Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Esta tesis doctoral contiene un índice que enlaza a cada uno de los capítulos de la misma.
Existen asimismo botones de retorno al índice al principio y final de cada uno de los capítulos.

Ir directamente al índice

Para una correcta visualización del texto es necesaria la versión de Adobe Acrobat Reader 7.0 o posteriores

Aquesta tesi doctoral conté un índex que enllaça a cadascun dels capítols. Existeixen així mateix botons de retorn a l'index al principi i final de cadascun deis capítols .

Anar directament a l'index

Per a una correcta visualització del text és necessària la versió d' Adobe Acrobat Reader 7.0 o posteriors.

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

UNIVERSIDAD DE ALICANTE

FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA TECNICA

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CARBON ACTIVADO A PARTIR DE CASCARA DE ALMENDRA.

ESTUDIO DEL PROCESO DE ACTIVACION MEDIANTE CLORURO DE CINC.

FACULTAD DE CIENCIAS-BIBLIOTECA
UNIVERSIDAD DE ALICANTE
N.º REGISTRO 2851
FECHA 18-1-83 DPTO. DONACIÓN
CDU.
SIGNATURA tesis - 37

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

R. 2851

Memoria que para optar
al grado de Doctor en Ciencias
(Sección Químicas) presenta

ANTONIO F. MARCILLA GOMIS

UNIVERSITAT D'ALACANT ARXIU UNIVERSIDAD DE ALICANTE ARCHIVO

ALICANTE, DICIEMBRE 1982

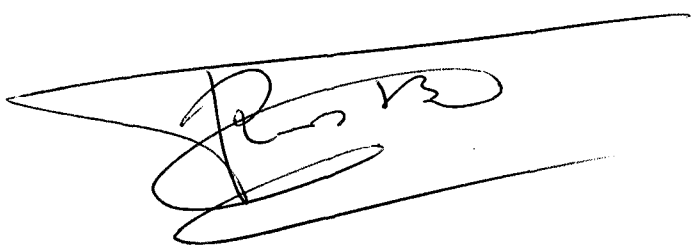
Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

FRANCISCO RUIZ BEVIA, CATEDRATICO NUEMERARIO Y DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA TECNICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE ALICANTE

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

CERTIFICO: Que D. ANTONIO F. MARCILLA GOMIS, licenciado en Ciencias (Sección Químicas, Especialidad en Química Industrial) ha realizado bajo mi dirección, en el Departamento de Química Técnica de la Universidad de Alicante, el trabajo que, bajo el título "CARBON ACTIVADO A PARTIR DE CASCARA DE ALMENDRA. ESTUDIO DEL PROCESO DE ACTIVACION MEDIANTE CLORURO DE CINC", constituye su memoria para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas, reuniendo a mi juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el Tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmo el presente Certificado en Alicante a uno de Junio de mil novecientos ochenta y dos.



FRANCISCO RUIZ BEVIA.

DIRECTOR. DEL DEPARTAMENTO DE QUIMICA TECNICA

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

a mi esposa

a mis padres

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Técnica de la Facultad de Ciencias de Alicante, bajo la dirección del Profesor Dr. D. Francisco Ruiz Beviá.

Deseo expresar mi agradecimiento a la Empresa Nacional del Aluminio, en Alicante, a la Catedra de Fisico-Química de los Procesos Industriales de la Universidad Complutense de Madrid y al Departamento de Catálisis del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, por su decisiva colaboración en el desarrollo del presente estudio.

Deseo así mismo expresar mi agradecimiento a los compañeros del Departamento, en particular al Dr. D Daniel Prats Rico.

Muy especialmente deseo expresar mi agradecimiento a Salvador Marcilla Gomis por su decisiva ayuda y colaboración.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I N D I C E

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

INDICE

1. RESUMEN.....1

2. INTRODUCCION.....3

2.1 Carbón activado.....3

2.2. Fabricación del carbón activado.....7

2.2.1. Procedimientos de activación.....7

2.2.1.1. Activación física.....8

2.2.1.2. Activación química.....9

2.2.1.3. Tipos de activantes.....11

2.2.2. Tecnología de la activación con cloruro de cinc.....12

2.2.2.1. Elección de la materia prima.....12

2.2.2.2. Tecnología de la fabricación.....12

2.3. Estructura del carbón activado.....17

2.3.1. Estructura microcristalina elemental.....20

2.3.2. Porosidad.....20

2.3.3. Estructura química.....23

2.4. Adsorción.....25

2.4.1. Equilibrio de adsorción.....27

2.4.2. Condensación capilar.....28

2.5. Propiedades y caracterización.....29

2.5.1. Superficie específica.....30

2.5.2. Distribución de tamaños de poro.....32

2.6. Aplicaciones.....34

2.7. La cáscara de almendra como materia prima.....45

3. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETO DE LA PRESENTE INVESTIGACION.....48

3.1. Planteamiento del problema.....48

3.2. Objeto y alcance de la presente investigación.....53

4. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.....55

4.1. Diseño previo.....55

4.2. Sistema experimental.....59

5. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO.....64

5.1. Materia prima utilizada.....64

5.1.1. Preparación de la materia prima.....64

5.2. Carbones activados comerciales.....65

5.3. Procedimiento.....67

5.3.1. Desarrollo de un experimento.....67

5.3.2. Determinación del número de yodo.....69

5.3.3. Determinación del número de fenol.....74

5.3.4. Determinación del número de azul de metileno.....75

5.3.5. Determinación del número de rodamina-B.....76

5.3.6. Determinación del contenido en cenizas.....77

5.3.7. Determinación de la superficie específica.....77

5.3.8. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K.....78

5.3.9. Microscopía electrónica de barrido.....78

5.3.10. Discusión sobre los métodos de adsorción de solución.....79

6. RESULTADOS Y DISCUSION.....83

6.1. Caracterización de una serie de carbones activados comerciales.....84

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

6.2. Nomenclatura utilizada.....88

6.3. Experimentos de reproducibilidad.....90

6.4. Estudio del proceso de carbonización.....90

6.4.1. Influencia del tamaño de partícula en la carbonización.....90

6.4.2. Influencia de la temperatura y tiempo en la carbonización.....102

6.4.3. Selección del activante.....112

6.5. Estudio del proceso de activación con cloruro de cinc.....116

6.5.1. Infuencia del tamaño de partícula.....116

6.5.2. Influencia de la relación de activante.....130

6.5.3. Influencia del tiempo de activación.....152

6.5.4. Influencia de la temperatura de activación.....163

6.5.5. Estimación de las condiciones óptimas.....181

6.5.6. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K.....185

6.5.7. Porosimetría de mercurio.....214

6.5.8. Microscopía electrónica de barrido.....227

7. CONCLUSIONES.....240

APENDICES.....245

1. Método Model Less.....245

2. Porosimetría de mercurio.....254

BIBLIOGRAFIA.....256

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

R E S U M E N

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

1. RESUMEN.

En el presente trabajo se informa acerca de los resultados obtenidos al estudiar sistemáticamente la influencia de las variables que pueden afectar al proceso de obtención de carbón activado a partir de cáscara de almendra empleando cloruro de cinc como agente activante. La utilización de éste activante ha sido resultado de una selección previa del mismo entre varios de los activantes más frecuentemente utilizados en este tipo de procesos.

Se diseñó un dispositivo experimental consistente en un reactor de acero inoxidable, sistema de calefacción, flujo de gases y sistemas de control, que se utilizó en todos los experimentos con una aceptable reproducibilidad de resultados.

Se ha estudiado la influencia de las variables tamaño de partícula de la materia prima, tiempo de activación, temperatura de activación y relación de activante en el proceso de activación. Se ha encontrado que esta última es la variable que afecta más sensiblemente la capacidad de adsorción de los productos obtenidos. Se puede indicar que la temperatura más favorable para la activación con cloruro de cinc es del orden de 500ºC.

Los productos obtenidos se han caracterizado por medio de diversas técnicas. Se han determinado las capacidades

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Volver al índice/ Tornar a l'índex

relativas de adosrción de yodo, fenol, azul de metileno y rodamina-B. Se han medido las "superficies específicas nominales". En algunas muestras seleccionadas se ha determinado la superficie específica B.E.T., las isotermas de adsorción, porosimetría de mercurio, y se han obtenido micrografías por microscopía electrónica de barrido.

Se han comparado los resultados obtenidos con los existentes en la bibliografía y con algunos carbones activados comerciales, a los que se ha sometido a las mismas determinaciones que a los productos obtenidos. Se puede concluir que se obtienen productos de muy buenas características adsorbentes.

