son diversos. Entre estos, la determinación de distribución de tamaños de poros (PSD) y la adsorción de moléculas sonda son los más empleados, aunque ambos presentan ciertas limitaciones. Mediante la PSD se puede establecer una distribución de tamaños de poro, pero solamente de los poros accesibles al adsorbente empleado y, a menos que se estudie con diferentes adsorbibles, no brinda información sobre los tamaños de bocas de poro. Mediante la adsorción de moléculas sonda, se puede determinar los tamaños de boca de poro pero no se puede tener información, al menos en forma directa, sobre el efecto que el pasaje por éstas ejerce sobre la cinética de adsorción de una especie determinada. Por tanto, hasta que no se estudia el comportamiento de los adsorbentes en una aplicación en particular no se puede considerar completa la caracterización de un tamiz molecular.

Para estudiar la posibilidad de emplear un tamiz molecular en la separación de una mezcla de gases dada, el ensayo más típico es la determinación de las curvas de rapidez de adsorción de cada constituyente de la mezcla por separado (curvas de contacto). Una de las metodologías típicas para efectuar este estudio consiste en poner en contacto el adsorbente con el gas en un sistema de volumen constante y, mediante la medida de la presión del gas en estudio en función del tiempo, se obtiene la curva de contacto. A partir de las curvas de contacto se determina si es posible la separación y si ésta se logra en base a causas termodinámicas (si la máxima cantidad adsorbida de cada constituyente en iguales condiciones, $n_{m\acute{a}x}$, es diferente) o cinéticas (los distintos constituyentes presentan diferentes difusividades en el adsorbente en estudio). La $n_{m\acute{a}x}$ se obtiene directamente como la cantidad adsorbida a tiempo infinito. Para evaluar el efecto cinético, se analiza la aplicabilidad de distintos modelos que permiten sacar conclusiones sobre el mecanismo de transporte del gas en los microporos y se lo

cuantifica mediante la determinación de las difusividades individuales de los constituyentes de la mezcla en estudio.

En este capítulo se presentarán las curvas de contacto comparadas de los gases O₂ y N₂ (constituyentes del aire) y de los gases CO₂ y CH₄ (constituyentes principales del biogas) a 0 °C. El estudio se realizará sobre carbones activados de aserrín de pino (obtenidos en las mismas condiciones de activación empleadas en los Procedimientos 1 y 2), sobre un tamiz molecular comercial (Takeda 3A), sobre los adsorbentes preparados según el Procedimiento 1 (GCPA_iT_ct_a, granulados de aserrín carbonizado de pino, aglomerados con el alquitrán A_i, curados a la temperatura T_c y activados a 800 °C durante un tiempo t_a) y sobre los adsorbentes obtenidos según el Procedimiento 2 (GCAt_aA_iT_c, granulados de carbón activado de aserrín de pino, obtenido por activación con CO₂ a 800 °C durante un tiempo t_a, granulados con alquitrán A_i y tratados a una temperatura T_T). Los estudios sobre el TMC comercial y sobre los granulados obtenidos según el Procedimiento 1 se realizaron en el Laboratorio de Catálisis de la Universidad de Concepción (Chile).

Para los casos en que se observó separación entre las curvas de contacto se calcularon las selectividades del sólido ante el par de gases estudiado de dos formas diferentes:

- a partir de la relación

$$S_N = \frac{n_A}{n_B}$$

donde n_A y n_B son las cantidades adsorbidas de los gases A y B a un mismo tiempo. Esta selectividad es función del tiempo de contacto; puede presentarse como valores válidos para un tiempo dado o en forma gráfica como función del tiempo.

- a partir de la relación entre los parámetros de difusividad

donde D_A y D_B son las difusividades de los gases A y B respectivamente. Éstas se determinaron a partir de los parámetros de difusividad según método de Barrer (ecuación 1.3, capítulo 1) que surgen de los gráficos cantidad adsorbida relativa (n/n_{máx}) en función de la raíz cuadrada del tiempo de contacto para

grados de saturación entre 0 y 50% (Son et al., 2005; Ruthven, 1992; Vyas, Pathwardhan y Gangadhar, 1992; Patel, Nandi y Walker, 1972; Barrer, 1959).

Para conocer los mecanismos según los cuales ocurre el transporte de los diferentes gases estudiados a través de la matriz porosa, se estudió la aplicabilidad de los modelos más empleados para describir la cinética de adsorción. Éstos se comentaron en el capítulo 1 y son el modelo de Fick, la Fuerza Impulsora Lineal (LDF) o resistencia de barrera y el modelo combinado de Fick y resistencia de barrera (Rutherford y Coons, 2005; Reid y Thomas, 1999). En todos los casos se llega a conclusiones sobre el mecanismo que está teniendo lugar en base a la gráfica $\ln (n/n_{\text{máx}}) = f (t)$.

5.1 Velocidades de adsorción de O₂ y N₂ en carbones activados

Las curvas de contacto de O₂ y N₂ con los tres carbones activados empleados en esta Tesis son muy similares entre sí (Figura 5.1) con pequeñas diferencias en las $n_{\text{máx}}$ de cada gas.

En todos los casos, la adsorción fue muy rápida, alcanzándose cantidades adsorbidas de equilibrio antes de los 20 segundos.

La mayor capacidad de adsorción se obtuvo en el CA0,5, para el cual las curvas de contacto y las $n_{\text{máx}}$ de O₂ y de N₂ fueron prácticamente coincidentes (Figura 5.1 y Tabla 5.1).

Para los otros dos carbones las $n_{\text{máx}}$ de N₂ y O₂ fueron diferentes entre sí, pero muy parecidas de un carbón a otro para un mismo gas (Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Cantidades máximas adsorbidas de N₂ y de O₂ en carbones activados sin tratamiento posterior.

Muestra	n _{máx} N ₂ (mmolg ⁻¹)	n _{máx} O ₂ (mmolg ⁻¹)
CA0,5	0,44	0,41
CA1	0,40	0,36
CA1,5	0,37	0,35

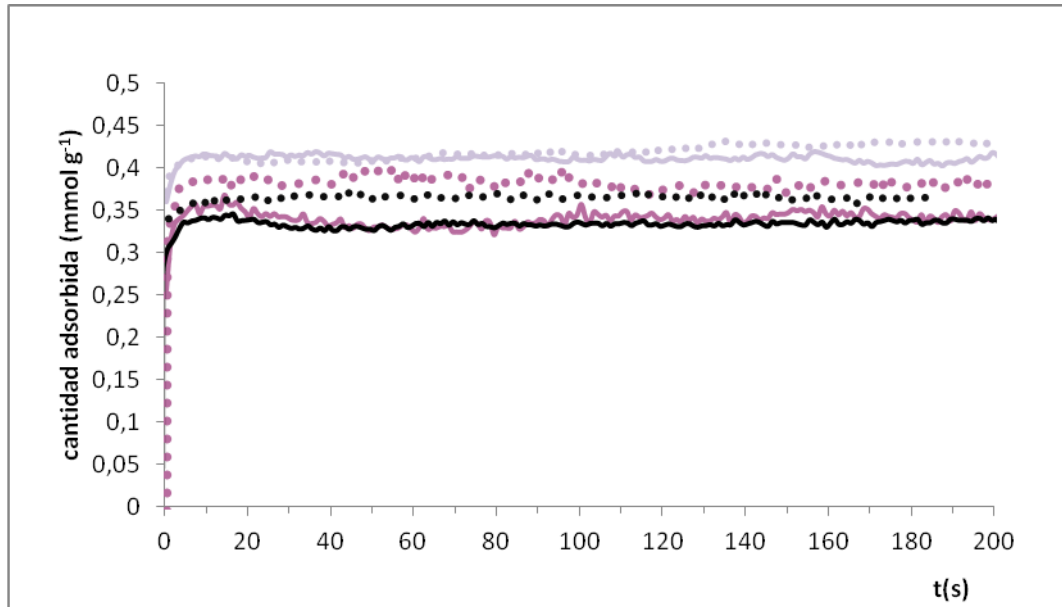


Figura 5.1. Curvas de contacto de N₂ (líneas punteadas) y de O₂ (líneas llenas) para los carbones activados.

CA0,5 (—), CA1 (—) y CA1,5 (—)

5.1.1 Velocidades de adsorción de O₂ y N₂ en granulados obtenidos según el Procedimiento 1

Las curvas de contacto de los gases O₂ y N₂ con los granulados obtenidos según el Procedimiento 1 (con activación posterior al curado) mostraron cierta separación a grados de saturación superiores al 50 % (Figuras 5.2 y 5.3), sin embargo, para grados de saturación inferiores fueron prácticamente coincidentes debido a la alta rapidez de adsorción. Los $n_{m\acute{a}x}$ de O₂ fueron muy similares a los de N₂ en todos los granulados. Los valores de $n_{m\acute{a}x}$ variaron entre 0,28 y 0,44 (Tabla 5.2) salvo para los granulados curados a 200 °C activados durante 2 horas para los que se encontró un valor de $n_{m\acute{a}x}$ bastante bajo, posiblemente debido a una mayor disminución de porosidad con el tiempo de activación.

Tabla 5.2. Cantidades máximas adsorbidas de N₂ y de O₂ en granulados obtenidos según el Procedimiento 1.

Muestra	$n_{\text{máx}} \text{N}_2$ (mmol g ⁻¹)	$n_{\text{máx}} \text{O}_2$ (mmol g ⁻¹)
GCPA ₂ _100_0,5	0,35	0,36
GCPA ₂ _150_0,5	0,28	0,31
GCPA ₂ _200_0,5	0,44	0,41
GCPA ₂ _100_2	0,29	0,32
GCPA ₂ _200_2	0,20	0,22

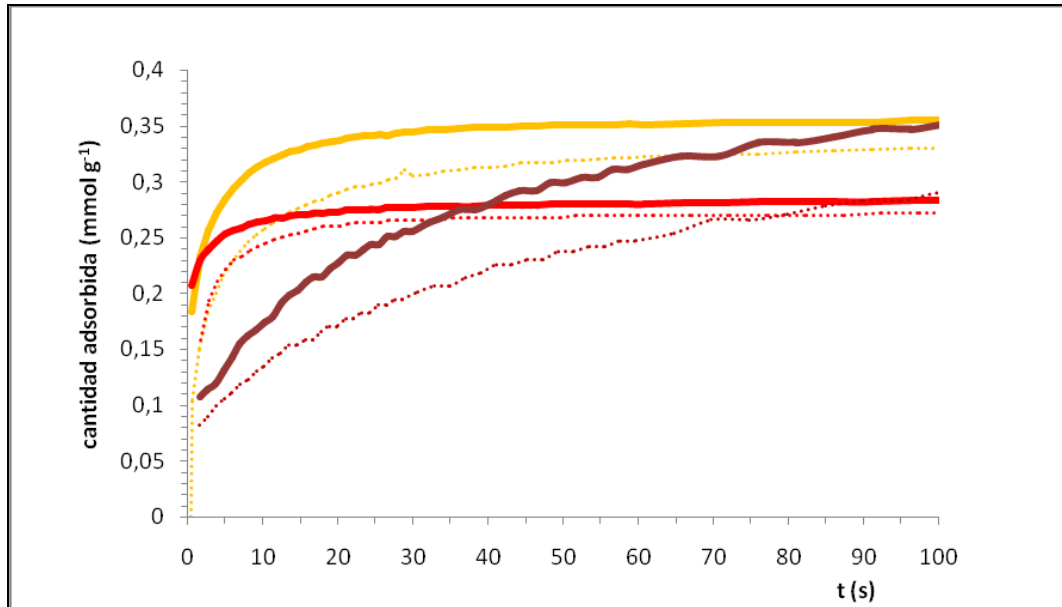


Figura 5.2. Curvas de contacto de O₂ (líneas llenas) y de N₂ (líneas punteadas) para granulados obtenidos según el Procedimiento 1, aglomerados con alquitrán A₂ y curados a diferentes temperaturas (temperaturas mayores representadas con mayor intensidad de color)

GCPA₂_100_0,5 (—), GCPA₂_150_0,5 (—), GCPA₂_200_0,5 (—)

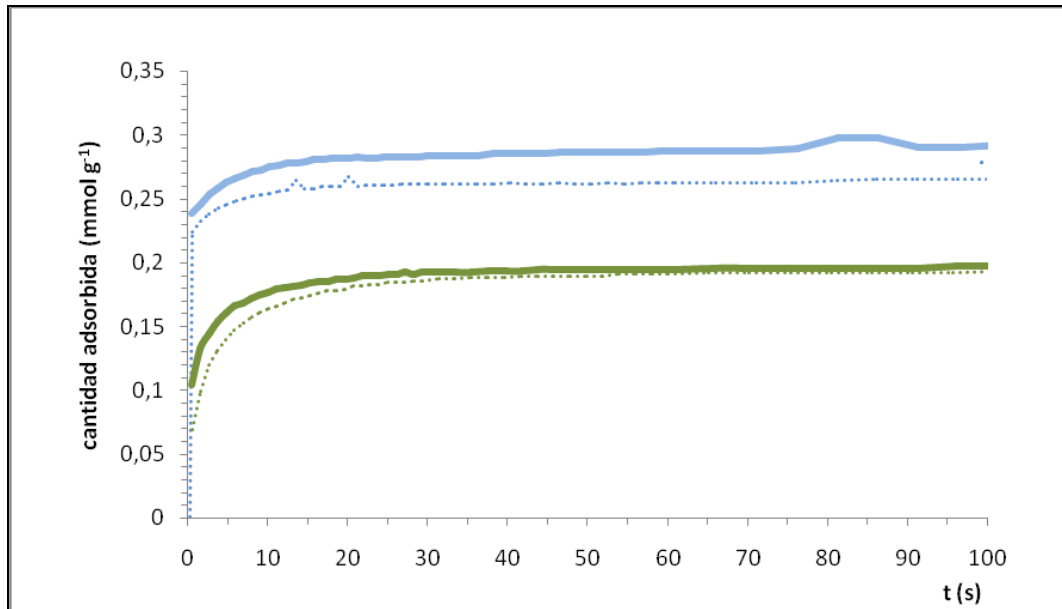


Figura 5.3. Curvas de contacto de O₂ (líneas llenas) y de N₂ (líneas punteadas) para granulados obtenidos por el Procedimiento 1.
GCPA₂_100_2 (—), GCPA₂_200_2 (—).

5.1.2 Velocidades de adsorción de O₂ y N₂ en granulados obtenidos según el Procedimiento 2

5.1.2.1 Efecto del tiempo de activación

En las Figuras 5.4, 5.5 y 5.6 se representa la rapidez de adsorción para granulados obtenidos según el Procedimiento 2 (activación de aserrín de pino en atmósfera de CO₂, a 800°C durante diferentes tiempos, seguida de aglomeración con alquitrán y TTP a distintas temperaturas). En la figura 5.4 se representan se representan tiempos de contacto de 10 minutos en la primera y a tiempos de contacto bajos (inferiores a 100 segundos) en las Figuras 5.5 y 5.6.

Al comparar los $n_{\text{máx}}$ de granulados obtenidos en diferentes condiciones (Tabla 5.3 y Figura 5.4) se puede observar que, para granulados con igual temperatura de TTP, las $n_{\text{máx}}$ fueron menores para los provenientes de CA de mayor tiempo de activación. Este comportamiento fue similar al observado en los carbones activados no granulados (Tabla 5.1), por tanto podría estar relacionado con la porosidad del precursor. Sin embargo, la disminución en $n_{\text{máx}}$ observada en estos granulados, es considerablemente mayor que la observada en los carbones activados, lo que hace pensar que el alquitrán se encontraría obstruyendo poros de tamaños adecuados para la adsorción de O₂ y N₂.

Para los carbones activados (no granulados), el $n_{\text{máx}}$ disminuyó muy poco con el tiempo de activación, en cambio, para los granulados obtenidos a partir de éstos el $n_{\text{máx}}$ disminuyó en mucho mayor proporción. Este efecto se explicaría porque los poros del carbón activado de partida son diferentes para distintos tiempos de activación. Si se parte de la suposición de que las bocas de poro de los carbones activados con mayor tiempo de activación son más amplias, (permitiendo un acceso más fácil al alquitrán durante la impregnación), el craqueo del alquitrán se daría en el interior de los poros produciendo la disminución de $n_{\text{máx}}$.

Las $n_{\text{máx}}$ de N₂ y O₂ fueron prácticamente coincidentes para un mismo granulado, esto significa que, de lograr separación entre estos gases, sería exclusivamente debida al factor cinético.

También se observó que a tiempos de contacto bajos (Figuras 5.4, 5.5 y 5.6) las velocidades de adsorción de nitrógeno más altas son las correspondientes a los tiempos de activación mayores (las velocidades de adsorción de oxígeno a tiempos de contacto bajos son, en la mayoría de los casos, muy altas para poder realizar comparaciones). La separación entre las curvas de O₂ y de N₂ a tiempos de contacto bajos resultó más notoria para los tiempos de activación menores. En particular, a las temperaturas de TTP de 400 y 550 °C para las cuales la separación a tiempos de activación de 1 h y 1,5 h es muy baja. La separación entre las curvas de contacto a tiempos de activación bajos puede explicarse por la alta relación de microporos encontrada en estas condiciones. Esto está de acuerdo con la recomendación de utilizar precursores de TMC con alta proporción de microporos (Freytas y Figueiredo, 2001).

Tabla 5.3. Cantidades máximas adsorbidas de N₂ y de O₂ en granulados obtenidos según el Procedimiento 2.