Se observa una evolución de la estructura porosa conforme aumenta la activación, siendo la relación de activante la variable más efectiva. Se obtienen unos rendimientos muy elevados en cuanto a la materia prima, del orden del 45%, muy superiores a los que proporciona el proceso de activación por gases oxidantes, que suele ser del orden del 20%.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

I N T R O D U C C I O N

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

FACULTAD DE CIENCIAS ALICANTE

2. INTRODUCCION

2.1 CARBON ACTIVADO.

El carbón activado es una forma amorfa del carbón con una estructura microcristalina de tipo grafítico. Esta es una definición muy amplia que incluye una gran diversidad de productos con una amplia gama de propiedades y aplicaciones. Por lo tanto no representa una entidad físico-química simple.

Bajo la denominación de carbón activado se agrupan una serie de productos que difieren en propiedades físicas, composición, etc. Sin embargo, todos ellos presentan como características comunes su alto grado de porosidad, y por tanto una gran capacidad adsorbente, además del hecho de ser el carbono su constituyente básico.

El término "activado" hace referencia al desarrollo de una gran porosidad, y superficie específica asociada, por medio del proceso de activación, que determina las características del producto final. Función de los elevados poderes de adsorción de estos carbones es su gran aplicabilidad como adsorbentes de un gran número de sustancias, tanto en fase líquida como en fase gaseosa.

Las propiedades de los carbones activados dependen de la naturaleza de los materiales de partida, las condiciones utilizadas en el proceso de obtención, del tipo de activante elegido, y del tratamiento final del producto. Por tanto, dada

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

la enorme diversidad de estos productos existente en el mercado, la elección de uno de ellos para un proceso en concreto debe responder a un estudio comparativo entre los diversos carbones activados disponibles.

Las cualidades adsorbentes de los carbones se conocen desde hace 3000 años (Deitz, 1944). Pero la primera aplicación industrial data de 1780, fecha en que se utilizó por primera vez en la industria azucarera.

Una observación casual a primeros del siglo pasado fué que el carbón animal , que se utiliza en la fabricación de crema de zapatos, tenía una marcada capacidad de decoloración, lo que le confería una amplia serie de aplicaciones en la industria azucarera. Este hecho fué el que posiblemente determinó el comienzo de la preparación de carbón activado a escala industrial. El carbón de huesos es todavía uno de los productos mas ampliamente utilizados en la industria azucarera de caña. Sólo la compañía Tate&'Lyle utiliza 200.000 Tm. por año en sus refinerias. (Abram, 1973).

En el siglo XIX, los carbones activados se preparaban a partir de numerosos materiales, entre los que cabe citar: sangre, harinas, alquitrán, semillas, cáscaras de coco, y residuos de la industria papelera. Pero los problemas que entrañaba su fabricación y el hecho de que el carbón animal satisfacía la demanda existente, frenó considerablemente su desarrollo. Sin embargo, se preparó un carbonizado especial, para purifica-

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

ción de aguas en 1862. (Lipscombe, 1862).

Las bases para la preparación industrial del carbón activado se establecieron a principios del siglo XX como fruto de las investigaciones de R.Von Ostrejko, que le llevaron a patentar dos procesos para la fabricación de los carbones activados, que significaron un considerable avance tecnológico (Ostrejko, 1900). El primero de tales procesos implicaba la carbonización de sustancias de origen vegetal impregnadas de cloruros metálicos (activación química), mientras que el segundo consistía en activar carbón con CO_2 y vapor de agua a altas temperaturas (activación física) (Ostrejko, 1901).

Se conocen pocas aplicaciones industriales, aparte de su empleo en las refinerías de azúcar, en esta época inicial. Sin embargo, la Primera Guerra Mundial tuvo un marcado efecto en el desarrollo de estos productos dada la necesidad de protección contra los gases utilizados en la contienda, teniendo que desarrollar productos adecuados para su empleo en máscaras de gas.

Posteriormente el número de estudios sobre procesos de obtención, diversas materias primas, caracterización de los productos, etc., aumento rapidamente, de forma que hoy en dia se puede decir que el proceso, aunque no bien entendido a nivel de mecanismos, está practicamente controlado. De todas formas la totalidad de los procesos seguidos en la fabricación de carbones activados, tienen como base los dos tipos de trata-

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

miento descritos por Ostrejko, habiéndose desarrollado procesos combinados en los que, por ejemplo, se activa fisicamente carbones que han sido sometidos a una previa activación química. De este modo se reunen en el mismo producto las ventajas de ambas técnicas de preparación. Sin embargo, estos procesos resultan excesivamente costosos, y sólo son justificables en casos muy especiales. Como es el caso de la utilización de materias primas sintéticas, polímeros, con las que se pueden conseguir propiedades de tamiz molecular, del tipo de las zeolitas sintéticas, presentando el producto una distribución muy uniforme de tamaños de poro. (Kipling y Wilson, 1960).

Las materias primas para la fabricación de carbón activado pueden ser de diverso origen. Las más utilizadas son sustancias orgánicas de origen biológico, aunque también se pueden emplear sustancias de origen mineral, carbones, residuos de papelera y petroquímica, etc. Los carbones para gases se obtienen normalmente a partir de cáscara de coco, carbones bituminosos y residuos del petróleo. Mientras que los de líquido se suelen obtener de madera, turba, lignito, residuos de la industria papelera, etc. Sin embargo, con una selección adecuada de las condiciones de activación, se puede preparar cualquier estructura porosa a partir de cualquier materia prima (Abram, 1973. Hashimoto, 1979), debiendose elegir la combinación más adecuada a la economía del proceso.

Dados los elevados requerimientos energéticos para la fabricación de estos productos, la tendencia a seguir es

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

buscar la economía del proceso utilizando materias primas especialmente baratas y aprovechables, tales como residuos forestales y agrícolas que reunen en principio las características adecuadas como materia prima para carbón activado, y de las que no se obtiene suficiente beneficio.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.2 FABRICACION DEL CARBON ACTIVADO.

2.2.1 PROCEDIMIENTOS DE ACTIVACION.

Como se dijo en apartado anterior, existen dos procedimientos básicos para la obtención del carbón activado. El primero de ellos, conocido como activación física, aprovecha el efecto oxidante de ciertos gases como por ejemplo CO_2, vapor de agua, oxígeno, etc. a elevadas temperaturas (del orden de 900 a 1000 ^{o} C) sobre sustancias carbonizadas; mientras que el segundo se basa en la acción deshidratante de ciertos compuestos químicos como el cloruro de cinc, ácido fosfórico, carbonato potásico, etc., sobre la materia prima sin carbonización anterior.

Para llegar a un completo entendimiento del proceso de activación es necesario el uso combinado de una serie de técnicas que permitan alcanzar un conocimiento de la evolución de la estructura del carbón activado. En estas técnicas se incluyen las medidas de adsorción, así como estudios más recientes que implican análisis por técnicas de rayos X (Stoeckli y col., 1979), espectroscopía infraroja (Friedel, 1970), etc.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Con todo esto, el estudio de la activación no permite todavía obtener conclusiones que puedan considerarse definitivas, pero si proporciona una muy probable descripción de cómo se desarrolla la estructura porosa durante la carbonización y activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.2.1.1 Activación física.

En el proceso de carbonización, la mayoría de los elementos ~~del~~ unidos al carbono, oxígeno e hidrógeno son los primeros que se eliminan en forma gaseosa durante la pirólisis del material de partida. Los átomos de carbono liberados se van agrupando en formaciones cristalográficas ordenadas. Estas unidades cristalográficas se disponen en forma irregular dejando huecos o intersticios entre ellas, posiblemente como consecuencia de la descomposición de sustancias alquitranosas, que van llenándose con carbono desorganizado. Se supone que parte del alquitrán puede permanecer, en carbones carbonizados a bajas temperaturas, entre los cristales elementales y sobre su superficie. Por otra parte, en los condensados procedentes de los gases destilados se obtiene una fracción relativamente elevada de alquitrán. El producto carbonizado tendrá por tanto, una capacidad de adsorción baja, debido al pequeño nivel de porosidad desarrollado.

Mediante una activación posterior de este material carbonizado utilizando CO_2 , vapor de agua, etc., en condiciones tales que el gas oxide al carbono (temperatura del orden de 900 a 1000 ºC) se consigue un mas alto nivel de porosidad. Esta activación tendría lugar en dos etapas, una inicial en la que reacciona

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

el carbono desorganizado liberándose los poros intersticiales, y otra segunda en la que toman parte en la reacción los carbonos pertenecientes a los cristales elementales.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.2.1.2 Activación química.

La activación química transcurre según un mecanismo diferente, basado en el efecto de degradación que el agente activante ejerce sobre la celulosa y otros componentes de la materia prima, dando lugar a la formación de una masa plástica. Como consecuencia de este proceso se facilita la pirólisis de la mezcla. A todo esto hay que añadir la acción deshidratante que produce la descomposición de las sustancias orgánicas impidiendo o reduciendo la formación de alquitrán.

Por regla general, la materia prima se mezcla con soluciones concentradas del agente activante. La celulosa está formada por moléculas alargadas de elevado peso molecular orientadas en la dirección de sus ejes longitudinales, formando por medio de enlaces laterales de diversos tipos y tensiones unos aglomerados conocidos como "micelas". La acción enérgica del activante hace que se rompan los enlaces laterales, permaneciendo inalteradas las cadenas principales. Como resultado de este proceso se produce un aumento de huecos inter e intramoleculares, causando finalmente la dispersión coloidal de la celulosa. Al aumentar la temperatura se producen otros tipos de reacciones: oxidaciones e hidrólisis, en virtud de las cuales las moléculas de celulosa van sufriendo una despolimerización

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

gradual. El resto de los componentes de la materia prima sufren unas transformaciones similares. Todo ello trae como consecuencia la formación, antes mencionada, de una masa plástica formada por la mezcla homogénea de la materia prima parcialmente despolimerizada y el activante. Esta fase plástica se puede aprovechar para preparar, mediante los adecuados procedimientos, aglomerados a partir de los cuales y por posterior activación se pueden obtener carbones activados granulares.

Esta masa plástica se calienta en ausencia de oxígeno hasta la temperatura adecuada, teniendo ahora lugar la deshidratación de la celulosa que produce la descomposición de la misma, impidiendo o reduciendo la formación de alquitranes (Yamada, 1959; Smicek y Cerny 1970).

Las temperaturas utilizadas en este tipo de procesos, 200-650ºC según Abram (Abram, 1974), 400-800ºC según "LURGI" (Lurgi, 1980), son considerablemente menores que las necesarias en los que utilizan activación física, que pueden llegar hasta los 1200ºC (Abram, 1974; Stoeckli y Huber, 1977; Lurgi, 1980).

El rendimiento ~~de ambos procesos~~ del proceso de activación física, cociente entre el peso de carbón activado obtenido y la materia prima empleada, es considerablemente menor, como resultado de los diferentes mecanismos implicados, así como por las diferente temperaturas utilizadas.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Un factor importante en el proceso de activación química es el denominado "coeficiente de impregnación" o "relación de activante", definido como el cociente entre el peso de agente activante y materia prima, en base seca. Cuando se utilizan pequeños coeficientes de impregnación el incremento en volumen de poros en el producto final es debido al aumento del número de microporos (Smicek y Cerny, 1970). Cuando el grado de impregnación es elevado se produce un incremento del número de poros de mayor diámetro en detrimento de los microporos, por lo tanto puede ajustarse esta variable para conseguir la estructura porosa adecuada (Abram, 1973; Nacco y Aquarone, 1978; Hashimoto y col., 1979).

2.2.1.3 Tipos de activantes.

Los activantes físicos más frecuentemente utilizados son, p.e., el dióxido de carbono (Wolf, 1964; López-González y Rodriguez-Reinoso, 1972), el vapor de agua (Yamasaki,1956; Kutanov, 1964), gases de combustión (Swetzer, 1957), oxígeno y aire (González y col., 1979; Linares-Solano y col., 1980), ozono, que se ha estudiado recientemente con buenos resultados (Rice, 1980)...

Entre los activantes químicos, los más utilizados son el cloruro de cinc (Dutta, 1957; Yamada, 1959; Nacco y Aquarone, 1978), el ácido fosfórico (Nacco y Aquarone, 1978) el hidróxido potásico (Inone, 1956; Durie y Schafer, 1979), el carbonato potásico (Durie y Schafer, 1979)... Así como mezclas

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

más o menos complejas de cloruro de cinc y otros cloruros o distintos compuestos (Yamada, 1960; Polvko, 1963)...

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.2.2 TECNOLOGIA DE LA ACTIVACION CON CLORURO DE CINC.

2.2.2.1 Elección de la materia prima.

Para la preparación de carbones activados con cloruro de cinc se usan materiales de pártida baratos y fácilmente accesibles: serrín, huesos con bajo contenido en cenizas, cáscaras de coco, cáscaras de almendra, etc. La elección de la materia prima se basa en dos aspectos principalmente: consideraciones económicas y buena capacidad del material de pártida para adsorber el cloruro de cinc.

2.2.2.2 Tecnología de la fabricación.

En la figura 2.1 se muestra el diagrama de flujo para la producción de carbón activado prensado mediante la activación con $ZnCl_2$. En el se pueden distinguir las siguientes etapas (Smicek y Cerny, 1970):

a) Impregnación: Para carbones pulverizados la materia prima se mezcla a temperatura ambiente en cilindros de mezcla con la disolución de cloruro de cinc, en operación por cargas. La relación de activante depende del material de partida. Para los carbones prensados la mezcla se realiza a

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

elevadas temperaturas en una máquina agitadora, calentada por vapor. El tiempo de mezclado depende de la acidez del cloruro de cinc (las soluciones ácidas acortan el tiempo, pero debido a su efecto corrosivo es preciso utilizar un mezclador de bronce). El tiempo de esta operación es de unas tres horas.

Durante el amasado, que se lleva a cabo a 90ºC, la materia prima suele descomponerse, formándose una masa plástica que se espesa por adición de carbón vegetal, ajustándose de este modo su plasticidad con objeto de que pueda ser procesada en el extrusor.

b) Extrusión (para carbones activados prensados): La masa plástica anterior es enfriada rápidamente y entonces extruida. Se utilizan tanto la extrusión horizontal como la vertical en operación intermitente. Es deseable que todas la partes del extrusor que tengan que estar en contacto con dicha masa esten recubiertas de bronce, y se utilicen presiones superiores a 500 atmósferas. La masa se extruye a través de una matriz de bronce con agujeros del diámetro deseado (2-6mm.).

c) Secado: La etapa de secado para el material en polvo puede combinarse con la activación en una operación simple. En la producción de carbones prensados el producto extruido es secado en secadores rotatorios a temperaturas superiores a 180ºC, donde las largas barras extruidas (de más de un metro de longitud) se rompen, dando lugar a cilindros de 3 a 12 mm. de longitud.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