Muestra	$n_{\text{máx}} \text{N}_2$ (mmol g ⁻¹)	$n_{\text{máx}} \text{O}_2$ (mmol g ⁻¹)
GCA0,5A ₂ _250_2	0,19	0,20
GCA0,5A ₂ _300_2	0,25	0,25
GCA0,5A ₂ _400_2	0,25	0,27
GCA0,5A ₂ _550_2	0,35	0,35
GCA1A ₂ _250_2	0,09	0,11
GCA1A ₂ _400_2	0,16	0,17
GCA1A ₂ _550_2	0,23	0,24
GCA1,5A ₂ _250_2	0,06	0,07
GCA1,5A ₂ _550_2	0,20	0,21

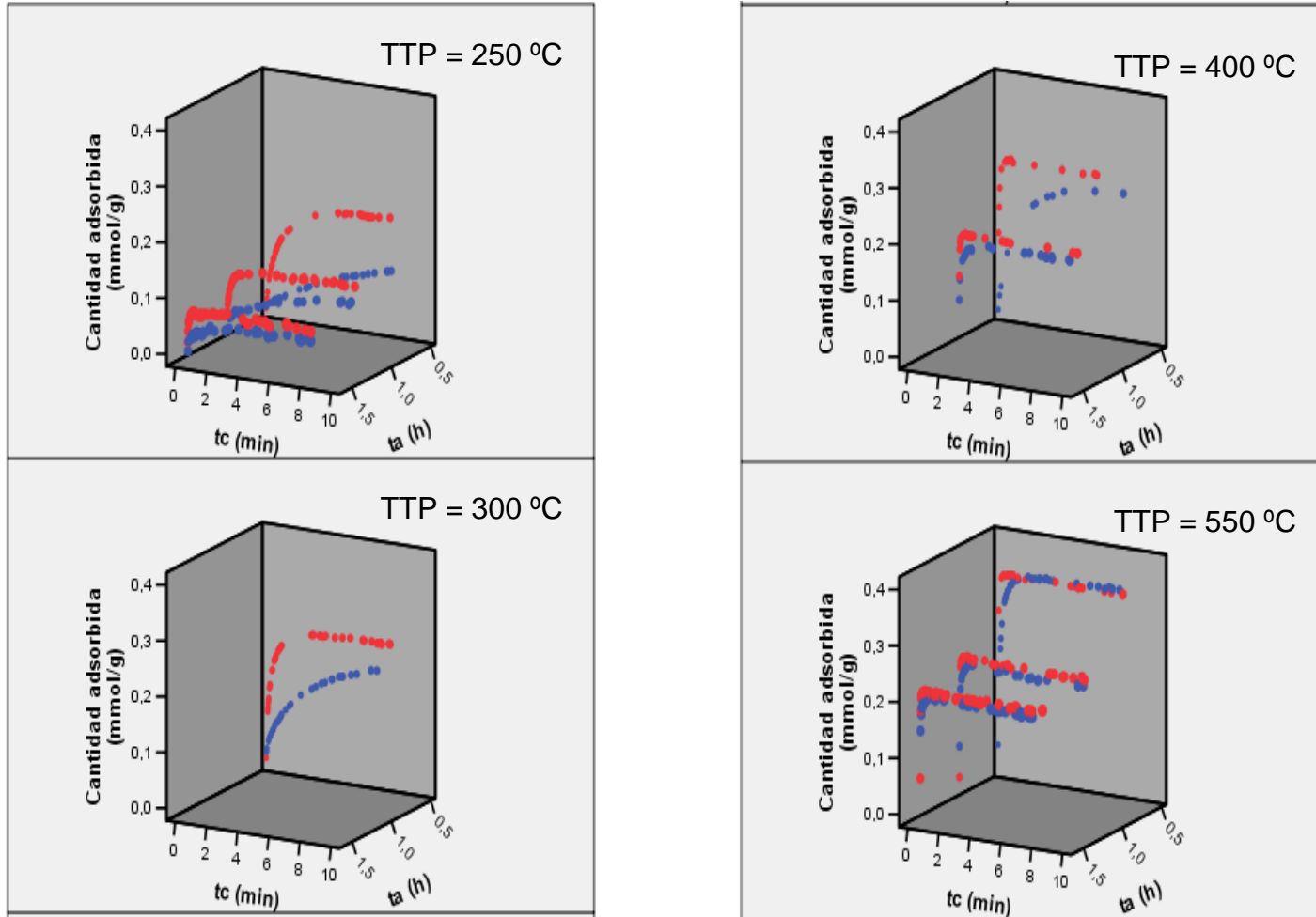


Figura 5.4. Gráficos de cantidad adsorbida en función del tiempo de contacto (t_c) para diferentes tiempos de activación (t_a) y temperaturas de tratamiento posgranulación TTP.

● N₂ ● O₂

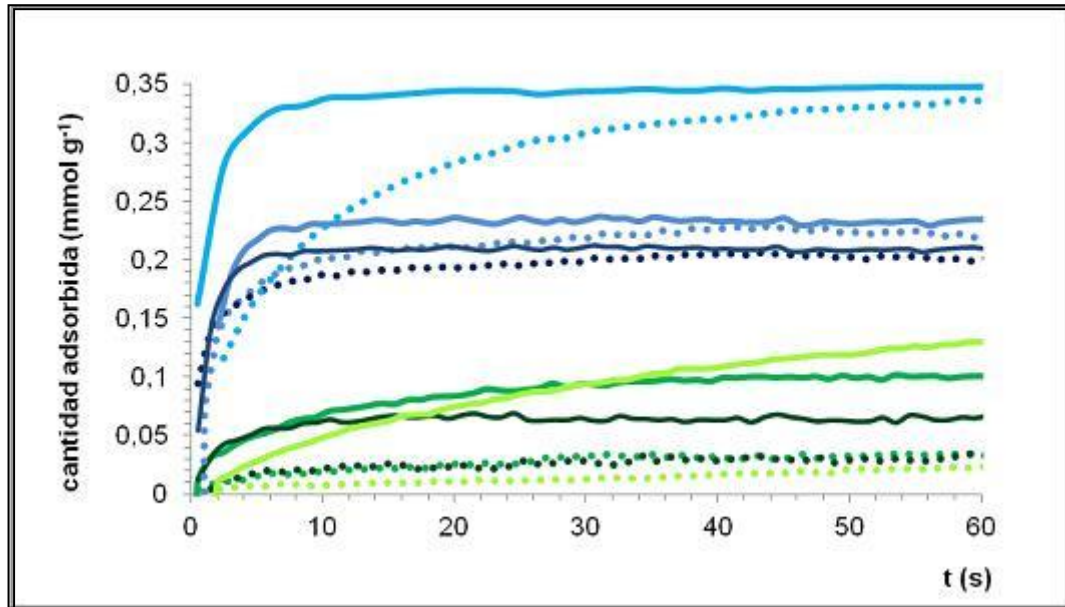


Figura 5.5. Curvas de contacto de O₂ (líneas llenas) y de N₂ (líneas punteadas) para granulos obtenidos a partir de carbones activados curados a 250 °C (en tonos de verde) y 550 °C (en tonos de azul). La intensidad del color aumenta para tiempos de activación crecientes.

GCA0,5A₂_250_2 (—), GCA1A₂_250_2 (—), GCA1,5A₂_250_2 (—),
 GCA0,5A₂_550_2 (—), GCA1A₂_550_2 (—) y GCA1,5A₂_550_2 (—).

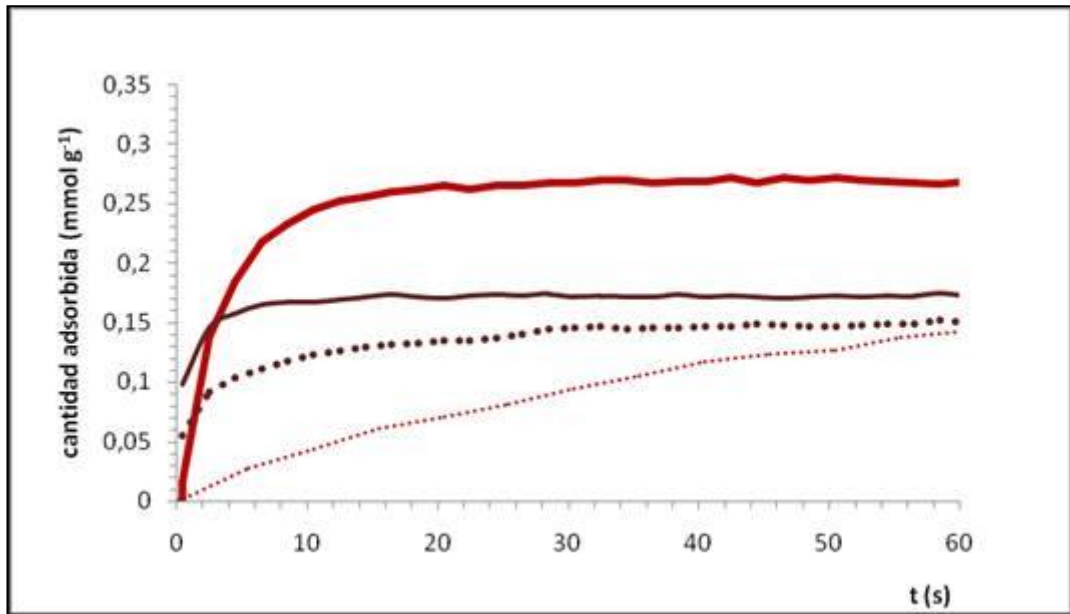


Figura 5.6. Curvas de contacto de O₂ (líneas llenas) y de N₂ (líneas punteadas) para granulados obtenidos a partir de carbones activados curados a 400 °C.

GCA0,5A₂_400_2 (—), GCA1A₂_400_2 (—)

5.1.2.2 Efecto de la temperatura de TTP

En las Figuras 5.4 a 5.6 se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de TTP aumenta la cantidad máxima adsorbida y, en los casos en que pudo apreciarse, aumenta también la velocidad inicial de adsorción. El efecto de la temperatura de TTP para carbones activados durante 0,5 h se puede apreciar mejor en la Figura 5.7, en la que se muestran las curvas para estos carbones para observar mejor la tendencia.

Para las curvas de contacto de granulados obtenidos con tiempos de activación de 1 hora (Figuras 5.4), la separación entre las curvas fue menos pronunciada que para 0,5 horas, notoriamente en el caso de las temperaturas de TTP de 400 y 550 °C.

El incremento en $n_{\text{máx}}$ observado para granulados con igual tiempo de activación puede deberse a la eliminación del alquitrán (por mayor volatilización a medida que aumenta la temperatura) que se encontraba obstruyendo o limitando el acceso a algunos poros. La desobstrucción de los poros de tamaño adecuado para la adsorción de O_2 y N_2 con el aumento de la temperatura de TTP explicaría también la reducción de la diferencia entre las velocidades de adsorción de estas moléculas.

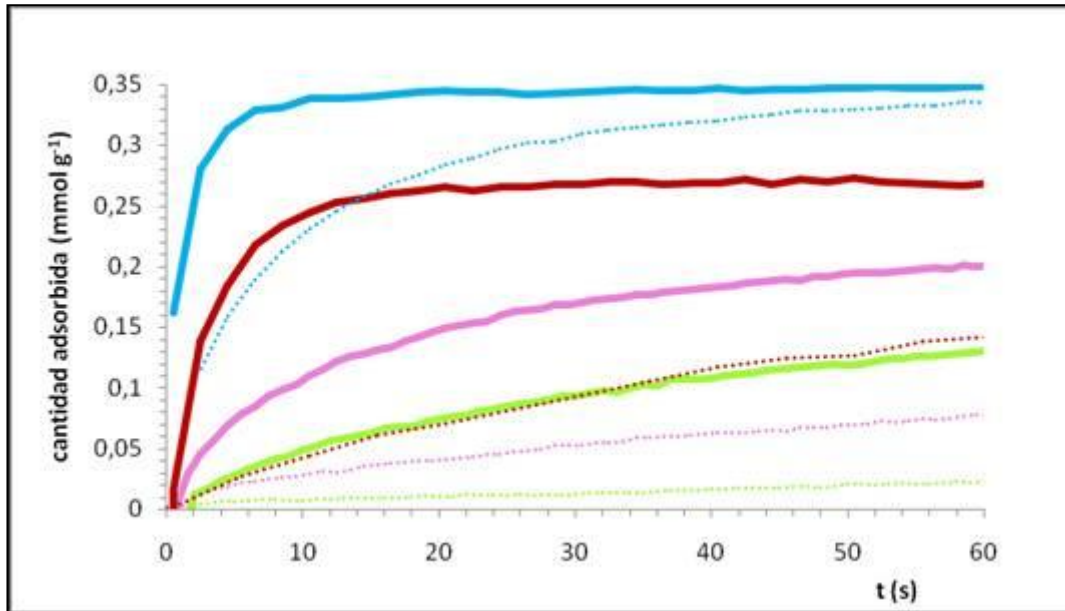


Figura 5.7. Curvas de contacto de O₂ (líneas llenas) y de N₂ (líneas punteadas) para granulados obtenidos a partir de carbones activados durante 0,5 horas.

GCA0,5A₂_250_2 (—), GCA0,5A₂_300_2 (—), GCA0,5A₂_400_2 (—) y GCA0,5A₂_550_2 (—).

5.1.2.3 Efecto del tiempo de TTP

En la figura 5.8 se puede apreciar que el tiempo de TTP no tuvo un efecto considerable sobre las cinéticas de adsorción de O_2 y N_2 . Las curvas de O_2 fueron casi coincidentes para todos los tiempos, mientras que las curvas de N_2 resultaron un poco distintas y variaron en forma irregular, acercándose a las curvas de O_2 para tiempos de 1 hora y alejándose para tiempos de 2 horas

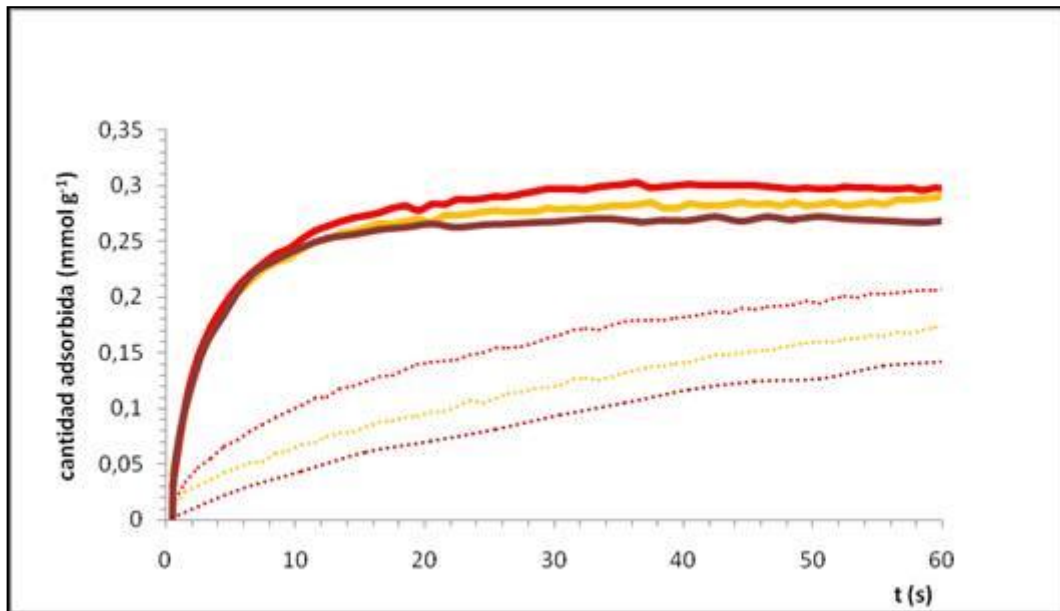


Figura 5.8. Curvas de contacto de O₂ (líneas llenas) y de N₂ (líneas punteadas) para granulados obtenidos a partir de carbones activados durante 0,5 horas tratados a 400 °C durante tiempos distintos.

GCA0,5A₂_400_0 (—), GCA0,5A₂_400_1 (—) y GCA0,5A₂_400_2 (—)

5.1.3 Selectividad en las separaciones

En las curvas de contacto se observa poca separación entre la adsorción de O₂ y de N₂ para los granulados provenientes de tiempos de activación altos (1 h y 1,5 h) y para los tratados a temperaturas de 550 °C, por lo que no se realizaron estudios adicionales con éstos.

En las curvas correspondientes a tiempos de activación bajos se observa una separación mayor entre la adsorción de O₂ y de N₂. Este comportamiento se explica, a temperaturas de curado de 250 °C, por la baja rapidez de adsorción de N₂ y, a 300 y 400 °C, por un incremento de la rapidez de adsorción con la temperatura de curado más notorio para O₂ que para N₂.

Para los casos en que se observó separación entre las curvas de contacto se calcularon las selectividades S_N (dado que los valores de S_N varían con el tiempo, se muestran en forma gráfica en la Figura 5.9). También se calcularon los parámetros de difusividad D_{O₂}/R² y D_{N₂}/R² mediante el método de Barrer (Figuras 5.10, 5.11 y 5.12) y, a partir de éstos, la selectividad cinética S_D, con valores válidos para grados de saturación entre 0 y 40% (Tabla 5.4).