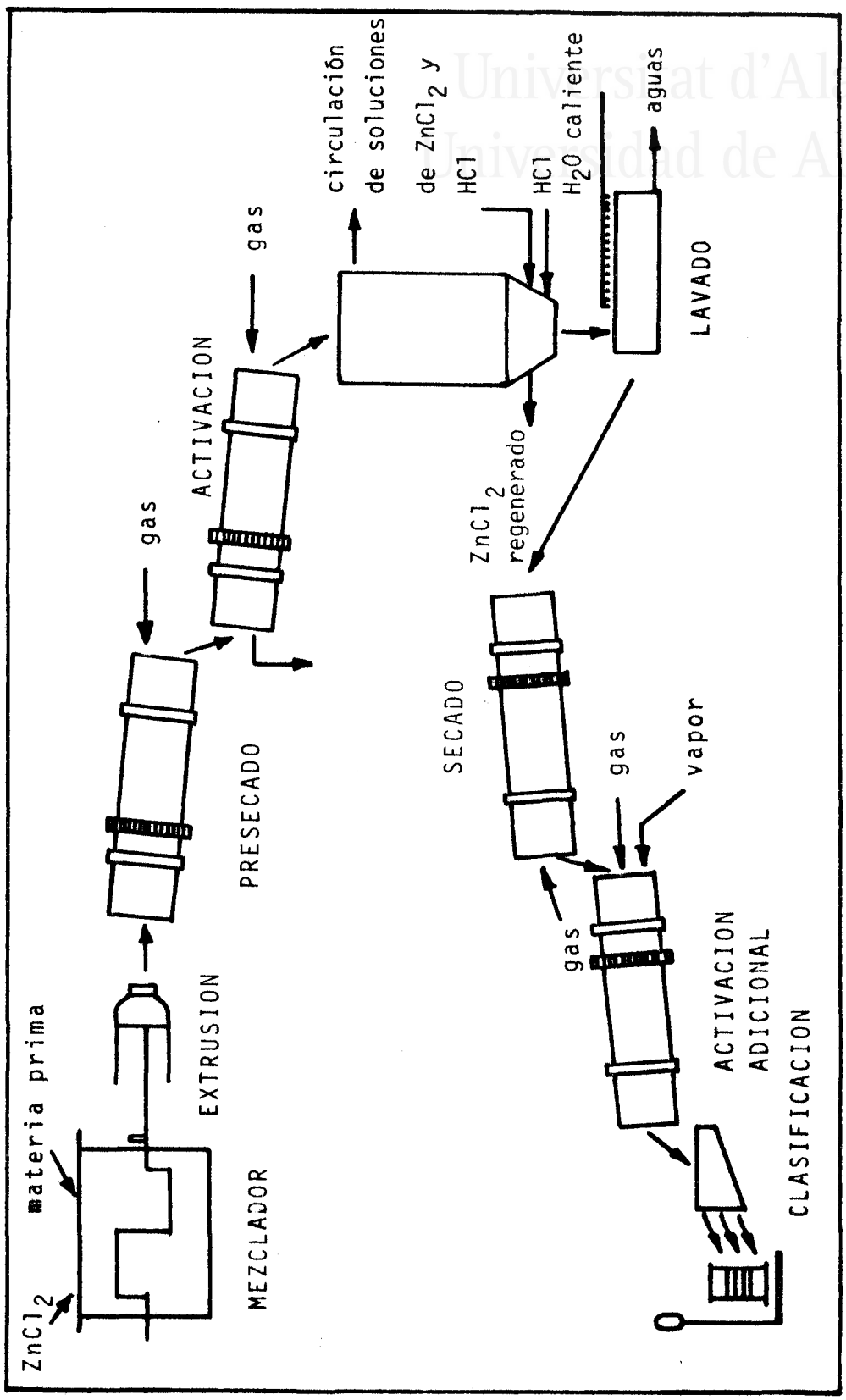


Figura 2.1. Diagrama de flujo para la producción de carbón activado prensado por activación con $ZnCl_2$.

FACULTAD DE CIENCIAS
BIBLIOTECA
ALICANTE

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

d) Activación: La activación de los carbones en polvo puede llevarse a cabo simultáneamente con el secado en hornos rotatorios de llama, excluyendo el aire. En el primer tercio del horno el material se enriquece en cloruro de cinc por la condensación de los vapores presentes en la corriente gaseosa que circula en contracorriente a través del horno. En la siguiente sección, la materia prima se descompone por elefecto deshidratante del cloruro de cinc. En la sección de secado se evapora prácticamente toda el agua pudiéndose formar cloruro de cinc sólido, que se adhiere a las paredes. En la sección de activación, el proceso de carbonización de la masa se completa a temperaturas de 600-700ºC, parte del cloruro de cinc se volatiliza y sale como vapor. En la sección superior del horno se forma una niebla de este compuesto que es arrastrada por los vapores en forma de aerosol y conducida a la sección de condensación, donde se recupera en su mayor parte el $ZnCl_2$. El producto activado que abandona el horno es un material negro, que contiene predominantemente carbono y agente activante.

La activación de carbones prensados se lleva a cabo de un modo similar, con la única diferencia de que la alimentación es ahora un producto presecado y granular.

e) Eliminación del cloruro de cinc: El producto activado contiene una parte considerable del activante utilizado en la impregnación, que se recupera por lixiviación. El sólido se lava con soluciones sucesivamente más débiles hasta que prácticamente todo el cloruro de cinc se ha disuelto. La forma-

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

ción de cloruro de cinc básico, díficilmente soluble, se puede prevenir añadiendo ácido clorhídrico a las soluciones. El proceso de lixiviación es el mismo en el caso de los carbones en polvo y granulares.

Las soluciones de cloruro de cinc gastadas se devuelven al proceso, directamente, o concentradas en evaporadores adecuados. Las soluciones diluidas se utilizan para la lixiviación en las primeras etapas.

f) Extracción: Después de la lixiviación normal, el producto se extrae con ácido clorhídrico (1:3) diluido y caliente, con el fin de eliminar las últimas trazas de cloruro de cinc, especialmente la parte que es insoluble en agua. Este proceso dura varias horas.

g) Lavado: El producto extraido se lava hasta que su acidez y presencia de cloruros se reduzca a la cantidad requerida en la especificación.

h) Molienda (para polvo): Los gránulos del material lavado son demasiado gruesos para muchas aplicaciones, por lo que el tamaño deseado se obtiene por molienda húmeda en molinos de porcelana o silex.

i) Secado: Gran parte del agua en la suspensión que sale del molino se elimina en filtros rotatorios de vacio de tipo usual. El producto filtrado se seca en secadores calen-

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

tados por vapor.

j) Homogeinización: Es la operación final en la producción de carbón activado. Para este fín se utilizan cilindros excéntricos. Los productos prensados se clasifican mediante aparatos rotatorios o vibrantes, antes de la homogeinización.

k) Condensación de los vapores de cloruro de cinc: Los gases que abandonan el horno contienen este compuesto, tanto en forma de vapor como de aerosol. Dependiendo del tipo de carbón activado, del 30 al 65% del cloruro de cinc que se utiliza en la impregnación puede encontrarse en los gases. Gran parte se recupera pasándolo por paneles de condensación, devolviéndose al proceso. El cloruro de cinc no condensado se puede recuperar pasando los gases en contracorriente con soluciones diluidas de este compuesto en una torre de gres. Este tipo de extractores puede suplirse por electrofiltros, que son mucho más efectivos para recuperar el aerosol de cloruro de cinc.

2.3 ESTRUCTURA DEL CARBON ACTIVADO.

2.3.1 ESTRUCTURA MICROCRISTALINA ELEMENTAL.

El carbón activado, como se indicó en el Apartado 2.1 , posee una estructura microcristalina elemental de tipo grafítico (Nightingale, 1962). De acuerdo con las ideas de Berval (Berval, 1924), confirmadas posteriormente por muchos

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

autores, el grafito se compone de capas planas formadas por tomos de carbono agrupados en hexágonos regulares,similares a los de los anillos aromáticos. La estructura se extiende por todo el espacio formando los cristales del grafito. Las distancias y agrupamiento se muestran en la figura 2.2.

La estructura del carbón activado está menos perfectamente ordenada que la del grafito. Sobre la base de análisis de rayos X se propusieron dos tipos de estructura para los carbones activados (Railey, 1947). El primero consiste en cristales elementales, análogos a los del grafito, en dos dimensiones, formando placas planas, pero ahora en lugar de ser paralelas como en el grafito, forman distintos ángulos con la perpendicular, superponiéndose irregularmente. Se conoce con el nombre de "agrupamiento turboestrático" (Biscoe y Warren, 1942). La orientación entre los microcristales es totalmente al azar y sus dimensiones dependen de la temperatura de cartonización. Normalmente los microcristales estan constituidos por elementos del orden de tres placas de grafito, con extensión del orden de nueve hexágonos, aumentando las dimensiones con la temperatura (grafitización).

El segundo tipo de estructura consistiría en una red espacial entrecruzada y desordenada de los hexágonos de carbono, que resulta de la rotura de las capas grafíticas. Esta estructura estaría posiblemente estabilizada por la presencia de heteroátomos, principalmente por el oxígeno, como se ha comprobado en carbones activados obtenidos a partir de sustancias con elevado contenido en este elemento (Smicek y Cerny,1970).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