Las selectividades S_N mostraron valores máximos a tiempos bajos cercanos al tiempo en que el oxígeno alcanzó su máxima cantidad adsorbida. Para granulados a temperaturas de TTP de 250 y 300 °C se observan tramos de selectividad S_N prácticamente constante, mientras que para 400 °C la selectividad disminuyó abruptamente. Este diferente comportamiento se explica porque, en granulados tratados a 400 °C el oxígeno alcanzó su cantidad adsorbida máxima más rápidamente que en los tratados a 250 °C. La disminución de S_N a tiempos de contacto bajos ha sido reportado previamente (Vyas et al., 1994).

Para los granulados obtenidos a partir de carbones activados durante 0,5 horas, tratados a 250 y 300°C, se obtuvieron valores similares de selectividad S_D (14 y 16, Tabla 5.4), aunque la curva correspondiente a GCA0,5A₂_250_2 presentó un tiempo de inducción a tiempos entre 0 y 40 segundos en el que la S_D llegó a un valor de 83. Este tiempo de inducción ha sido observado en otras oportunidades y en muchos casos es

la razón por la que se informan selectividades infinitas (Valente-Nabais et al., 2006; Tan y Ani, 2004; Freitas y Figueiredo, 2001). Se ha explicado cómo debido a restricciones al pasaje a través de las bocas de poro en los poros más estrechos y por efecto de gases adsorbidos durante la determinación del volumen muerto en las bocas de poro luego del desgaseo (Tan y Ani, 2004). Otro valor alto de selectividad obtenido fue de 39 y correspondió a granulados procedentes de carbones activados durante 0,5 horas tratados a 400°C durante dos horas. Estos granulados, sin llegar a alcanzar selectividades reportadas como infinitas, presentan selectividades mayores o similares a las de muchos TMC comerciales y reportados en bibliografía como Takeda 3A, Takeda 4A y Bergbau Forschung (Onyesták, Ötvös y Papp, 2008; Lizzio y Rostam-Abadi, 1993).

Los parámetros de difusividad de cada gas (y por tanto la selectividad S_D) presentaron poca variación con el tiempo de curado, con cierto incremento en la difusividad del N_2 a un tiempo de TTP de 1 hora.

Para los otros tiempos de activación, los gráficos (Figuras 5.4 a 5.6) presentaron en todos los casos pendientes muy altas y cercanas para ambos gases, salvo para los granulados curados a 250 °C. De todos modos, para estos últimos se obtuvo selectividades (S_D) inferiores a 15 (Figura 5.12)

Las selectividades cinéticas son mayores a las selectividades obtenidas como relación de cantidades adsorbidas, fenómeno observado previamente (Carrot, Cansado y Ribeiro Carrot, 2006). Si bien las S_N para granulados provenientes de carbón activado 0,5 h tratados a 400°C desciende a tiempos de contacto relativamente bajos, no debe considerarse esta muestra como inadecuada para la separación O_2/N_2 , ya que se ha observado que el efecto tamiz se ve incrementado debido a adsorción de O_2 . La adsorción de este gas es más fuerte que la adsorción del N_2 , por tanto, una vez que se adsorbe difícilmente será desplazado por un gas de energía de adsorción menor. Si la adsorción de O_2 se da en las bocas de poro, el pasaje de otro gas a través de éstas se verá más limitado (Lagrosse, Magalhaes y Mendes, 2008).

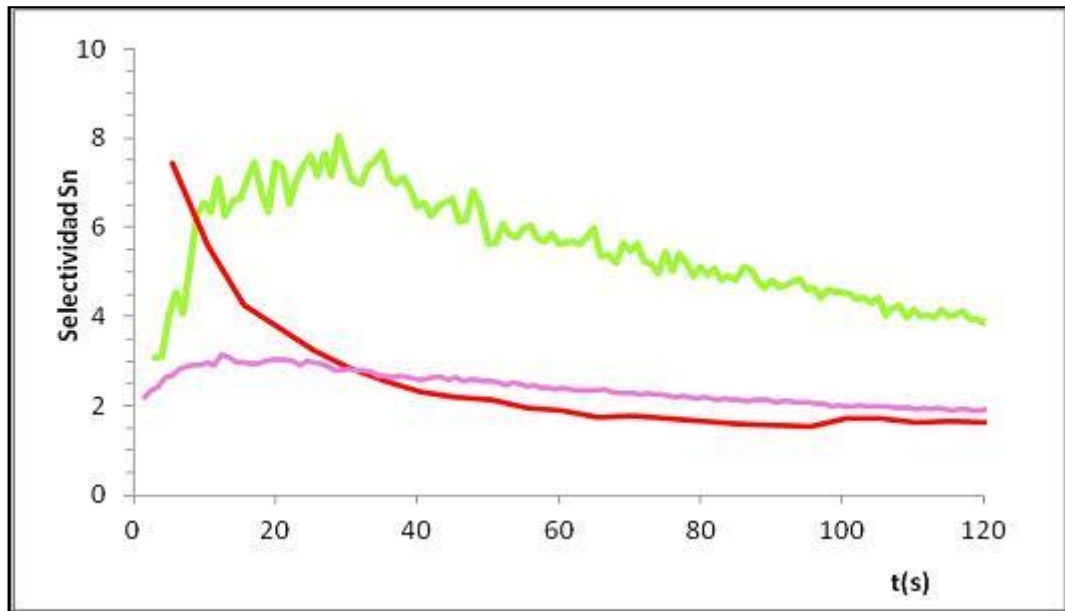


Figura 5.9. Selectividad S_N en función del tiempo para los distintos granulados obtenidos a partir de carbón activado durante 0,5 h.

GCA0,5A₂_250_2 (—), GCA0,5A₂_300_2 (—), GCA0,5A₂_400_2 (—)

Tabla 5.4. Selectividades O_2/ N_2 ($S_D O_2/ N_2$) obtenidas a partir de la relación de parámetros de difusividad de Barrer ($D/r^2, O_2$ y $D/r^2, N_2$).

Muestra	$D/r^2, O_2$	$D/r^2, N_2$	$S_D O_2/N_2$
GCA0,5A ₂ _250_2*	8,7E-04	6,4E-05	14
GCA0,5A ₂ _250_2*	8,7E-04	1,1E-05	83
GCA0,5A ₂ _300_2	2,6E-03	1,7E-04	16
GCA0,5A ₂ _400_0	1,4E-02	5,6E-04	25
GCA0,5A ₂ _400_1	1,4E-02	1,1E-03	13
GCA0,5A ₂ _400_2	2,2E-02	5,6E-04	39
GCA0,5A ₂ _550_2	2,5E-02	4,6E-03	6
GCA1A ₂ _250_2	4,2E-03	3,1E-04	13

*Se presenta dos valores, el primero asociado a la mayor pendiente y el segundo asociado a la pendiente durante el tiempo de inducción.

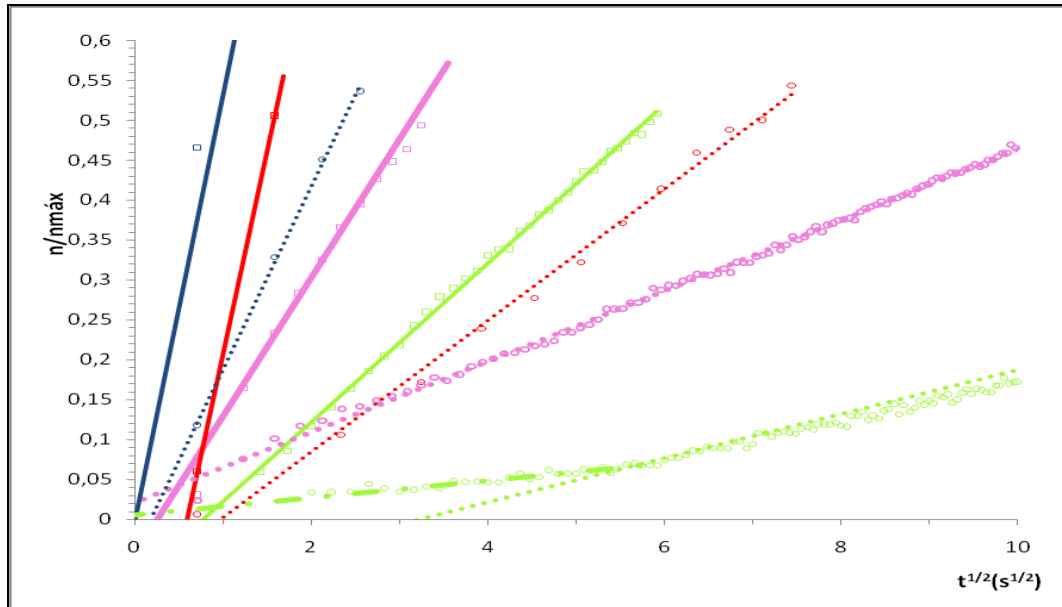


Figura 5.10. Gráficas de Barrer para la determinación de los parámetros de difusividad de O_2 y de N_2 para granulados obtenidos a partir de carbones activados durante 0,5 horas. Para el N_2 los puntos experimentales se presentan como círculos y las líneas de tendencia se muestran punteadas, para el O_2 los puntos se muestran como cuadrados y las líneas se muestran llenas.

GCA0,5A₂_250_2 (—), GCA0,5A₂_300_2 (—), GCA0,5A₂_400_2 (—) y GCA0,5A₂_550_2 (—).

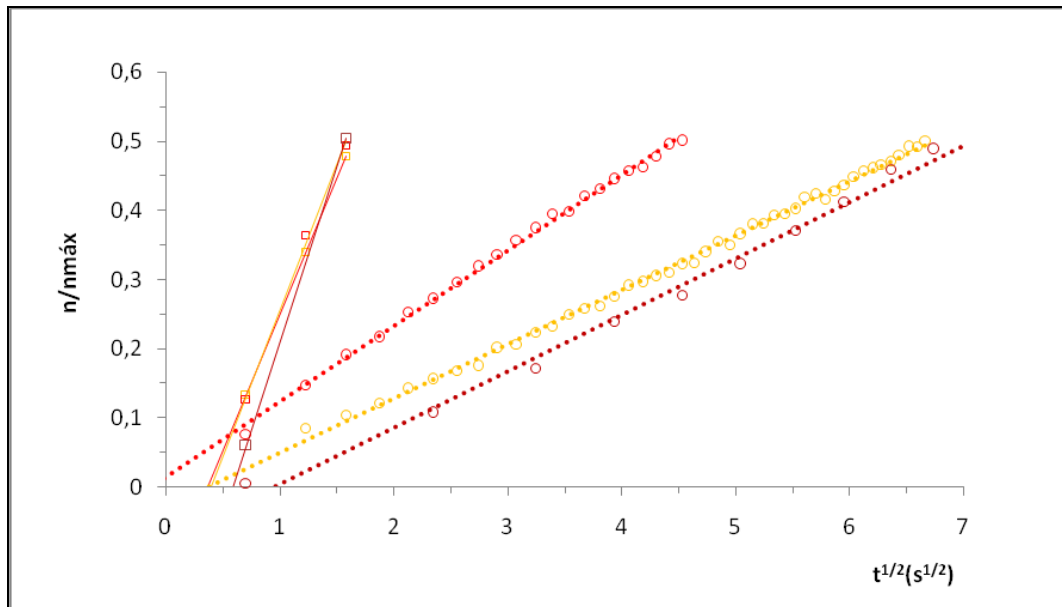


Figura 5.11. Gráficas de Barrer para la determinación de los parámetros de difusividad de O₂ y de N₂ para granulados obtenidos a partir de carbones activados durante 0,5 horas y tratados a 400°C durante tiempos de TTP distintos.

GCA0,5A₂_400_0 (—), GCA0,5A₂_400_1 (—) y GCA0,5A₂_400_2 (—)

Para el N₂ los puntos experimentales se presentan como círculos y las líneas de tendencia se muestran punteadas, para el O₂ los puntos se muestran como cuadrados y las líneas se muestran llenas.

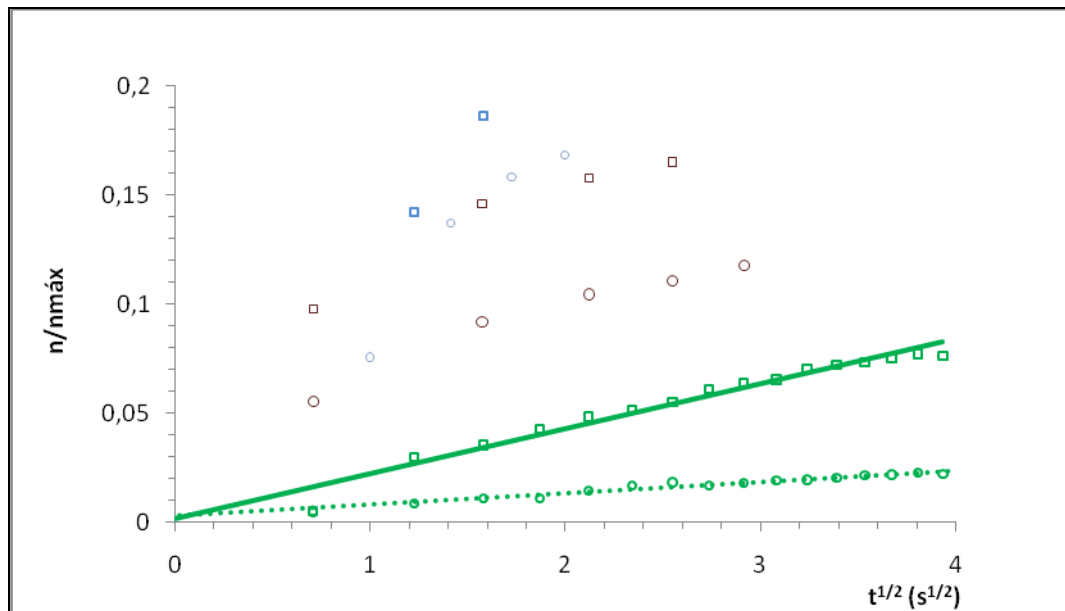


Figura 5.12. Gráfica de Barrer para la determinación de los parámetros de difusividad de O_2 y de N_2 para granulados obtenidos a partir de carbones activados durante una hora a temperaturas de TTP diferentes. Solo se representaron las líneas de tendencia para los puntos correspondientes a GCA1A₂_250_2 porque en los otros casos no había puntos alineados en el intervalo de porcentajes de saturación entre 0 y 0,5.
 GCA1A₂_250_2 (o/□), GCA1A₂_400_2 (o/□) y GCA1A₂_550_2 (o/□)

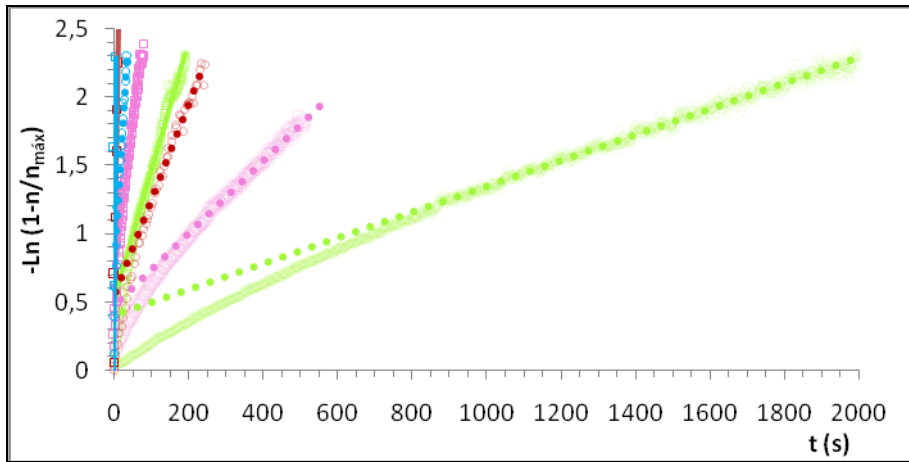
5.1.4 Mecanismos de adsorción.

La observación de las curvas de contacto y la determinación de la selectividad S_N resultan métodos adecuados para una evaluación primaria de TMC en la separación de gases. Sin embargo, no brindan mucha información sobre la forma en cómo se ve restringida (o no) la difusión de los gases en los poros de tamices.

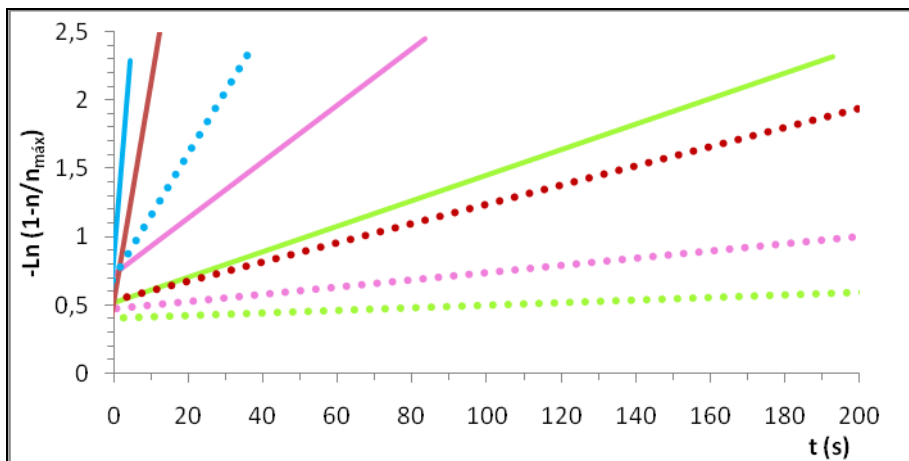
En las Figuras 5.13 y 5.14 se puede observar que para tiempos altos (que corresponden a grados de saturación entre 60 y 85 % o superiores) todas las curvas presentaron un tramo lineal, cuya prolongación corta al eje y en valores cercanos a 0,5 (ver 1.4.1). Este resultado indica que la difusión en los microporos fue el mecanismo de transporte dominante en todos los casos (Rutherford y Coons, 2005), y fue seguido tanto por el O_2 como por el N_2 en los TMC obtenidos en esta Tesis (solamente se consideraron los granulados obtenidos a partir de carbones activados durante 0,5 horas, aglomerados y curados a 250, 300 y 400 °C).

Cabe destacar que para los casos de valores bajos de los parámetros de difusividad (adsorción de N_2 en GCA0,5A₂_250_2 y GCA0,5A₂_300_2, Tabla 5.4), se encontraron valores de corte inferiores a 0,5. Esto podría estar relacionado con cierto efecto de resistencia a nivel de boca de poro, resultado de un comportamiento dual ya observado por otros autores (Reyd y Thomas, 1999). Por otra parte, en los casos de parámetros de difusividad altos, los valores de corte del eje y fueron mayores a 0,5, aunque este efecto puede explicarse por la incertidumbre asociada a la extrapolación, a la determinación del tiempo inicial, a la medida de la presión final y a la escasa cantidad de valores que se puede tomar antes de alcanzarse el equilibrio.

Estas observaciones permitirían concluir que la modificación de los carbones activados por la volatilización y deposición del alquitrán (o de su polimerización en los poros), no se estaría dando solamente a nivel de las bocas de poro, sino, a nivel de todo el volumen de microporos de la muestra. En el caso de la adsorción de nitrógeno, los valores más bajos de la ordenada, observados para granulados provenientes de carbón activado 0,5 horas y curados a 250 y 300 °C, indican que pudo haber cierto grado de resistencia al transporte en las bocas de poro.

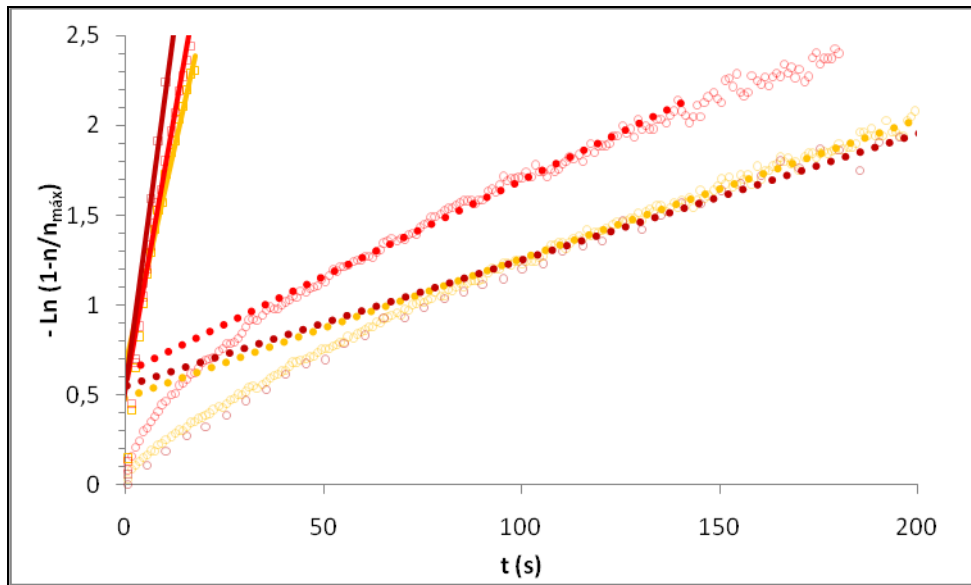


(a)

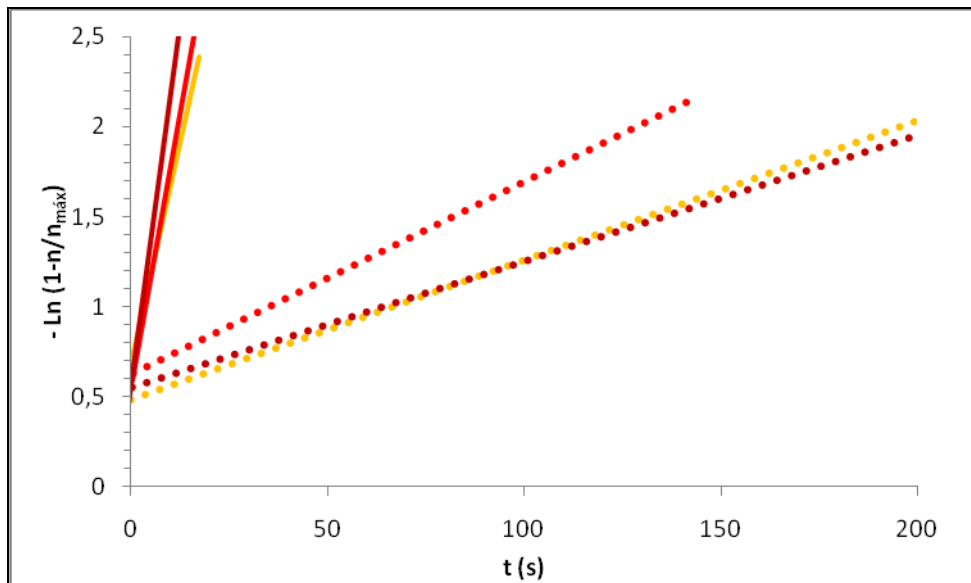


(b)

Figura 5.13. (a) Modelos cinéticos aplicados a la adsorción de O_2 y de N_2 para granulados obtenidos a partir de carbones activados durante 0,5 horas y curados a temperaturas diferentes. Para el N_2 los puntos experimentales se presentan como círculos y las líneas de tendencia se muestran punteadas, para el O_2 los puntos se muestran como cuadrados y las líneas se muestran llenas. (b) Misma gráfica que (a) pero ampliada y con los puntos experimentales borrados para facilitar la observación
 GCA0,5A₂_250_2 (—), GCA0,5A₂_300_2 (—), GCA0,5A₂_400_2 (—) y GCA0,5A₂_550_2 (—).



(a)



(b)

Figura 5.14. Modelos cinéticos aplicados a la adsorción de O₂ y de N₂ para granulados obtenidos a partir de carbones activados tratados durante 0,5 horas. Para el N₂ los puntos experimentales se presentan como círculos y las líneas de tendencia se muestran punteadas, para el O₂ los puntos se muestran como cuadrados y las líneas se muestran llenas.

GCA0,5A₂_400_0 (—), GCA0,5A₂_400_1 (---) y GCA0,5A₂_400_2 (—)

5.2 Velocidades de adsorción de CO₂ y CH₄ en carbones activados

A diferencia de lo que ocurrió con el O₂ y el N₂, las curvas de contacto de CO₂ y CH₄ con los carbones activados empleados en esta Tesis fueron diferentes para estos gases (Figura 5.15). Para ambos se alcanzó el equilibrio rápidamente pero, el CO₂ presentó una cantidad adsorbida en el equilibrio ($n_{m\acute{a}x}$) considerablemente mayor que el CH₄. Dos razones que se han utilizado para explicar este comportamiento son: la diferencia de tamaño y forma de los gases y, la diferencia entre las temperaturas críticas de los gases con la temperatura de trabajo. El CO₂ es considerablemente más pequeño que el CH₄, pero además su temperatura crítica es de 31 °C, superior a la temperatura a la que se realiza la adsorción, por lo que puede darse la formación de líquido durante la adsorción de este gas, mientras que el CH₄, gaseoso a la temperatura y presión del ensayo cinético, se adsorbe en capas (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

En la tabla 5.5 se puede observar que el $n_{m\acute{a}x}$ del CO₂ aumentó cuando el tiempo de activación del carbón empleado para hacer los granulados se incrementa de 0,5 a 1 h, lo que puede explicarse por el aumento del volumen de los poros en que se da la condensación capilar, disminuyendo para tiempos de activación mayores. Para el CH₄ se observó el comportamiento diferente al del CO₂: al aumentar el tiempo de activación de 0,5 a 1 h el $n_{m\acute{a}x}$ del CH₄ disminuye, y al incrementar el tiempo de activación de 1 a 1,5h, aumenta. Este comportamiento ha sido observado por otros autores (Lizzio y Rostam-Abadi, 1993) y esta observación se explica porque la densidad con que se adsorbe el CH₄ en los microporos varía con el tamaño de poro (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006).

Tabla 5.5. Cantidades máximas adsorbidas de CH₄ y de CO₂ en carbones activados sin tratamiento posterior.

Muestra	$n_{\text{máx}} \text{CO}_2$ (mmolg ⁻¹)	$n_{\text{máx}} \text{CH}_4$ (mmolg ⁻¹)	$n_{\text{máx}} \text{CO}_2/n_{\text{máx}} \text{CH}_4$
CA 0,5	1,8	1,2	1,5
CA1	2,4	0,4	6,0
CA 1,5	2,2	1,1	2,0

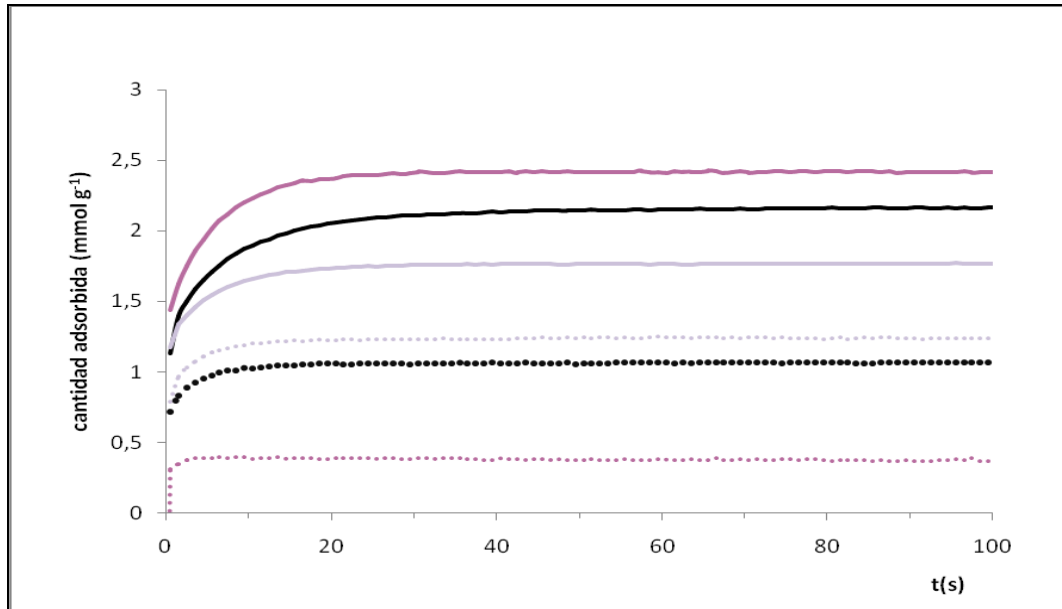


Figura 5.15. Curvas de contacto de CH₄ (líneas punteadas) y de CO₂ (líneas llenas) para los carbones activados.

CA0,5 (—), CA1 (—) y CA1,5 (—)

5.2.1.1 Velocidades de adsorción de CO₂ y CH₄ en granulados obtenidos según el Procedimiento 1

Para todos los granulados obtenidos según el procedimiento 1, como era esperable, el CO₂ presentó en todos los casos $n_{\text{máx}}$ mayores que el CH₄ (Tabla 5.6). Tanto para los granulados procedentes de carbones activados durante 0,5 h como para los activados durante 2 horas se observó un incremento en $n_{\text{máx}}$ con la temperatura de curado, sin embargo, el incremento correspondiente al CO₂ fue menor entre 100 y 150 °C que entre 150 y 200 °C, mientras que el incremento correspondiente a CH₄ fue mayor entre 150 y 200 °C que entre 100 y 150 °C. Debido a esta diferencia en la variación de $n_{\text{máx}}$ de una y otra especie, la relación entre las cantidades máximas adsorbidas disminuyó entre 100 y 150 °C y aumentó entre 150 y 200 °C.

Para ambos gases se observó disminución de n_{max} con el incremento del tiempo de activación.

Las diferencias entre las cantidades máximas adsorbidas están relacionadas con cierto efecto de tamiz molecular, pero los valores de las relaciones entre n_{maxCO_2} y n_{maxCH_4} no fueron muy diferentes de los logrados con carbón activado no tratado, inclusive con el carbón activado 1h no tratado se logró relaciones de $n_{\text{máx}}$ superiores que con los granulados para los que se efectuó el estudio.

En cuanto a la velocidad de adsorción, las pendientes iniciales de las curvas de contacto CO₂ fueron muy parecidas a las de CH₄ para un mismo granulado (Figuras 5.16 y 5.17). Debido a la alta rapidez de adsorción de ambos gases no fue posible presentar los gráficos de Barrer. Debido a que los estudios realizados en las condiciones más extremas de preparación de granulados según el Procedimiento 1 no condujeron a los resultados esperables para TMC, no se continuó el estudio con este procedimiento.

Tabla 5.6. Cantidades máximas adsorbidas de CO₂ y de CH₄ en granulados obtenidos según el procedimiento 1.

Muestra	$n_{\text{máx}} \text{CO}_2$ (mmolg ⁻¹)	$n_{\text{máx}} \text{CH}_4$ (mmolg ⁻¹)	$n_{\text{máx}} \text{CO}_2/n_{\text{máx}} \text{CH}_4$
GCPA ₂ _100_0,5	1,14	0,45	2,5
GCPA ₂ _150_0,5	1,26	0,78	1,6
GCPA ₂ _200_0,5	1,71	0,92	1,9
GCPA ₂ _100_2	0,73	0,29	2,5
GCPA ₂ _200_2	1,31	0,58	2,3

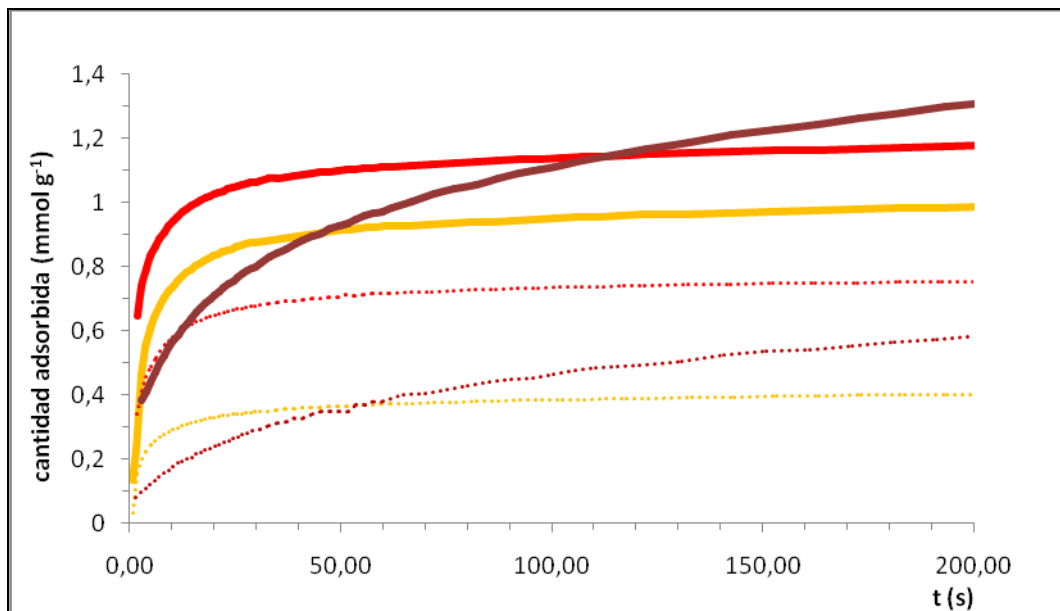


Figura 5.16. Curvas de contacto de CO₂ (líneas llenas) y de CH₄ (líneas punteadas) para granulados obtenidos según el Procedimiento 1.

GCPA₂_100_0,5 (—), GCPA₂_150_0,5 (—), GCPA₂_200_0,5 (—)

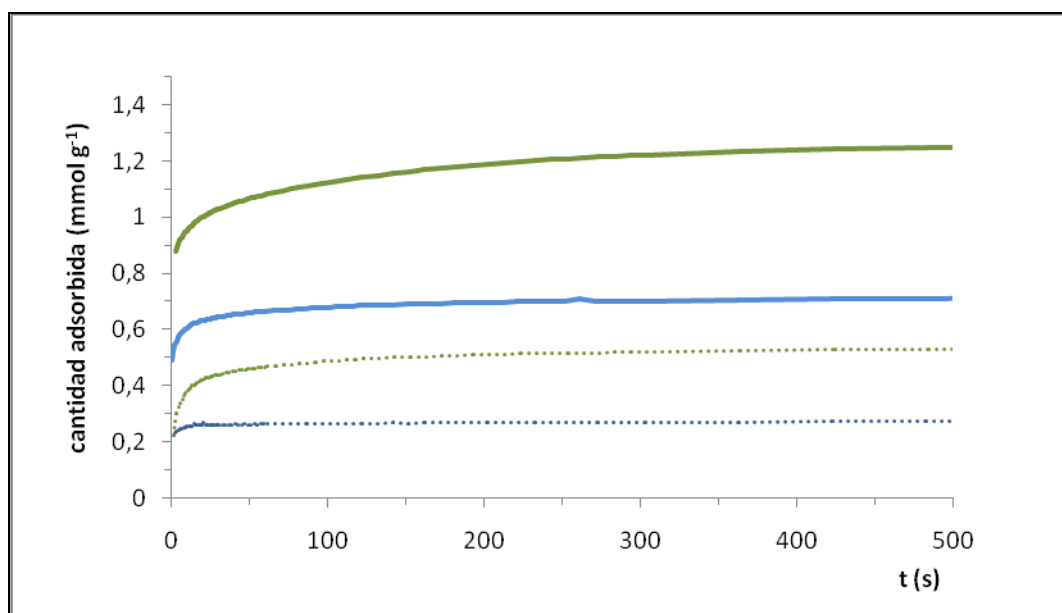


Figura 5.17. Curvas de contacto de CO₂ (líneas llenas) y de CH₄ (líneas punteadas) para granulados obtenidos según el Procedimiento 1.