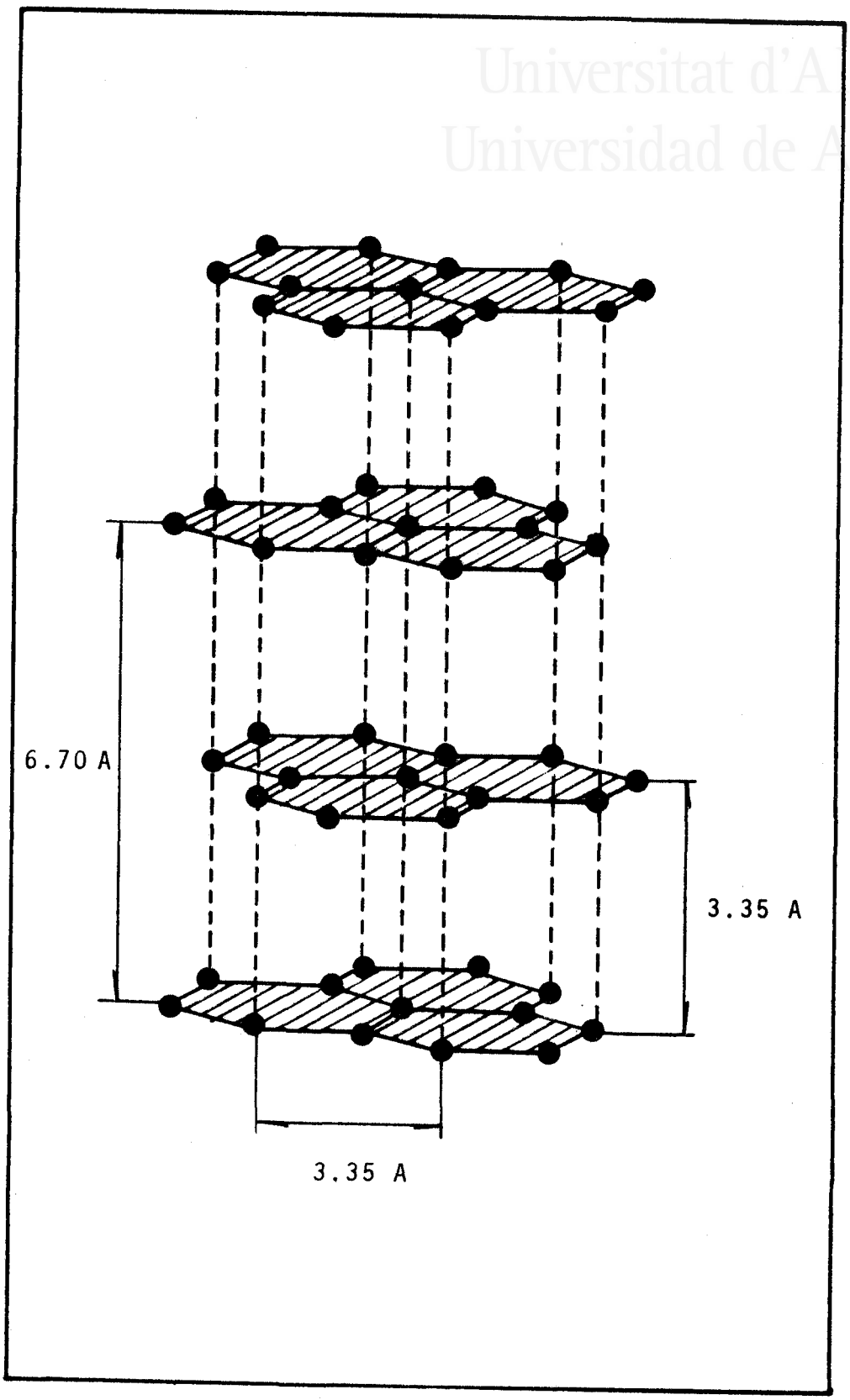


Figura 2.2. Estructura del grafito.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Estudios mediante rayos X han puesto de manifiesto que coexisten ambas estructuras. La primera predominaría a temperaturas de tratamiento relativamente bajas, disminuyendo en favor de la segunda conforme aumenta la temperatura (Franklin, 1950). En función de estas consideraciones, los materiales carbonosos se pueden dividir en dos clases (con excepción del diamante): grafitizados (blandos) y no grafitizados (duros) (Franklin, 1951).

La grafitización de las sustancias carbonosas ocurre a temperaturas superiores a los 1000ºC. El proceso consiste en la reacción del carbono desorganizado, aumentando las dimensiones de las capas grafíticas.

Los materiales no grafitizados presentan intrincada estructura de microcristales orientados al azar, entrecruzados y con numerosos huecos entre ellos, lo cual implica una elevada dureza y una muy desarrollada estructura porosa. Esta circunstancia no se presenta en los no grafitizados, donde se alcanza una estructura mucho más ordenada y similar a la del grafito, con pocos huecos y con las placas grafíticas prácticamente paralelas.

2.3.2 POROSIDAD.

Durante el proceso de activación se abren los espacios entre los microcristales por eliminación (vaporización) de distintos compuestos orgánicos, posteriormente el carbono

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

desorganizado, e incluso parte del carbono organizado constituyente de los microcristales, formándose huecos que se denominan poros. Un adecuado proceso de activación ocasiona gran número de poros, de modo que el material adquiere una elevada superficie interna (paredes de los poros) que es la principal responsable de la capacidad adsorbente de los carbones activados.

La estructura de los carbones activados convencionales presenta una distribución de tamaños de poro que abarca un amplio rango. Para su estudio se ha dividido en tres zonas (Dubinin, 1955; Everett, 1972). Macroporos, mayores de 500 A, mesoporos en el intervalo de 20 a 500 A y microporos con anchura menor de 20 A.

La formación de poros de gran tamaño se debe a la reacción del carbono organizado. Se van formando (abriendo) nuevos poros y se ensanchan los ya existentes conforme progresa la reacción. Cada uno de los tres tipos de poro tiene un importante papel en el proceso de adsorción. El papel principal lo desempeñan los microporos, debido a su gran superficie específica, superior en muchos casos a los 1000 metros cuadrados por gramo. Son los responsables de la mayor parte de la capacidad adsorbente de los carbones activados, siempre que las moléculas de adsorbato tengan las dimensiones adecuadas para poder penetrar en estos poros, sería el caso de los gases. La función de los mesoporos es doble. Primero, a presiones relativas suficientemente elevadas permiten la condensación capilar del

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

adsorbato, con el consiguiente incremento en adsorción. Segundo, sirven de vía de acceso al adsorbato a los microporos, ya que solo una pequeña parte de ellos conducen directamente a la superficie externa.

Por otra parte, los mesoporos desempeñan un importante papel en la adsorción de solución cuando las moléculas de adsorbato son relativemente grandes, no teniendo acceso a los microporos, siendo entoces los mesoporos los responsables de la capacidad de adsorción de los carbones activados. (Kipling, 1965).

El papel de los macroporos es el de proporcionar el acceso a la red interior de meso-microporos a las moléculas de adsorbato. Debido a su pequeña superficie la cantidad adsorbida sobre sus paredes es insignificante, y dadas sus dimensiones tampoco es viable la condensación capilar (Smicek y Cerny, 1970). Cuando el carbón activado se utiliza como soporte de catalizadores los poros de mayor tamaño adquieren importancia, pues el catalizador puede penetrar sólo hasta un cierto tamaño de poro, creándose los centros activos sólo en poros mayores.

Dubinin ha clasificado los carbones activados en dos tipos estructurales límite (Dubinin y col., 1949), de acuerdo con su comportamiento a presiones relativamente bajas (menores de 0.2 atm.) en la adsorción de vapores. Al primer tipo pertenecen los carbones los carbones esencialmente microporosos y al segundo aquellos con poros de gran tamaño. Hay un tercer

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

tipo , que correspondería a los que presentan un porcentaje comparable de micro, meso y macroporos. Forman el grupo estructural mixto.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

La distribución de tamaños de poro y superficie específica dependen marcadamente del proceso de obtención del carbón activado y puede variar ampliamente. Seleccionando el activante adecuado y aumentando el grado de activación se puede incrementar la proporción de meso y macroporos (Hashimoto y col., 1979), sin embargo, y como consecuencia, se incrementan los costes y se puede perder resistencia mecánica.

2.3.3 ESTRUCTURA QUIMICA.

Las propiedades adsorbentes de un carbón activado vienen determinadas por su porosidad , y también por su composición química. la componente decisiva de la fuerza de adsorción sobre una superficie de carbón altamente crdenada son las componentes de dispersión de las fuerzas de van der Waals e interacciones de transferencia de carga (Matson y col., 1969). En los carbones activados existen además perturbaciones estructurales, capas grafíticas imperfectas en los cristales, cambios de agrupamiento de las nubes electrónicas en el esqueleto de carbono, etc. (Dacey y Thomas, 1954). Como resultado aparecen valencias insaturadas residuales, o electrones desapareados, con el consiguiente efecto en las propiedades de adsorción de los carbones activados (Kiselev, 1957).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Los carbones activados contienen dos tipos de "impurezas". La primera de ellas consiste en elementos unidos químicamente, principalmente oxígeno e hidrógeno. Estos elementos pueden proceder de la materia prima como resultado de una imperfecta carbonización, quedando el carbón grupos residuales. También se pueden unir químicamente durante la activación o aparecer posteriormente por procesos de quemiadsorción u oxidación de la superficie (Smicek y Cerny, 1970).

El segundo tipo de impurezas son las cenizas, parte inorgánica del carbón activado. El contenido en cenizas varia ampliamente según el tipo de carbón y el proceso de obtención (del 1 al 18% en los comerciales (Lurgi, 1980)). Las cenizas se pueden extraer por tratamiento del carbón activado con ácidos minerales (Blackburn y Kipling, 1955; López-González y Rodríguez-Reinoso, 1972).

Las cenizas afectan considerablemente la capacidad de adsorción de los carbones activados. También presentan un efecto catalítico en la activación con vapor de agua (Long, 1950). El hierro y otros componentes tienen fuertes efectos catalíticos en las reacciones de los materiales carbonosos con dióxido de carbono (Weiss, 1962).

De mayor efecto sobre la adsorción y otras propiedades es la presencia de oxígeno e hidrógeno (Emmett, 1948, Dubinin y Zaverina, 1949a; Kipling, 1956), que forman parte de la estructura química del carbón activado, ya que a diferencia

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

de las cenizas estos elementos estan unidos químicamente al carbono.

Los átomos de carbono que ocupan los defectos estructurales se encuentran parcialmente insaturados, están rodeados por menor número de átomos de carbono vecinos, y son por tanto más reactivos, pudiendo por tanto fijar heteroátomos (de Boer, 1940; Laine, 1963), creando centros donde se pueden adsorber sustancias polares como el agua o el amoníaco (Spencer,1958) y reducen la movilidad del nitrógeno adsorbido (Griffiths, 1964).

2.4 ADSORCION.

Como ya se ha indicado en repetidas ocasiones la principal carcterística de los carbones activados es su gran capacidad de adsorción. Por ello resulta conveniente detenerse en el estudio del proceso de adsorción, ya que es fundamental a la hora de caracterizar a lo adsorbentes.

La adsorción involucra las interfases sólido-gas y sólido-líquido. En la superficie de un sólido (adsorbente) se produce un aumento de la concentración de alguno de los componentes de la fase gaseosa o líquida (adsorbato). Al fenómeno contrario se le conoce como desorción. Así pues, la adsorción-desorción es un fenómeno superficial, no hay penetración de las sustancias adsorbidas en el seno del adsorbente. Este hecho lo distingue de la absorción donde si se produce la citada

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

penetración.

La adsorción de un gas sobre una superficie puede tener lugar por medio de dos mecamismos. En el primero, el adsorbato se une a la superficie por fuerzas relativamente débiles, de la misma naturaleza que las de condensación (Dubinin, 1964). La naturaleza química de la molécula adsorbida permanece prácticamente inalterada y la energía involucrada es del orden de 10 Kcal/mol o menor. La cantidad adsorbida disminuye rápidamente al aumentar la temperatura, como ocurre con la condensación y prácticamente no tiene lugar a temperaturas superiores al punto de ebullición normal del adsorbato. La velocidad de adsorción es muy elevada y muestra muy poca dependencia con la temperatura (Hayward, 1964). Se le conoce como "adsorción física".

En el segundo de los mecanismos los electrones del adsorbato son cambiados o compartidos por los del adsorbente, de forma que virtualmente ocurre una reacción química. Como se puede observar por las energías intercambiadas en estos procesos, del orden de 10-100 Kcal/mol, se forman verdaderos enlaces químicos (Zarifiyanz, 1967). La temperatura, como en el caso anterior, disminuye la cantidad adsorbida en el equilibrio, aunque en menor proporción. Sin embago, favorece notablemente la cinética de adsorción, al igual que en las reacciones químicas exotérmicas. Es la conocida como "adsorción química" o "adsorción activada" (Langmuir, 1918).

Hay un tercer mecanismo, intermedio entre los dos

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

anteriores que se conoce como "adsorción por transferencia de carga", donde se forman enlaces más fuertes que en la adsorción física pero más débiles que en la activada (de Boer, 1956).

Otra diferencia significativa entre la adsorción física y la química es que en la primera se pueden adsorber varias capas moleculares, mientras que en la quemiadsorción no tiene lugar más allá de la primera capa (Brunauer y col.; 1938). El que se produzca uno u otro tipo de adsorción depende de la temperatura, de la naturaleza de la superficie, de su afinidad por el adsorbato y otros factores (Dacey, 1958).

2.4.1 EQUILIBRIO DE ADSORCION.

El equilibrio de adsorción es un equilibrio dinámico, donde el número de moléculas que por unidad de tiempo abandonan la superficie del adsorbente, es igual al número de moléculas de las mismas que son adsorbidas por unidad de tiempo. El número de moléculas en el estado adsorbido permanece constante.

Para un sistema concreto adsorbato-adsorbente, la cantidad adsorbida en el equilibrio es una función de la presión del adsorbato en la fase gaseosa y de la temperatura. A temperatura constante, la cantidad adsorbida depende únicamente de la presión. Esta representación del equilibrio, isoterma de adsorción, es la más frecuentemente utilizada.

Según la forma de la isoterma de adsorción los sistemas se han clasificado en diversos tipos por distintos

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

autores (Brunauer, 1944; Giles y McEwan, 1957, Pierce y Smith, 1960).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

2.4.2 CONDENSACION CAPILAR.

Si se considera un adsorbente en contacto con un gas, a presiones relativas (presión de adsorbato en la fase gaseosa/presión de saturación del adsorbato a la temperatura del sistema) sucesivamente crecientes, a las presiones relativas bajas la superficie se recubre con una capa estadística de moléculas. Se habla entonces de adsorción monomolecular. Un aumento de presión produce el depósito de una segunda capa, y así sucesivamente. Se habla de adsorción multimolecular.

Si el adsorbente contiene poros de dimensiones adecuadas, varios diámetros de moléculas de adsorbato (mesoporos), cuando se alcanzan presiones relativas del orden de 0.2-0.3 ocurre el fenómeno de condensación capilar. La cantidad adsorbida aumenta con respecto a la adsorción multimolecular correspondiente a una superficie plana en las mismas condiciones. Ambos procesos de adsorción se superponen (Zsigmondy, 1911).

Como resultado de un aumento de presión, aumenta el número de capas adsorbidas, que pueden llegar a juntarse en la estrecha sección del microporo, dando lugar a un menisco del adsorbato condensado. Cuando el líquido moja la superficie este menisco es cóncavo y sobre él, las moléculas condensan a presiones menores que la de saturación en el seno de la fase

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

gaseosa. Conforme va aumentando la presión la condensación tiene lugar en poros sucesivamente más anchos.

Este fenómeno de la condensación capilar es el responsable de la histéresis observada en la isoterma de adsorción-desorción.

2.5 PROPIEDADES Y CARACTERIZACION.

Las propiedades más significativas de los carbones activados son, como ya se ha indicado anteriormente, las que le confieren su gran capacidad adsorbente. Estas propiedades se pueden dividir en dos grupos: físicas y químicas. Las primeras, derivadas de la estructura porosa, son la superficie específica y distribución de tamaños de poro. Las segundas son responsables de la afinidad entre el adsorbente y adsorbato, que depende de los grupos funcionales residuales de que dispone el carbón activado y de la naturaleza química, forma y estructura de la molécula de adsorbato.

Otra propiedad que se puede incluir en el segundo grupo y que puede no tener un efecto importante en ciertos casos, pero que resulta decisiva en otros, es el contenido en cenizas y su composición. Las cenizas son responsables de posibles actividades catalíticas y en cualquier caso tienen un cierto efecto sobre la capacidad de adsorción.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

2.5.1 SUPERFICIE ESPECIFICA.

La determinación de la superficie específica se basa en los datos de adsorción. Un procedimiento clásico para su determinación (Brunauer y col., 1938) se basa en la determinación de la cantidad adsorbida necesaria para completar una monocapa estadística (V_n). Representando en coordenadas de $P/(P-P_o)$ y P/P_o los datos obtenidos de la isoterma en la zona de presiones relativas entre 0.05 y 0.35, resultará una recta de la que se puede calcular dicho volumen de monocapa:

$$P/(P-P_o) = 1/CV_m + (C-1)/CV_m \cdot P/P_o$$

así como el valor de C, constante característica de la ecuación de B.E.T. de cuya dependencia con la temperatura se puede obtener cierta información acerca de la porosidad.

Otro procedimiento se basa en la teoría del potencial de Polanyi (1916) de la que se obtiene la ecuación de Dubinin (Dubinin y Zaberina, 1949b).

En el caso de sólidos microporosos, como los carbones activados, la determinación de la superficie específica resulta algo problemática. Algunos autores (Arnell, 1948; Culver, 1948) basándose en medidas de difracción de rayos-X apoyan la validez de la teoría de B.E.T.. Se supone que la adsorción en microporos tiene lugar analogamente a la adsorción en macroporos y superfi-

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

cies planas. Es decir, las fuerzas de interacción no se extienden más allá de la primera capa adsorbida, la cantidad V_m mantiene su significado físico. Arnel y Culver encontraron coincidencia entre las superficies obtenidas de las isotermas de adsorción y las obtenidas por suma de las correspondientes a los cristales elementales, medidas por difracción de rayos-X. Por otra parte Dubinin, en carbones preparados a partir de policloruro de vinilo, obtuvo resultados significativamente diferentes por los citados métodos (Dubinin y col., 1961). Concluyendo que los dos métodos para la determinación de la superficie específica son dificilmente comparables, no habiendo relación entre ellos (Wynne y Jones, 1964).

Otros resultados apoyan la validez del primer procedimiento, basándose en consideraciones termodinámicas (Everett, 1958). Sin embargo, otros autores (Pierce, 1949; Kiselev, 1958; Dubinin, 1969) niegan el hecho de que V_m tenga significado físico en adsorbentes microporosos. En las primeras etapas de adsorción los microporos se llenan de adsorbente en estado líquido, careciendo de sentido el concepto de monocapa.