GCPA₂_100_2 (—), GCPA₂_200_2 (—)

5.2.2 Velocidades de adsorción de CO₂ y CH₄ en granulados obtenidos según el Procedimiento 2

5.2.2.1 Efecto del tiempo de activación

En las Figuras 5.18 a 5.20 se representa la rapidez de adsorción de CO₂ y CH₄ para granulados obtenidos según el Procedimiento 2.

Para todas las temperaturas de TTP se pudo observar que, con el aumento del tiempo de activación disminuyó la $n_{\text{máx}}$ CO₂ (Figura 5.18). Para el CH₄ se observó el mismo comportamiento, salvo a temperaturas de curado de 400 °C en que la relación se invierte al igual que en el carbón activado. El mismo comportamiento se observó para el par oxígeno/nitrógeno

Todos los granulados preparados mostraron características de TMC (separación entre las curvas de contacto CO₂ y de CH₄) (Figuras 5.19 y 5.20). A diferencia del caso O₂/N₂, las $n_{\text{máx}}$ para CO₂/CH₄ fueron diferentes (Tabla 5.7), encontrándose las mayores relaciones entre estos valores a tiempos de activación de 0,5 y temperaturas de activación de 250 y 400°C. En cuanto a la cinética, se pudo apreciar que a tiempos de contacto bajos las velocidades de adsorción de CH₄ fueron más bajas que las de CO₂, por tanto, a tiempos de contacto bajos es esperable encontrar valores de selectividad (SN) superiores a las relaciones entre $n_{\text{máx}}\text{CO}_2/n_{\text{máx}}\text{CH}_4$.

Tabla 5.7. Cantidades máximas adsorbidas de CO₂ y de CH₄ en granulados obtenidos según el procedimiento 2.

Muestra	$n_{\text{máx}}$ (mmolg ⁻¹)	CO ₂	$n_{\text{máx}}$ CH ₄ (mmolg ⁻¹)	$n_{\text{máx}}\text{CO}_2/n_{\text{máx}}\text{CH}_4$
GCA0,5A ₂ _250_2	1,20		0,21	5,7
GCA0,5A ₂ _300_2	1,33		0,52	2,6
GCA0,5A ₂ _400_2	1,80		0,33	5,5
GCA0,5A ₂ _550_2	1,70		0,90	1,9
GCA1A ₂ _250_2	0,70		0,25	2,8
GCA1A ₂ _400_2	1,20		0,50	2,4
GCA1A ₂ _550_2	1,40		0,7	2,0
GCA1,5A ₂ _250_2	0,61		0,21	2,9
GCA1,5A ₂ _550_2	1,22		0,62	2,0

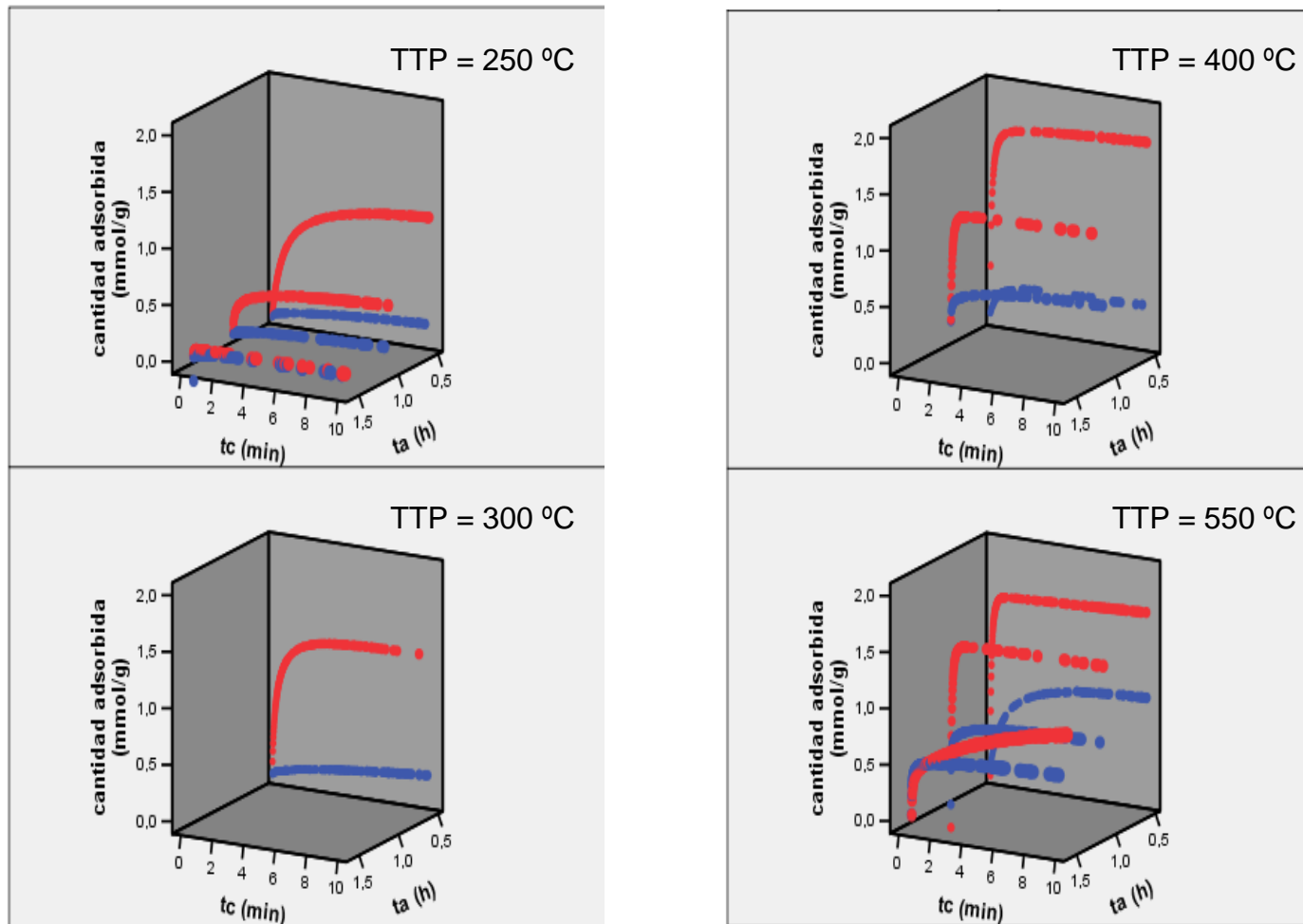


Figura 5.18. Gráficos de cantidad adsorbida en función del tiempo de contacto (t_a) para diferentes tiempos de activación (t_c) y temperaturas de tratamiento posgranulación (TTP).

● CH₄, ● CO₂

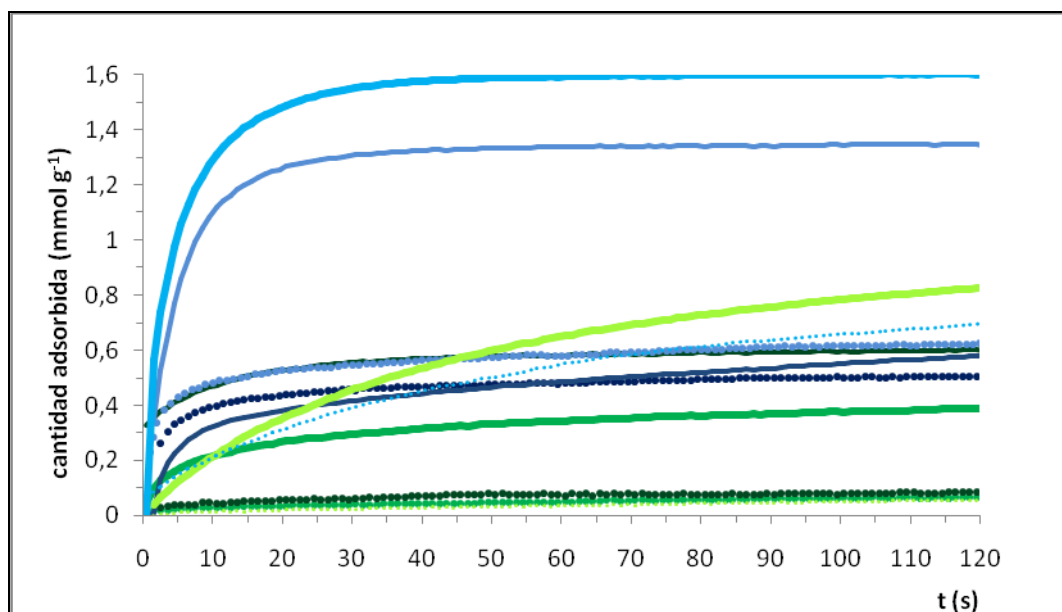


Figura 5.19. Curvas de contacto de CO_2 (líneas llenas) y de CH_4 (líneas punteadas) para granulados obtenidos a partir de carbones activados curados a $250\text{ }^\circ\text{C}$ (en tonos de verde) y $550\text{ }^\circ\text{C}$ (en tonos de azul). La intensidad del color aumenta para tiempos de activación crecientes.

GCA0,5A₂_250_2 (—), GCA1A₂_250_2 (—), GCA1,5A₂_250_2 (—),
 GCA0,5A₂_550_2 (—), GCA1A₂_550_2 (—) y GCA1,5A₂_550_2 (—).

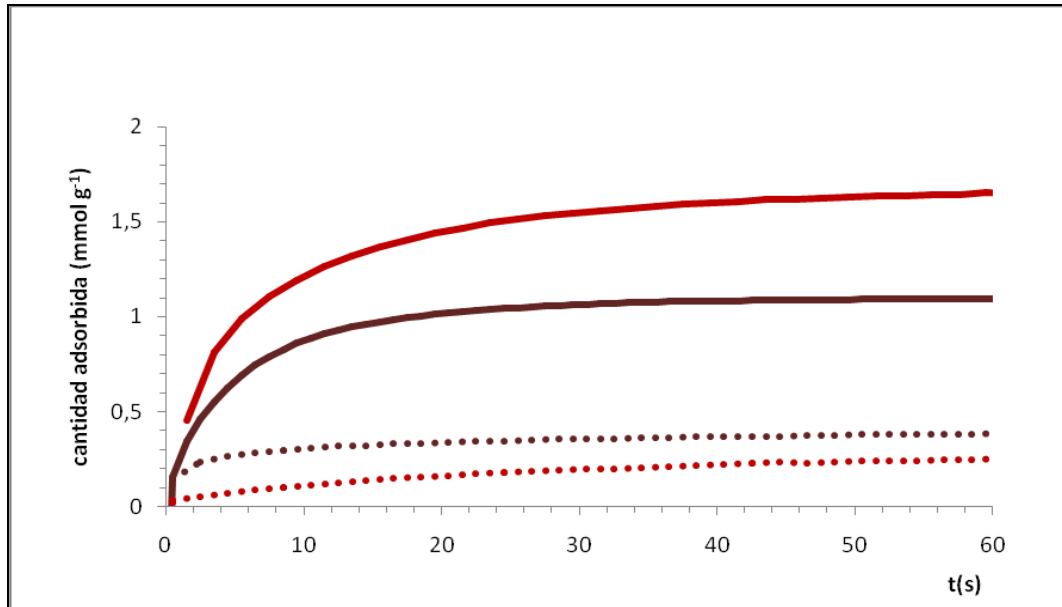


Figura 5.20. Curvas de contacto de CO₂ (líneas llenas) y de CH₄ (líneas punteadas) para granulados obtenidos a partir de carbones activados durante 0,5 h y curados a 400 °C.

GCA0,5A₂_400_2 (—), GCA1A₂_400_2 (—)

5.2.2.2 Efecto de la temperatura de TTP

En la Figura 5.18 también se puede observar que a medida que aumentó la temperatura de TTP aumentaron la cantidad máxima adsorbida de ambos gases y la velocidad inicial de adsorción.

Para las curvas de contacto de granulados obtenidos con tiempos de activación de 1 hora y 1,5 horas, no se observó separación CO_2/CH_4 en el tramo inicial de las curvas de contacto

En el caso de los granulados obtenidos a partir de carbones activados 0,5 horas si se observa separación CO_2/CH_4 en el tramo inicial de las curvas de contacto. El efecto de la temperatura de TTP en este caso se puede apreciar mejor en la Figura 5.21, en la que se muestran las curvas para estos carbones separadas de los demás

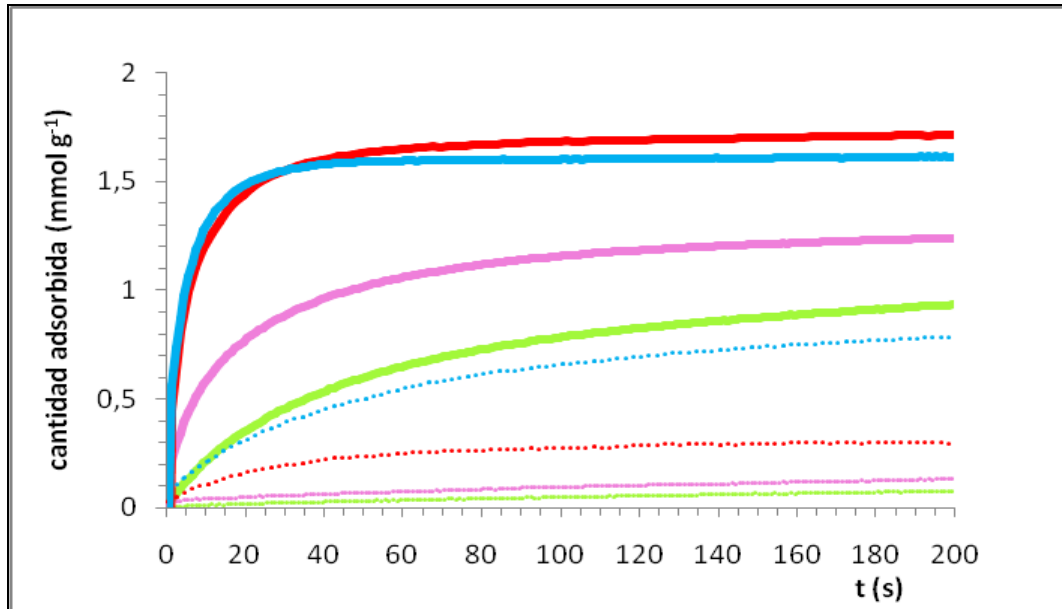


Figura 5.21. Curvas de contacto de CO₂ (líneas llenas) y de CH₄ (líneas punteadas) para granulados obtenidos a partir de carbones activados curados durante 0,5 horas. GCA0,5A₂_250_2 (—), GCA0,5A₂_300_2 (—), GCA0,5A₂_400_2 (—) y GCA0,5A₂_550_2 (—).

5.2.2.3 Efecto del tiempo de TTP

En la Figura 5.22 se puede apreciar que el tiempo de TTP no afectó mucho las cinéticas de adsorción de CO₂, y presenta cierto efecto sobre las de CH₄. Las curvas de CO₂ son casi coincidentes para todos los tiempos, mientras que las curvas de CH₄ son un poco distintas. Este estudio se realizó solamente para granulados procedentes de carbones activados 0,5 h tratados a 400 °C

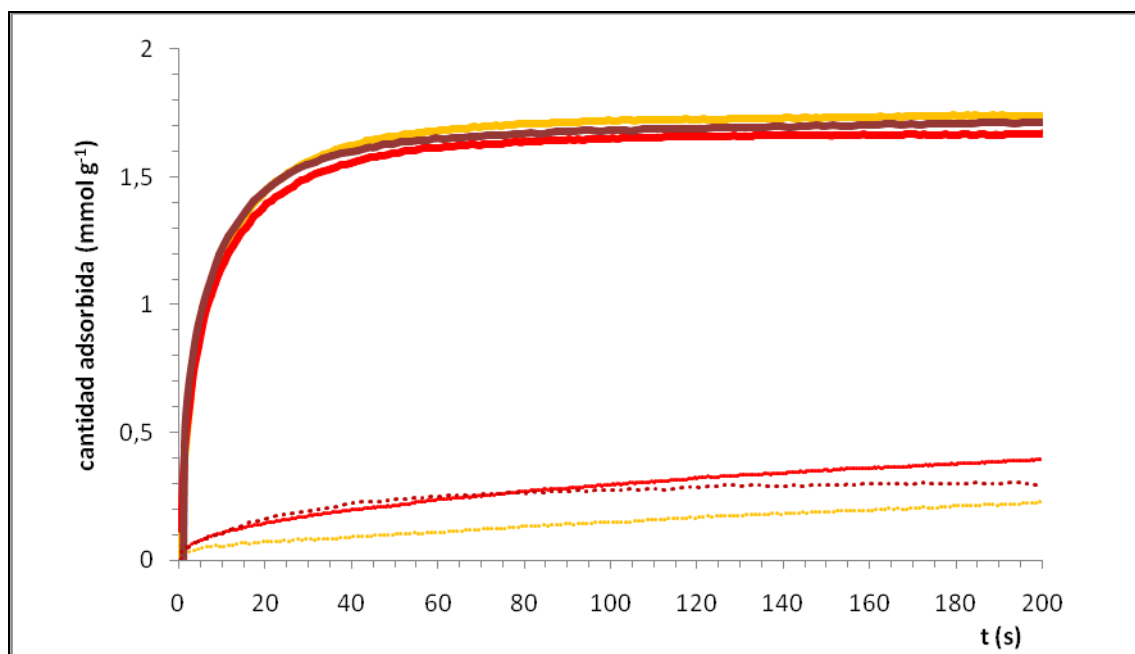


Figura 5.22. Curvas de contacto de CO₂ (líneas llenas) y de CH₄ (líneas punteadas) para granulados obtenidos a partir de carbones activados curados a 400 °C durante 0,5 horas durante tiempos distintos.

GCA0,5A₂GCA0,5A₂_400_0 (—), GCA0,5A₂GCA0,5A₂_400_1 (—) y GCA0,5A₂GCA0,5A₂_400_2 (—)

5.2.3 Selectividad en las separaciones

En las curvas de contacto se observa que la diferencia entre la rapidez de adsorción de CO_2 y la de CH_4 se tornó menos notoria a medida que aumentan el tiempo de activación y la temperatura de curado. Para los granulados provenientes de carbones activados con tiempos de activación de 1,5 horas y temperaturas de TTP de $550\text{ }^\circ\text{C}$ no se observan grandes diferencias en las velocidades de adsorción inicial, por lo que no se realizó estudios adicionales con éstos.

En las curvas de contacto correspondientes a tiempos de activación bajos se observa una separación mayor entre la adsorción de CO_2 y de CH_4 . Este comportamiento se debe, a temperaturas de TTP de $250\text{ }^\circ\text{C}$, a la baja rapidez de adsorción de CH_4 y, a 300 y $400\text{ }^\circ\text{C}$, a un incremento de la rapidez de adsorción con la temperatura de TTP más notorio para CO_2 que para CH_4 .

Para los casos en que hubo separación entre las curvas de contacto se calcularon las selectividades S_N (representadas en función del tiempo de contacto en la Figura 5.23), los parámetros de difusividad a partir de los gráficos de Barrer. (Figuras 5.24, 5.25 y 5.26) y las selectividades S_D para grados de saturación entre 0 y 50% (Tabla 5.8).

Las selectividades S_N mostraron valores máximos a tiempos bajos, cercanos al tiempo en que el CO_2 alcanzó su máxima cantidad adsorbida. Luego de los 20 segundos la selectividad varió muy poco. Para granulados obtenidos a temperaturas de TTP de 250 y $300\text{ }^\circ\text{C}$, cuyas velocidades iniciales de adsorción de CO_2 son bajas, se observan tramos en que la selectividad S_N es bastante alta. Para las temperaturas de TTP de $400\text{ }^\circ\text{C}$ las velocidades iniciales de adsorción del CH_4 fueron más altas pero, debido a que el CO_2 alcanza su cantidad adsorbida máxima más rápidamente que para temperaturas de TTP bajas, el descenso de S_N se dio a los pocos segundos de contacto gas-adsorbente. Para los granulados obtenidos a partir de carbones activados durante 0,5 horas, tratados a 250 y $300\text{ }^\circ\text{C}$, y para los granulados tratados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ sin permanencia a esa temperatura (tiempo de TTP = 0) se obtuvieron valores similares de S_N (máximos entre 20 y 25 a los 20 segundos de contacto y valores entre 15 y 20 para tiempos entre 30 y 100 s).

La similitud entre las curvas S_N para las temperaturas de TTP de 250 y 300°C con la correspondiente a 400 °C para tiempo de TTP = 0 puede explicarse por el diferente comportamiento del alquitrán a temperaturas cercanas a 400 °C, revelado en el TG (Figura 4.1). Dado que a 400 °C la velocidad de volatilización de alquitrán es muy alta, a esa temperatura ocurren cambios que no se dan a 250 y 300 °C.,

Las selectividades cinéticas (S_D) fueron, en algunos casos, considerablemente menores que las S_N , pero sobre la primera no influye la importante componente termodinámica que afecta la separación del metano del CO_2 . Los valores de S_D para los granulados obtenidos a partir de CA0,5 y tratados a temperaturas bajas (250 y 300 °C) fueron bajos en relación a los de S_N , por lo que se puede considerar que el principal efecto sobre los valores altos de selectividad logrados fue el termodinámico. Esto significaría que hubo obstrucción parcial de parte de los microporos y lo que se adsorbió de CH_4 fue solamente en algunos poros accesibles. Por otra parte, los granulados obtenidos por curado a 400 °C, presentaron valores de S_D superiores a los de S_N por lo que se puede pensar que en este caso, la causa principal de separación es la cinética. Los granulados curados a 400 °C durante 1 y 2 horas presentaron valores más bajos de S_D , pero los valores máximos de S_N , observados a tiempos inferiores a 20 segundos fueron cercanos a 15, un valor comparable a muchos obtenidos en bibliografía. La de las mayores selectividades (S_N) se obtuvo para el TMC GCA0,5A₂_400_0.

El valor de S_N fue de 20, a los 20 segundos de contacto. Para este tamiz se obtuvo también el mayor valor de selectividad cinética (S_D) durante el tiempo de inducción, también de 23. La selectividad S_N se mantuvo en valores superiores a 15 durante más de 100 segundos, consistentes con el valor de S_D luego del tiempo de inducción que también fue de 15. Valores de selectividad superiores a 8 son considerados como buenos en la bibliografía consultada (Alcañiz-Monge, Marco-Lozar y Lillo-Ródenas, 2011; Mohamed, Mohammadi y Darzi, 2010; De la Casa-Lillo, 2002) y la $n_{m\acute{a}x}$ de CO_2 para este TMC es de 1,8 mmol g⁻¹ (Figura 5.18) , cercana a la reportada para TMC obtenidos por CVD con selectividades similares (Ahmand, Wan Daud y Aroua, 2008; Wan Daud, Ahmad y Aroua, 2007; Zhang et al., 2007; Carrot, Cansado y Ribeiro Carrot, 2006; Gómez De Salazar, Sepúlveda-Escribano y Rodríguez-Reinoso, 2005).

Algunos autores reportan selectividades superiores a 50 y hasta infinitas durante el tiempo de inducción (Lozano-Castelló et al., 2005; Lizzio y Rostam Abadi, 1993;), muchos con valores muy bajos de cantidad adsorbida de CO₂, y en algunos pocos casos de muy alto interés, combinan valores altos de selectividad con valores altos de n_{\max} CO₂ (Valente Nabais et al., 2006; Son et al, 2005).

Para adsorbentes obtenidos a partir de tiempos de activación superiores y temperaturas de curado más altas no se obtuvieron valores de S_N ni de S_D lo bastante altos.

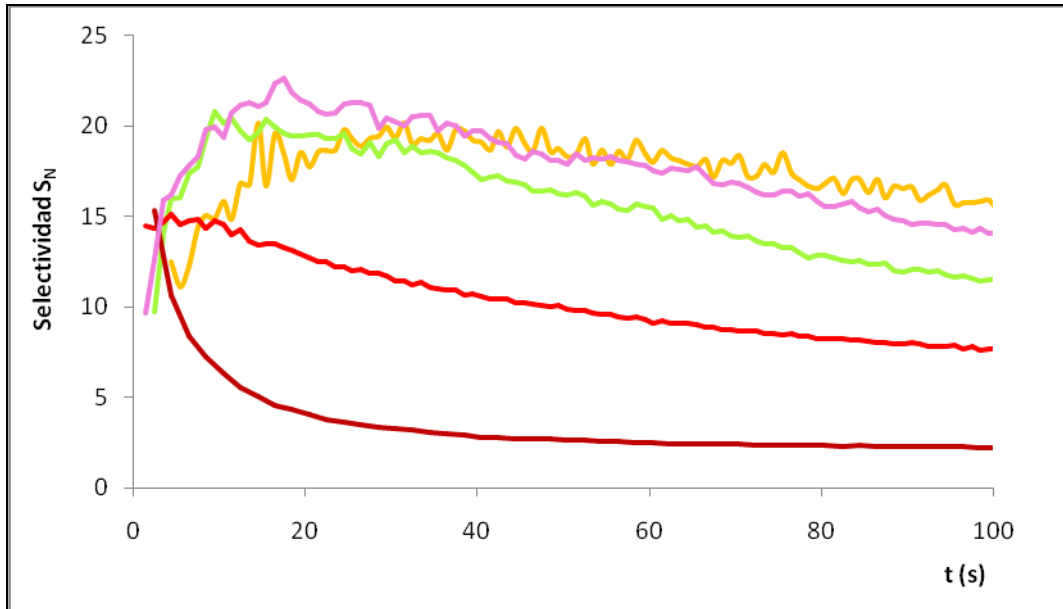


Figura 5.23. Selectividad S_N en función del tiempo para los distintos granulados obtenidos a partir de carbón activado durante 0,5 h.

GCA0,5A₂_250_2 (—), GCA0,5A₂_300_2 (—), GCA0,5A₂_400_0 (—), GCA0,5A₂_400_1 (—) y . GCA0,5A₂_400_2 (—)

Tabla 5.8. Selectividades S_D CO₂/ CH₄ obtenidas a partir de la relación de parámetros de difusión de Barrer (D/r^2 ,CO₂ y D/r^2 ,CH₄).

Muestra	D/r^2 ,CO ₂	D/r^2 ,CH ₄	S_D CO ₂ / CH ₄
GCA0,5A ₂ _250_2*	5,9E-04	7,3E-05	8
GCA0,5A ₂ _250_2*	5,9E-04	2,5E-05	23
GCA0,5A ₂ _300_2	1,7E-03	1,5E-05	116
GCA0,5A ₂ _400_0*	7,9E-03	3,8E-05	204
GCA0,5A ₂ _400_0*	7,9E-03	1,5E-05	533
GCA0,5A ₂ _400_1	6,8E-03	1,7E-04	40
GCA0,5A ₂ _400_2	5,0E-03	1,1E-05	476
GCA0,5A ₂ _550_2	6,8E-03	2,3E-03	3
GCA1A ₂ _550_2	5,0E-03	1,5E-04	34
GCA1,5A ₂ _550_2	2,2E-03	3,1E-05	71

* La selectividad cinética más baja corresponde al tiempo de inducción

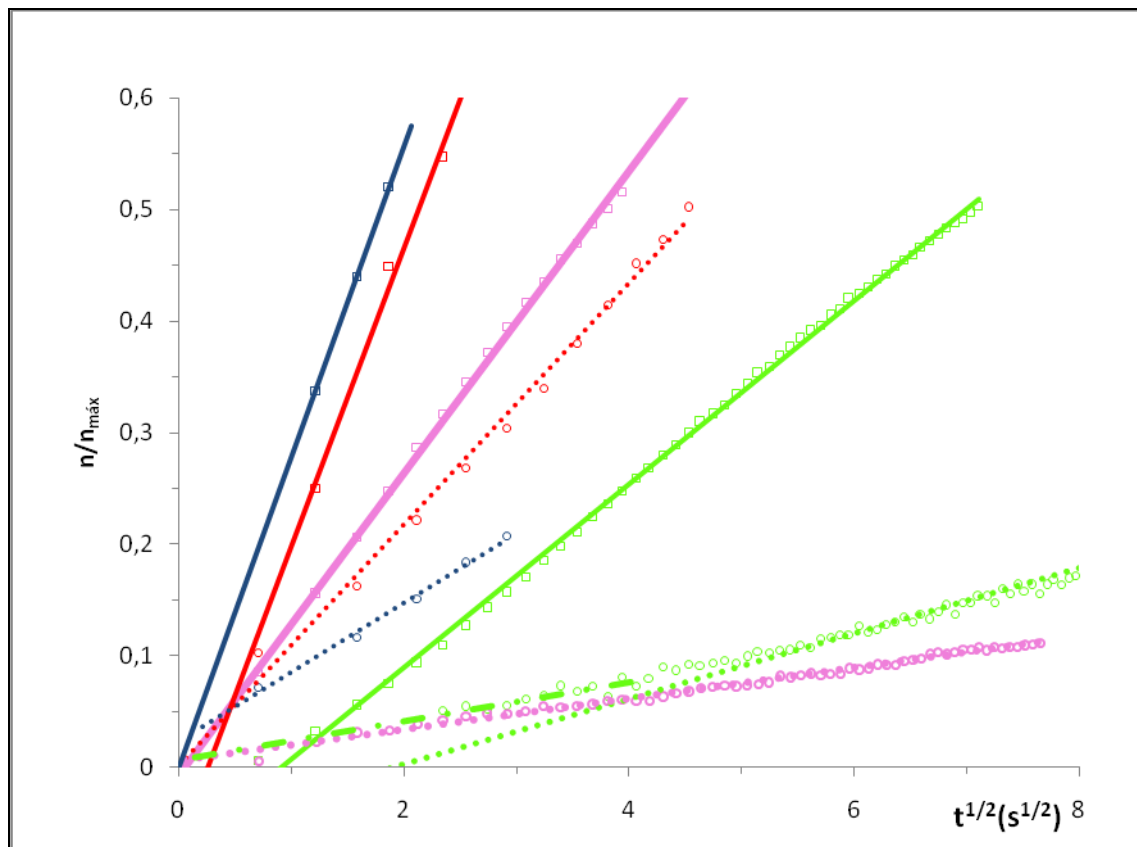


Figura 5.24. Gráficas de Barrer para la determinación de los parámetros de difusividad de CO₂ y de CH₄ para granulados obtenidos a partir de carbones activados tratados durante 0,5 horas. Para el CH₄ los puntos experimentales se presentan como círculos y las líneas de tendencia se muestran punteadas, para el CO₂ los puntos se muestran como cuadrados y las líneas se muestran llenas.

GCA0,5A₂_250_2 (—), GCA0,5A₂_300_2 (—), GCA0,5A₂_400_2 (—) y GCA0,5A₂_550_2 (—).

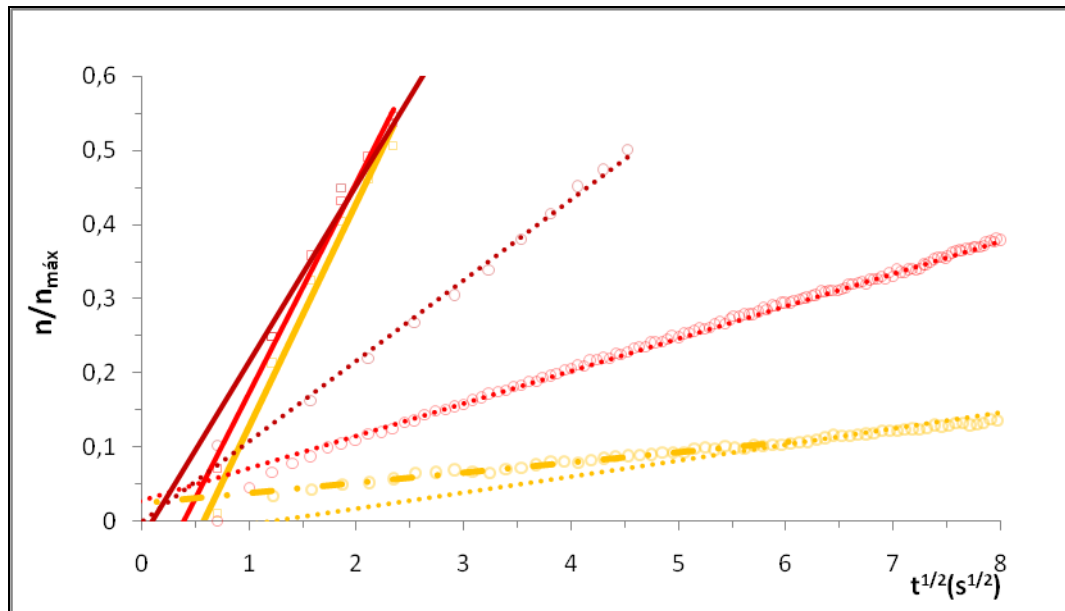


Figura 5.25. Gráficas de Barrer para la determinación de los parámetros de difusividad de CO_2 y de CH_4 para granulados obtenidos a partir de carbones activados durante 0,5 horas y tratados a 400°C durante tiempos distintos. Para el CH_4 los puntos experimentales se presentan como círculos y las líneas de tendencia se muestran punteadas, para el CO_2 los puntos se muestran como cuadrados y las líneas se muestran llenas.