Kipling y Wilson niegan el siginificado físico de V_m en carbones poco activados, admitiéndolo en productos de alto grado de activación (Kipling y Wilson, 1960). Por esta razón denominan a la superficie específica deducida a partir del volumen de monocapa "superficie específica nominal" (Kipling y col., 1964). Este quizá sea el criterio más adecuado, hoy por hoy, para la caracterización de los carbones activados

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

(Smicek y Cerny, 1970; Berenguer, 1980), siendo el método B.E.T. el más ampliamente utilizado en cuanto a productos comerciales se refiere.

Sin embargo la ecuación de Dubinin, o las posteriores derivadas a partir de ella, representan más adecuadamente el proceso de adsorción en sólidos microporosos. Ahora bién, tanto la teoría de B.E.T. como la de Dubinin permiten seguir la evolución de la estructura porosa (Dollimore, 1976; Martín y col., 1981), manteniéndose todavía la polémica en cuanto a cuál de las dos teorías representa mejor la adsorción.

2.5.2 DISTRIBUCION DE TAMAÑOS DE PORO.

La característica más importante de un adsorbente es la distribución de la superficie entre los distintos tamaños de poro. El dato de superficie específica por si sólo, indica la capacidad de adsorción de moléculas de tamaño similar a la del adsorbato utilizado para determinarla, pero dice poco acerca de la capacidad de adsorción de moléculas de tamaño diferente. Este campo lo cubre la distribución de tamaños de poro, que, sin embargo es un dato que no está muy extendido en la práctica de los productores de carbones activados.

Para su estudio los poros del carbón activado, y de los adsorbentes en general, se clasifican en tres grupos, atendiendo a su tamaño:

Microporos-------diámetro inferior a 2 nm.

Mesoporos--------diámetro entre 2 y 50 nm.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Macroporos-------diámetro superior a 50 nm.

Las técnicas instrumentales para su estudio son varias. Para la macro y parte de la mesoporosidad, hasta 7.5nm. (Drake y Ritter, 1945), la técnica más adecuada es la porosimetría de mercurio. Para completar el estudio de la mesoporosidad debe hacerse una interpretación de los datos obtenidos de la isoterma de adsorción de nitrógeno, helio u otro adsorbente adecuado a las temperaturas de sus puntos normales de ebullición. Por último, la microporosidad se puede estudiar en función de los resultados de la adsorción de distintos adsorbatos sobre el mismo producto, en las condiciones anteriores, ya que cada uno de ellos será accesible a poros de distinto tamaño.

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

2.6 APLICACIONES.

Como ya se ha indicado, el término carbón activado engloba un gran número de productos con una amplia gama de propiedades. En función de las mismas y atendiendo principalmente a dos de ellas, se pueden clasificar en cuatro grupos. La primera de las propiedades implicadas, y quizá la más significativa, es la distribución de tamaños de poro, que permite la clasificación:

- Carbones para adsorción en fase gaseosa
- Carbones para adsorción en fase líquida

En el primer tipo se incluyen aquellos con estructura esencialmente microporosa, presentando una ausencia total de mesoporos. En el segundo grupo se encuentran aquellos cuyo porcentaje de mesoporos es comparable al de micro y macroporos, siendo, por tanto, capaces de adsorber moléculas de tamaño relativamente grande.

La segunda de las propiedades que se indica es la del tamaño de partícula, en función de la cual se pueden calsificar en:

- Carbones activados granulares
- Carbones activados en polvo

Combinando los cuatro grupos mencionados se obtienen sólo tres tipos de carbones activados con aplicación industrial. Los carbones en polvo presentan un comportamiento antieconómico

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

en la industria, debido a la dificultad que implica su manejo, elevada pérdida de carga, pérdidas de arrastre, etc. (Smizek y Cerny, 1970).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Así pues, se pueden establecer los siguientes tres grupos para el estudio de las aplicaciones de los carbones activados:

- carbones activados granulares para fase gaseosa.
- carbones activados granulares para fase líquida.
- carbones activados en polvo para fase líquida.

Hasta ahora solamente se han considerado las propiedades de adsorción. Sin embargo, existen otra serie de características que los habilitan para otro tipo de procesos, las cuales, en definitiva, están relacionadas con su gran superficie específica. Las aplicaciones que implican alguna circunstancia especial se discutirán brevemente al final del presente apartado.

a) Carbones activados granulares para fase gaseosa.- En primer lugar destaca su aplicación en la recuperación de disolventes. Así, en muchas industrias en las que se han de dar formas específicas a los materiales que éstas elaboran, tal como plásticos, fibras, etc., para conseguirlo se emplean soluciones o geles de tales productos en disolventes orgánicos; posteriormente se eliminan los disolventes por tratamiento con aire o vapor, obteniéndose unas corrientes en estado muy diluido, siendo preciso para la economía del proceso la recupera-

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

ción de los disolventes. Hoy por hoy, resulta más ventajoso el tratamiento con carbón activado, que supera en eficacia a la absorción y condensación. Estas alternativas no son viables a las bajas concentraciones implicadas en estos casos, aunque dan buenos resultados a presiones relativas elevadas (Rowe, 1964).

Esta característica (alta efectividad a bajas concentraciones) los hace utilizables en acondicionamiento de aire (Phillip y Partin, 1980), donde haya productos indeseables en bajas concentraciones. Así, se utilizan para eliminar olores, para mantener por debajo de los límites explosivos mezclas de aire con sustancias orgánicas...(Urbacova, 1960; Moncrieff, 1946).

Otra aplicación importante es en respiradores, máscaras antigás, aunque en este caso se precisa de un acondicionamiento del carbón activado. Se impregna con óxidos de cobre, cinc, plata (Hormats y col., 1951; Patente alemana, 1958) que catalizan diversas reacciones aumentando la efectividad de los filtros. Combinándose la retención de los compuestos con la reacción química.

Los carbones activados para este tipo de procesos son por norma general microporosos y han de presentar un gran poder de adsorción para un gran número de sustancias. Se preparan en forma de aglomerados de diversas formas y tamaños dependiendo de la aplicación. Las normas en cuanto a tamaño de partícula

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

son especialmente estrictas en el caso de las máscaras de gas, donde la presencia de canalizaciones haría peligrosa su utilización, ya que disminuyen considerablemente la eficacia.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Los carbones activados saturados se regeneran por acción del calor, y normalmente con el uso de vapor de agua. Del condensado posterior se pueden recuperar facilmente los disolventes.

Industrialmente se diseñan adsorbedores continuos en ciclos regnerativos, donde hay dos o más adsorbedores, estando continuamente uno en operación y el otro, u otros, en alguna de las etapas de regeneración (Bradzle, 1956).

Otra de las aplicaciones importantes es la purificación de aire con fines industriales. El carbón activado se usa frecuentemente para purificar aire comprimido en el procesado de alimentos. También se utiliza ampliamente en la recuperación de benceno de gas ciudad, en este caso hay una dificultad adicional, la presencia de sulfhídrico, que reacciona en la superficie del carbón con el oxígeno dando azufre elemental. Por otra parte, las sustancias adsorbidas pueden polimerizar dando resinas o gomas, pudiendo producir, como en el caso anterior, obstrucciones que disminuyen la eficacia del adsorbente. Se requiere pues un acondicionamiento de las corrientes a tratar para eliminar estos productos.

También se utilizan en recuperación de gasclina,

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

propano y butanos de gas natural. De los procesos continuos que se han experimentado sólo se ha utilizado a escala industrial el conocido como "hiperadsorción" (Fair y col., 1958). El lecho de carbón activado baja por una columna por gravedad, atravesando sucesivamente etapas de adsorción, rectificación y desorción, alimentándose de nuevo a la zona superior de la columna. En la Tabla 2.1 se resumen las aplicaciones más importantes de los carbones activados para fase gaseosa.

Carbones activados para adsorción de fase líquida.- La adsorción de fase líquida es, quizá, el campo más importante de aplicación de los carbones activados. Se utiliza en muchas industrias, pero el proceso que más auge está teniendo en los ultimos años es el tratamiento de aguas residuales con diversos usos.

Se utiliza ampliamente en el acondicionamiento de vinos, licores y cervezas (Nowak y Brauwelt, 1955; Kaiser y Brauwelt, 1957). Elimina sabores y olores indeseables producidos por un gran número de sustancias, todas ellas en bajas concentraciones (Singleton y Draper, 1962). Sin embargo, hay que ajustar muy bien las dosis, ya que un tratamiento excesivo disminuiría considerablemente la calidad de los productos. Se requieren carbones con una cierta selectividad.