GCA0,5A₂_400_0 (—), GCA0,5A₂_400_1 (—) y GCA0,5A₂_400_2 (—)

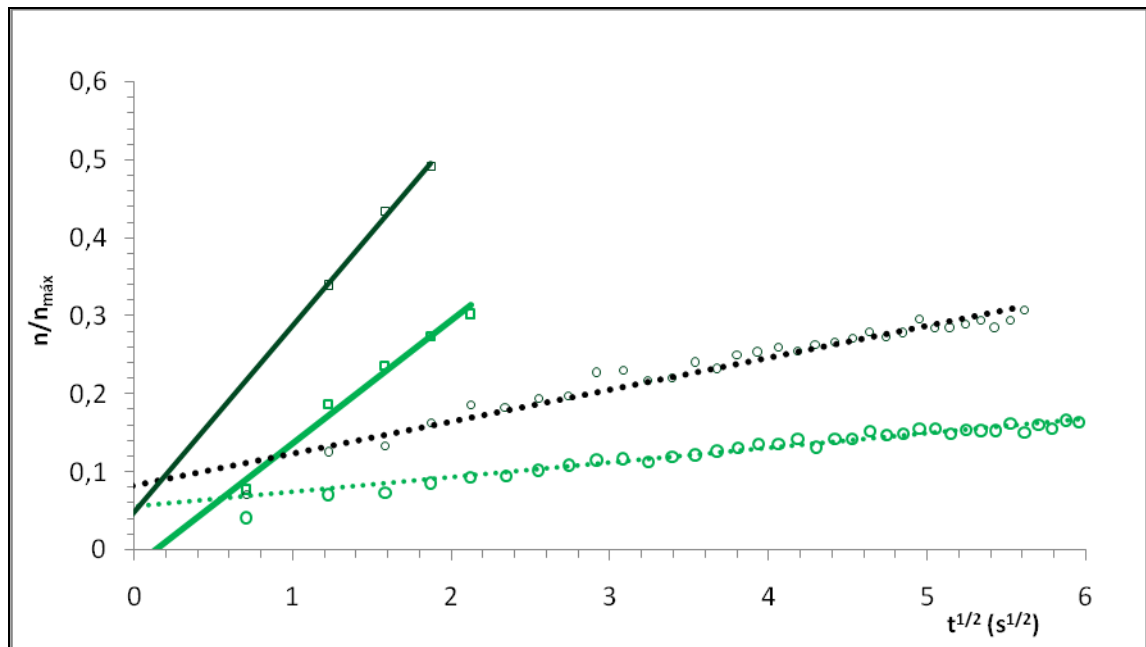


Figura 5.26. Gráficas de Barrer para la determinación de los parámetros de difusividad de CO₂ y de CH₄ para granulados obtenidos a partir de carbones activados durante 1 y 1,5 h tratados a 250 ° C

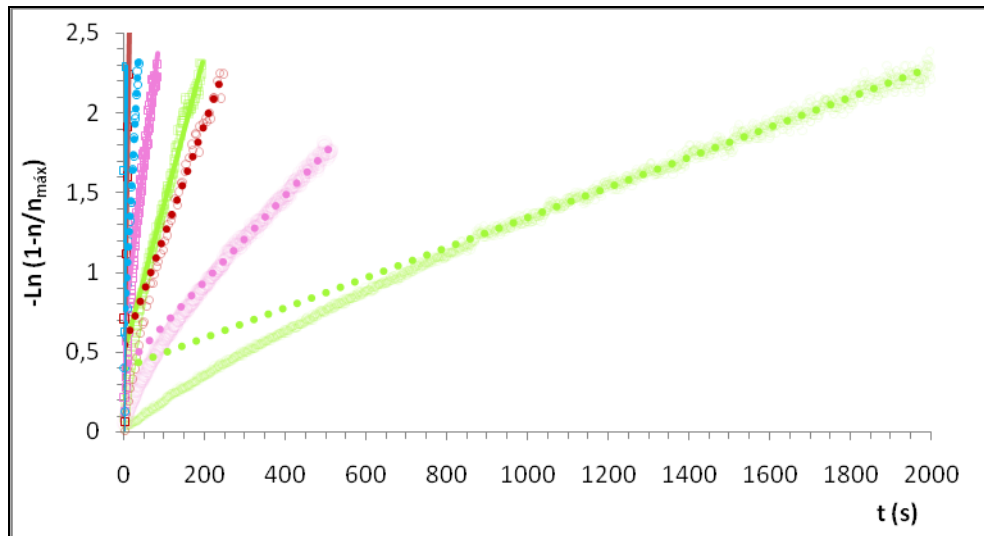
GCA1A₂_250_2 (—), GCA1,5A₂_250_2 (—)

5.2.4 Mecanismos de adsorción.

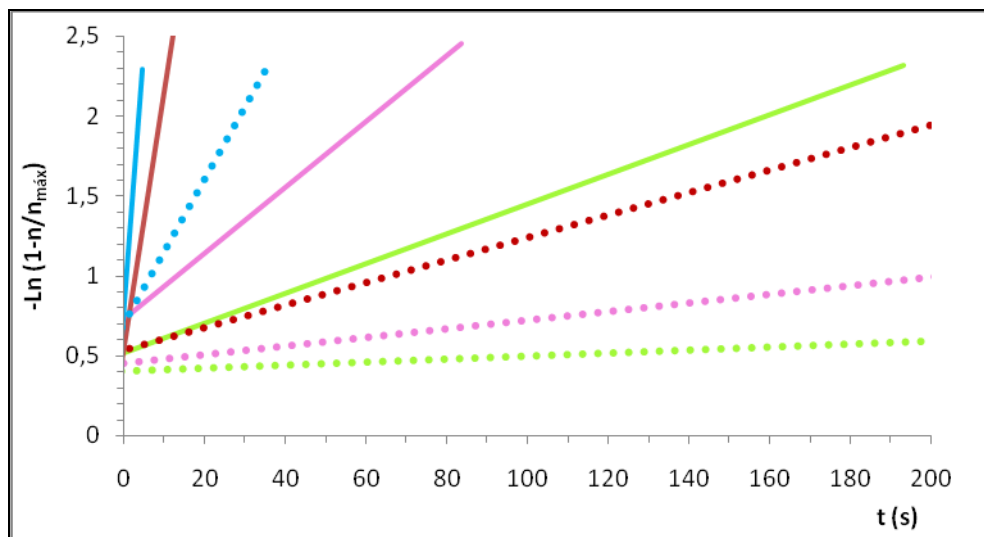
En la Figura 5.27 se puede observar que para avances de la adsorción de entre 60 y 85 % (o superiores) todas las curvas presentan un tramo lineal, cuya prolongación corta al eje y en valores cercanos a 0,5. Este resultado indica que la difusión en los microporos fue el modelo de transporte dominante en todos los casos, y fue seguido tanto por el CO_2 como por el CH_4 .

Al igual que en el estudio de O_2/N_2 , se observó que para los casos de menor parámetro de difusividad (adsorción de CH_4 en GCA0,5A₂_250_2, GCA0,5A₂_300_2 y en este caso, también GCA0,5A₂_400_0 y GCA0,5A₂_400_1), se encontraron valores de corte inferiores a 0,5 (Tabla 5.4). Esto podría estar relacionado con cierto efecto de resistencia a nivel de boca de poro, obteniendo un comportamiento dual (difusión en los microporos y resistencia de boca de poro) ya observado por otros autores (Reyd y Thomas, 1999). Esta hipótesis, ya planteada para el caso de los gases O_2/N_2 se ve reforzada porque, para una molécula de mayor tamaño que el N_2 , el CH_4 , se observa un descenso del valor de corte para TMCs con los que no se había observado esta disminución ante O_2 y N_2 .

Estas observaciones refuerzan la hipótesis planteada de que la modificación de los carbones activados por la volatilización y deposición del alquitrán, o de su polimerización en la matriz carbonosa no se estaría dando solamente a nivel de las bocas de poro, sino en toda la porosidad de la muestra. Los valores bajos para la ordenada, observados en N_2 para granulados provenientes de carbón activado 0,5 horas y tratados a 250 y 300°C y, en el caso de CH_4 , más bajos aún (0,3) y además para TMC tratados a 400°C, indican resistencia al transporte en las bocas de poro.



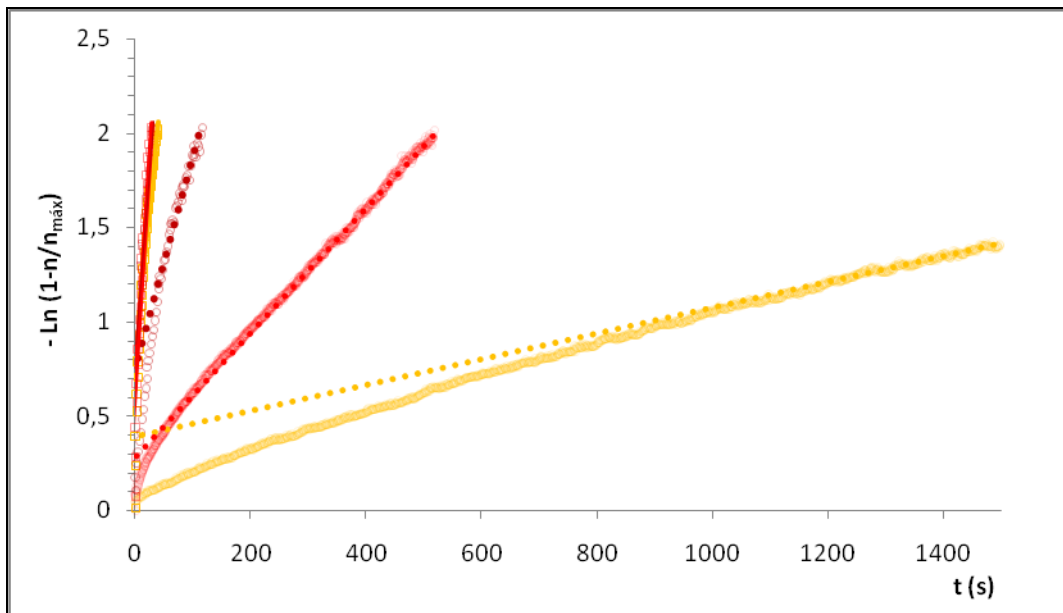
(a)



(b)

Figura 5.27. (a) Modelos cinéticos aplicados a la adsorción de CO_2 y de CH_4 para granulados obtenidos a partir de carbones activados durante 0,5 horas y tratados a temperaturas diferentes. Para el CH_4 los puntos experimentales se presentan como círculos y las líneas de tendencia se muestran punteadas, para el CO_2 los puntos se muestran como cuadrados y las líneas se muestran llenas. (b) Misma gráfica que (a) pero ampliada y con los puntos experimentales borrados para facilitar la observación

GCA0,5A₂_250_2 (—), GCA0,5A₂_300_2 (—), GCA0,5A₂_400_2 (—) y GCA0,5A₂_550_2 (—).



(a)

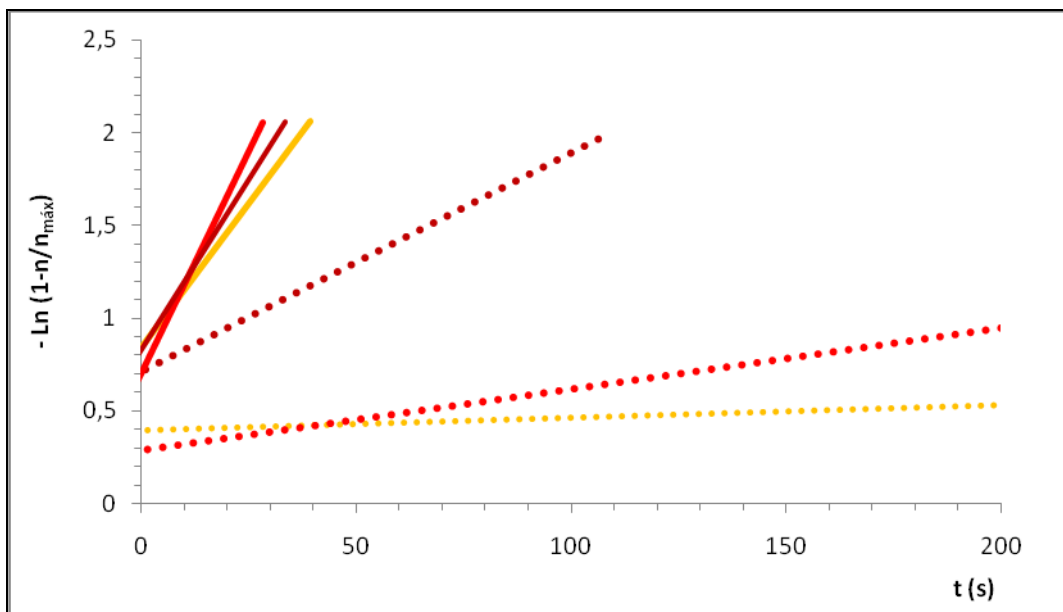


Figura 5.28. Modelos cinéticos aplicados a la adsorción de O_2 y de N_2 para granulados obtenidos a partir de carbones activados tratados durante 0,5 horas. Para el N_2 los puntos experimentales se presentan como círculos y las líneas de tendencia se muestran punteadas, para el O_2 los puntos se muestran como cuadrados y las líneas se muestran llenas.

GCA0,5A₂_400_0 (—), GCA0,5A₂_400_1 (—) y GCA0,5A₂_400_2 (—)

5.3 Velocidades de adsorción de O₂, N₂, CO₂ y CH₄ en TMC comercial (TAKEDA 3A)

A los efectos de poder comparar los resultados obtenidos en esta Tesis con resultados publicados en bibliografía se determinó la cinética de adsorción de los gases de trabajo sobre un tamiz molecular comercial que ha sido usado como referencia por otros autores (Onyesták, Ötvös y Papp, 2008; Lizzio y Rostam-Abadi, 1993). En la Figura 5.29 se muestran las velocidades de adsorción de O₂ y de N₂ y en la Figura 5.30 las velocidades de adsorción de CO₂ y de CH₄. En la Figura 5.31 se muestran las selectividades S_N en función del tiempo de contacto para los pares de gases O₂/N₂ y CO₂/CH₄. A diferencia de los TMC preparados en esta Tesis, con el TMC comercial se observaron diferentes cantidades adsorbidas de O₂ y N₂ aún a tiempos de contacto altos, sin que se observe una diferencia significativa en la rapidez de adsorción al inicio. Se trata de un TMC con el que se logra la separación de estos gases basada en diferencias de tamaño molecular.

Las selectividades cinéticas (S_D) no se pudieron determinar puesto que para O₂ y CO₂ (los gases de mayor difusividad) la adsorción fue tan rápida que no se contó con puntos a los grados de saturación recomendados. En las condiciones de trabajo, los datos obtenidos no se ajustaron a los modelos cinéticos estudiados en esta Tesis. Esta dificultad para la determinación de la selectividad cinética del Takeda 3A concuerda con la disparidad entre los distintos valores reportados de selectividad para este TMC en bibliografía, que van desde valores de 18 (Villar-Rodil et al., 2005) hasta 317 (Carrot, Cansado y Ribeiro- Carrot, 2006) y con la variabilidad de valores encontrados para la selectividad en la separación de O₂/N₂ (Tabla 1.1). Sin embargo, las selectividades S_N determinadas en esta Tesis son inferiores a 5 para ambos pares de gases, información consistente con la reportada por otros autores (Lizzio y Rostam-Abadi, 1993)

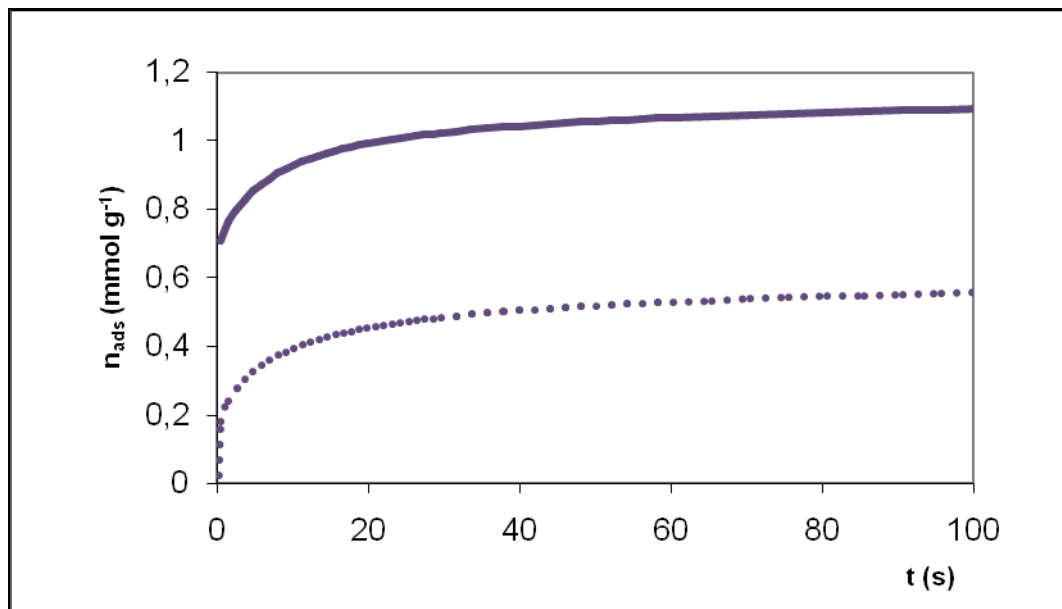


Figura 5.29. Curvas de contacto de O_2 (líneas llenas) y de N_2 (líneas punteadas) para el tamiz molecular comercial Takeda 3A.

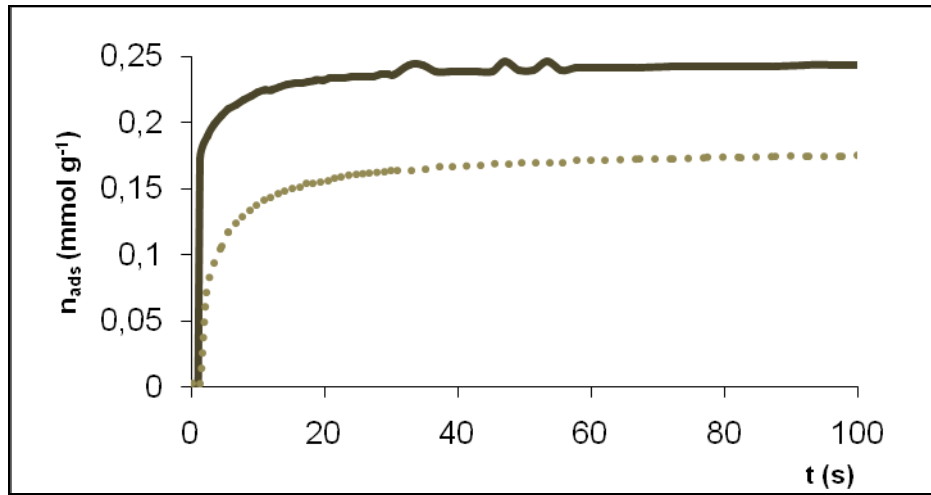


Figura 5.30. Curvas de contacto de CO_2 (líneas llenas) y de CH_4 (líneas punteadas) para el tamiz molecular comercial Takeda 3A.

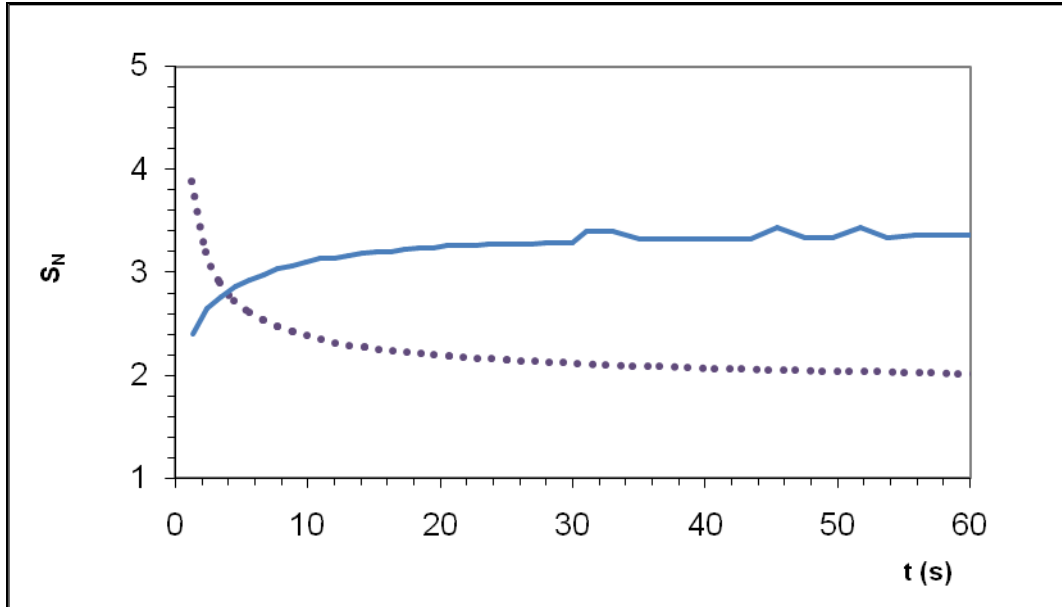


Figura 5.31. Selectividad S_N en función del tiempo para los pares de gases O_2/N_2 (línea llena) y CO_2/CH_4 (línea punteada)

5.4 Conclusiones

Mediante aglomeración de carbones activados con alquitrán y curado posterior, además de obtener granulados con muy buenas propiedades mecánicas, se logra desarrollar características de TMC a partir de materiales con distribución de tamaños de poros relativamente amplia.

Si la aglomeración se realiza antes de la activación (Procedimiento 1), se logra obtener productos con características texturales diferentes a los carbones activados que se obtienen en iguales condiciones en ausencia de alquitrán, pero estos productos no son muy buenos para lograr las separaciones estudiadas en esta Tesis.

Los valores de selectividad logrados sobre los pares de gases O_2/N_2 y CO_2/CH_4 son similares a la mayoría de los presentados en la bibliografía consultada, salvo algunos casos en los que los autores reportan selectividades infinitas. Los valores de selectividad S_N son superiores a los obtenidos con el TMC comercial empleado como referencia en esta Tesis.

El ajuste de los datos experimentales a los modelos cinéticos estudiados permite concluir que el principal mecanismo de transporte del gas a través de los poros es la difusión en los microporos, lo que estaría indicando que el alquitrán actuó reduciendo el tamaño de los microporos más amplios y de los mesoporos, o volatilizándose en forma selectiva quedando depositado en las paredes de los poros. Sin embargo, la observación de que los gases de menor difusividad presentan ordenadas más bajas de la asíntota del $\ln(1-n/n_{ads}) = f(t)$ permite concluir que hay cierto efecto de resistencia en las bocas de los microporos.

5.5 Referencias

Ahmad, M; Wan Daud, W. y Aroua, M. (2008). Adsorption kinetics of various gases in carbon molecular sieves (CMS) produced from palm shell. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 312, 131–135

Alcañiz-Monge, J.; Marco-Lozar, J.; Lillo-Ródenas, M. (2011). CO₂ Separation by carbon molecular sieve monoliths prepared from nitrated coal tar pitch. *Fuel Processing Technology*, 92, 915-919

Barrer, R.(1949) Transient flow of gases in sorbents providing uniform capillary networks of molecular dimensions. *Transactions of the Faraday Society*, 45, 358-373.

Carrot, P.; Cansado, I. y Ribeiro Carrot, M. (2006). Carbon molecular sieves from PET for separations involving CH₄, CO₂, O₂ and N₂. *Applied Surface Science*, 252, 5948-5952

De la Casa-Lillo, M.; Moore, B.; Cazorla-Amorós, D. y Linares-Solano, A. (2002). Molecular sieve properties obtained by cracking of methane on activated carbon fibers. *Carbon*, 40, 2489-2494

Freitas, M. y Figueiredo, J. (2001). Preparation of carbon molecular sieves for gas separations by modification of the pore sizes of activated carbons. *Fuel*, 80, 1-6

Gómez de Salazar, C.; Sepúlveda-Escribano, A y Rodríguez Reinoso, F. (2000). Preparation of carbon molecular sieves by controlled oxidation treatments. *Carbon*, 38(13), 1889-1892

Lagrosse, S.; Magalhaes, F. y Mendes, A. (2004) Carbon molecular sieve membranes. Sorption, kinetic and structural characterization. *Journal of Membrane Science*, 241, 275-287

Lizzio, A. y Rostam-Abadi, M. (1993) Production of carbon molecular sieves from Illinois coal. *Fuel Processing Technology*, 34, 97-122

Lozano-Castello, D.; Alcañiz-Monge, J.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A.; Zhu, W.; Kapetijn, F. y Moulijn, J. (2005). Adsorption properties of carbon molecular sieves prepared from activated carbon by pitch pyrolysis. *Carbon*, 43, 1643-1651

Marsh, H y Rodríguez-Reinoso, F. (2006). *Activated carbon*. Oxford: Elsevier

Mohamed, A; Mohammadi, M. y Darzi, G. (2010). Preparation of carbon molecular sieve from lignocellulosic biomass: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 14(6). 1591-1599

Onyesták, G.; Ötvös, Z. y Papp, K. (2008). Mass transport dynamics of N₂ and O₂ in wood-based carbon molecular sieves affected by pre-treatments and comminution. *Microporous and Mesoporous Materials*, 110, 86-91

Patel, R.; Nandi, S. y Walker, P. (1972) Molecular sieve characteristics of slightly activated anthracite. *Fuel*, 51, 47-51

Reyd, C. y Thomas, K. (1999) Adsorption of gases on a carbon molecular sieve used for air separation: linear adsorptives as probes for kinetic selectivity. *Langmuir*, 15, 3206-3218

Rutherford, S. y Coons, J. (2005). Adsorption equilibrium and transport kinetics for a range of probe gases in Takeda 3A carbon molecular sieve. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 432–439

Ruthven, D. (1992) Diffusion of oxygen and nitrogen in carbon molecular sieve. *Chemical Engineering Science*, 47, 4305-4308

Son, S.; Choi, J.; Choo, S.; Vijayalakshmi, S.; y Kim, T. (2005) Development of carbon dioxide adsorbents using carbon materials prepared from coconut shell. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 22(2), 291-297

Tan, J y Ani, F. (2004) Carbon molecular sieves produced from oil palm shell for air separation. *Separation and Purification Technology*, 35, 47-54

Valente Nabais, J.; Carrot, P.; Ribeiro Carrot, M.; Padre-Eterno, A.; Menéndez, J.; Domínguez, A. (2006). New acrylic monolithic carbon molecular sieves for O₂/N₂ and CO₂/CH₄ separations. *Carbon*, 44. 1158-1165

Villar-Rodil, S.; Navarrete, R.; Denoyel, R.; Alvinia, A.; Paredes, J.; Martínez-Alonso, A. y Tascón, J. (2005). Carbon molecular sieve cloths prepared by chemical vapour deposition of methane for separation of gas mixtures. *Microporous and Mesoporous Materials*, 77, 109-118

Vyas, S.; Patwardhan, S.; Vijayalakshmi, S. y Sri Ganesh, K. (1994) Adsorption of gases on carbón molecular sieves. *Journal of Colloid and Interface Science*, 168,275-280.

Vyas, S.N., patwardhan, S.R., gangadhar, B. (1992). Carbon molecular sieves from bituminous coal by controlled coke deposition, *Carbon*, 30(4), 605-612

Wan Daud, W., Ahmand, M. y Aroua, M. (2007). Carbon molecular sieves from palm shell: Effect of the benzene deposition times on gas separation properties. *Separation and Purification Technologies*, 57, 289-293

Zhang, X; Hu, H; Zhu, Y y Zhu, S. (2007). Carbon molecular sieve membranes derived from phenol formaldehyde novolac resin blended with poly(ethylene glycol). *Journal of Membrane Science*, 289. 86-91

Capítulo 6

Conclusiones

6.1.1 El alquitrán como agente aglomerante

La utilización de alquitrán como aglomerante en la preparación de granulados de carbón activado permite la obtención de materiales de alta resistencia mecánica, adecuados para su transporte y utilización en procesos en columna sin que con esto se produzcan grandes variaciones en su granulometría.

Con tratamientos a temperaturas relativamente bajas (100 °C) se logra conferir a los granulados la dureza adecuada, y esta se mantiene luego de tratamientos térmicos más drásticos como la activación y tratamientos térmicos posteriores.

6.1.2 Efectos del aglomerante sobre las propiedades fisicoquímicas de los granulados

Las propiedades fisicoquímicas y texturales de los granulados de carbón activado obtenidos de acuerdo a los Procedimientos 1 y 2 son diferentes a las del carbón activado no aglomerado. Para los granulados se logran burn off más bajos para un mismo tiempo de activación. Este fenómeno está relacionado con una mayor estabilidad termoquímica del granulado frente al carbón activado.

Los residuos de calcinación de los granulados también son mayores que los de carbón activado de pino sin aglomeración, debido a la formación de un material carbonoso estable aún ante tratamientos térmicos a 900° C.

Para tiempos de activación iguales, en general los granulados con alquitrán presentan mayor contenido de carbono que los carbones activados sin aglomerar, con excepciones a temperaturas de TTP altas.

Los perfiles termogravimétricos de los granulados sin tratamientos térmicos son similares a los presentados por el alquitrán, con diferencias debidas a la porosidad de

la matriz carbonosa. Esto permite inferir que los efectos del curado y de los TTP son debidos principalmente a cambios en la fracción alquitrán de los granulados.

Las propiedades fisicoquímicas de granulados obtenidos empleando alquitrán comercial fueron reproducibles, pero las de gránulos obtenidos empleando el alquitrán residuo no fueron reproducibles para distintas tandas de este alquitrán, por lo que se discontinuó el trabajo con este último.

6.1.3 Efectos del aglomerante sobre las propiedades texturales de los granulados

Tanto para los granulados obtenidos por activación de granulados de carbón de pino (Procedimiento 1) como para los granulados obtenidos por aglomeración de carbón activado de pino (Procedimiento 2), las propiedades texturales de los granulados son diferentes de las de los carbones activados con igual tratamiento térmico.

Para ambos tipos de granulados, la obtención de isothermas de adsorción de nitrógeno se vio dificultada por los excesivos tiempos que debía esperarse para alcanzar el equilibrio. En particular, para los granulados obtenidos según el procedimiento 2 la obtención de isothermas de adsorción de nitrógeno no fue posible y debieron caracterizarse por adsorción de CO₂, observándose una disminución considerable en el volumen de microporos (Dubinin-Radushkevich), atribuible a la presencia del alquitrán obstruyendo los microporos.

En el caso de los granulados obtenidos a partir de carbón activado durante 0,5 h curados a 250 °C, se encontró además que la ecuación de Dubinin Radushkevich ajustó mejor para orden 3 que para orden 2, comportamiento típico de los tamices moleculares de carbón.

En las microscopías de barrido electrónico (SEM) se observó que las paredes de las aberturas provenientes del sistema vascular de la madera son más gruesas en el caso de los granulados con alquitrán (obtenidos por el procedimiento 2) que en el caso de los carbones activados durante el mismo tiempo, posiblemente debido a depósitos de carbón pirolítico proveniente del alquitrán.

6.1.4 Estudio de las posibilidades de separación de mezclas de gases

6.1.4.1 Granulados obtenidos según el Procedimiento 1

Los productos obtenidos por activación de granulados de carbón de pino, si bien mantuvieron una resistencia mecánica adecuada luego de la activación mostraron poca diferencia en las curvas de contacto de los gases nitrógeno y oxígeno.

Las curvas de contacto de CO₂ y CH₄ mostraron una separación considerable, pero no mayor a la lograda con carbones activados no aglomerados, y menor capacidad de adsorción que éstos.

Mediante el Procedimiento 1 se logra obtener granulados de carbón activado, diferentes a los obtenidos por activación directa de aserrín de pino, pero sus propiedades en la adsorción de los gases ensayados no resultaron adecuadas para considerarlos tamices moleculares de carbón potencialmente útiles para la separación de mezclas de estos gases.

6.1.4.2 Granulados obtenidos según el Procedimiento 2

En el caso de los granulados con alquitrán la rapidez de adsorción de los gases estudiados fue diferente que para los carbones activados no aglomerados obtenidos en iguales condiciones de activación.

Con los granulados obtenidos a partir de carbones activados durante 0,5 horas se lograron los mejores resultados de selectividad para los dos pares de gases estudiados. Estas selectividades fueron comparables a las encontradas en bibliografía (en algunos casos superiores) aunque no se lograron selectividades infinitas como las reportadas por algunos autores. En el caso de los gases O₂/N₂, los valores más altos de selectividad se alcanzaron para granulados tratados entre 250 y 300 °C (tanto la selectividad obtenida por relación de cantidades adsorbidas como la selectividad cinética), mientras que en el caso de los gases CO₂/CH₄ se lograron valores considerablemente altos de selectividad cinética (cerca de 500) para granulados curados a 400 °C, superiores a los obtenidos mediante el empleo de tamices moleculares comerciales y a los de muchos de los reportados en bibliografía.

6.2 Posibilidades de continuación del trabajo

6.2.1 Determinación de las isothermas de adsorción de dióxido de carbono para los carbones activados no aglomerados.

Si bien los datos obtenidos a partir de las isothermas de Nitrógeno para los carbones activados permiten sacar conclusiones sobre las propiedades texturales de los carbones activados empleados para la obtención de TMC, y los TMC obtenidos pueden compararse unos con otros mediante las propiedades texturales obtenidas a partir de isothermas de CO₂, la evaluación de la modificación efectuada implica una comparación de los TMC con los carbones activados de partida. Dado que no resultó posible la obtención de isothermas de N₂ para los TMC, se puede intentar obtener las isothermas de CO₂ de los carbones activados de partida.

6.2.2 Determinación de las curvas de contacto de otros gases

Además del interés comercial o medio-ambiental en la separación de los gases estudiados, existen otras mezclas de gases que pueden separarse mediante el empleo de TMC. Entre estas se pueden citar las mezclas de etileno/etano, propano/propileno, H₂/CO/CO₂, CO₂/hidrocarburos (Xu, Rungta y Koros, 2011).

6.2.3 Modificaciones adicionales de los TMC obtenidos

Se pueden estudiar otras modificaciones de los TMC obtenidos, por ejemplo el efecto de un doble tratamiento con alquitrán o de la modificación de la química superficial mediante la inclusión de grupos funcionales.

6.2.4 Mejoras en el equipo de determinación de cinética de adsorción de gases

El equipo empleado en esta Tesis fue construido en el LAFIDESU con apoyo del Taller de Vidrio, mediante el empleo de este equipo se pueden determinar cinéticas de adsorción a diferentes temperaturas y a presiones por debajo de la atmosférica. Dado que las aplicaciones industriales requieren la variación de la presión de trabajo entre presiones altas (generalmente 7 atm) y presión atmosférica, sería de interés contar con

un equipo similar al utilizado en esta Tesis pero que pueda soportar presiones de trabajo mayores.

También resultaría de interés el agregado de un puerto de toma de muestras para estudiar el comportamiento de las mezclas de los gases a separar, más allá de las curvas de contacto de cada gas por separado.