El origen del desarrollo industrial de los carbones activados se encuentra en la industria azucarera, donde se sigue utilizando ampliamente, tanto en la industria del azucar

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

TABLA - 2.1

PRINCIPALES APLICACIONES DE LOS CARBONES ACTIVADOS PARA ADSORCION DE FASE GASEOSA.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

	Industria	Disolvente
Recuperación de disolventes	Imprenta	Tolueno, benceno
	Lavado en seco	Petróleo, benceno tricloroetano
	Rayón	Eter, alcohol, acetona
	Caucho, asbestos	Petróleo, tolueno, benceno
	Celuloide	Alcohol
	Plásticos	Alcohol, acetona ésteres
Acondicionamiento de aire	Desodorización de aire	
	Respiradores	
	Filtros industriales	
	Máscaras de gas	
Separación de mezclas gaseosas	Recuperción de benceno de gas ciudad	
	Recuperación de benceno, gasolinas propano y butanos de gas natural	

FACULTAD DE CIENCIAS
BIBLIOTECA
ALICANTE

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

de caña como de remolacha.

Las técnicas de aplicación de los carbones activados en polvo son esencialmente dos:

- Contacto discontinuo
- Filtración continua

Hay un tercer método que es una combinación de los dos anteriores.

El primero de ellos es un proceso por cargas. Se mezcla el carbón activado con la solución a tratar, y después de un cierto tiempo se filtra para eliminar el carbón activado. El segundo consiste en pasar continuamente la solución a través de un filtro incluido en un ciclo regenerativo. El proceso combinado aprovecha las ventajas de ambos. El filtro se recubre con una capa de carbón activado "nuevo", y la solución a tratar se mezcla con carbón regenerado, volviéndose a filtrar por un filtro de tierra diatomea para eliminar los restos de carbón activado que pudieran haber atravesado el primer filtro. El proceso discontinuo requiere mayores cantidades de adsorbente, aunque de menor calidad que el necesario para el tratamiento en continuo.

Los carbones activados granulares pueden aplicarse según tres procedimientos:

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

- Lecho fijo
- Lecho móvil
- En contracorriente

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

El primero de ellos es análogo al ya comentado para el caso de adsorción de gases. En el segundo se van sacando porciones de la parte inferior de la columna, se regeneran y se alimentan por la parte superior. El lecho de carbón activado se mueve periódicamente en contracorriente con la solución. En el tercero de ellos, este movimiento es continuo, la solución se bombea hacia arriba del filtro, mientras que el carbón activado lo atraviesa de arriba a bajo por gravedad. Hay que ajustar la velocidad para impedir la fluidización, que no resulta conveniente (Baker y Haskell, 1961). En el lecho expandido se aprovecha toda la superficie de las partículas, pero éstas no son libres de moverse a través del lecho, con lo que se evita la mezcla y se tienen las ventajas de la fluidización. Por supuesto, este último método es el más económico, utiliza completamente la capacidad adsorbente de los carbones empleados con los mínimos costes de instalación (Hasler, 1963; Meade y Wiley, 1963).

El carbón activado se utiliza principalmente para el tratamiento de aguas residuales (Walter, 1974; Martin, 1980; Tsezos, 1980) y plantas potabilizadoras (Knoppert y Rook, 1973; Melbourne y Willer, 1974; Iwugo, 1980). Después de una serie de operaciones de acondicionamiento, el tratamiento con carbón activado proporciona las condiciones requeridas. La aplicación de una u otra técnica y la selección del carbón más adecuado

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

requiere, dada la gran variedad de contaminantes y usos posteriores del agua tratada, un completo estudio del proceso.

Ultimamente se han desarrollado procesos continuos que utilizan carbón activado en polvo (Strenstrom y Grieves, 1977). El carbón activado en polvo se mezcla con el agua a tratar y se pasa a un tanque de sedimentación de donde se extrae continuamente el líquido sobrenadante y los lodos (por la parte inferior), que se regeneran y se vuelven a emplear en el proceso (Grieves y Strenstrom, 1977). Se utilizan carbones activados especiales con una elevada superficie específica(Crame y Grieves, 1979). Se utilizan con éxito en efluentes de refinerías (Grieves y Crame, 1980), con mejores resultados que los carbones granulares. También se utilizan con éxito en aguas residuales de la industria textil (Hockenbury y Grieves, 1979) y en tratamiento de aguas municipales (Grutsch y col. 1980)

Otra de las aplicaciones consiste en la purificación de baños electrolíticos. En éstos se van acumulando impurezas orgánicas, aceites y grasas emulsionadas, productos de la descomposición del caucho, restos de aditivos y otros, que pueden reducir la calidad de las superficies producidas. Los sólidos suspendidos se pueden eliminar por filtración, pero las sustancias disueltas o emulsionadas deben eliminarse por tratamiento con carbón activado.

También se utilizan en el refino de grasas y aceites vegetales y minerales, combustibles líquidos..., aunque en

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

este caso el coste del carbón activado resulta a vaces prohibitivo.

Entre las aplicaciones especiales destaca su utilización como catalizador. Se emplea en tratamiento de aguas potables para eliminar el exceso de cloro, ya que cataliza la reacción de este elemento con el agua y el carbono.

Los constituyentes inorgánicos, cenizas, presentan actividad catalítica para ciertas reacciones (Smith, 1959). Cataliza la reacción de oxidación del sulfhídrico, depositándose azufre elemental en los poros, se emplea en desulfuración de gases industriales, se regenera por extracción (Spichal, 1953). Se utiliza como catalizador en la descomposición de peróxido de benzoilo (Smith, 1956) y en la polimerización del etileno.

Se utilizan ampliamente como soporte de catalizadores actuando en algunos casos como promotores. Su aplicación más importante en este campo es en la síntesis de acetileno y cloruro de hidrógeno. El carbón activado se impregna con cloruro mercúrico, ajustando la acidez con un ácido del tipo del fosfórico o sulfúrico.

Otra aplicación importante es su utilización como soporte de enzimas inmovilizadas, catalizadores biológicos, que se utilizan con diversos fines, tratamiento de cervezas, oxidación de glucosa para separarla de mezclas con fructosa, etc. (Hubert, 1976; Heber y Scriban, 1973).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

También se utilizan, aunque en menor escala, en difusoras de aceite en sistemas de vacio (Turkevich Laroche, 1958), en cromatografía de gases, como soporte (Janak, 1957). Por último hay que citar su aplicación en la eliminación de yodo radiactivo (Bischoff, 1965; Anderson y col., 1962) y productos de la descomposición radiactiva en la industria nuclear (Kohrt, 1961; Bruijn, 1964).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

2.7 LA CASCARA DE ALMENDRA COMO MATERIA PRIMA.

La cáscara de almendra reune, en principio, las condiciones adecuadas para ser empleada como materia prima en la obtención de carbones activados (Smicek y Cerny, 1970; Berenguer, 1980).

Recientemente se han realizado en la Universidad de Granada una serie de estudios (p.e. Rodriguez-Reinoso y col., 1981) sobre la activación física con dióxido de carbono da cáscara de almendra carbonizada, que demuestran que los productos así obtenidos tienen muy buenas cualidades adsorbentes y pueden resultar competitivos con los comerciales.

La provincia de Alicante es la primera productora de almendra en España, como se puede apreciar en la Tabla 2.2. Su producción representa la sexta parte del total nacional. Considerando un un rendimiento del orden del 75% de cáscara con respecto a la almendra, la provincia de Alicante podría producir aproximadamente unas 32000 toneladas por año de cáscara. Así pues, se dispone de un abundante subproducto agrícola en nuestra provincia, que reune las características adecuadas como materia prima para la fabricación de carbón activado.

Se considera que puede tener interés estudiar la obtención de carbones activados químicamente a partir de cáscara de almendra. La activación química puede presentar algunas ventajas con respecto a la activación física: en primer lugar,

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Volver al índice/ Tornar a l'índex

exige más bajas temperaturas de activación que las requeridas por la activación física, y por otra parte, mediante activación química se podrían conseguir carbones activados con una mesoporosidad más desarrollada, lo que permitiría su utilización en fase líquida. Otra característica ventajosa de la activación química respecto a la física es que normalmente con la primera se obtienen mayores rendimientos.

TABLA - 2.2

PRODUCCION DE ALMENDRA EN ALGUNAS PROVINCIAS ESPAÑOLAS Y TOTAL NACIONAL (en miles de Tm)

Año	Alicante	Granada	Castellón	Lérida	España
1975	42	-	-	-	255
1976	53	-	-	-	317
1977	28	-	-	-	155
1978	55	25	36	17	307
1979	20	12	28	15	198
1981	59	30	29	23	326

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETO DE LA PRESENTE INVESTIGACION

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

3.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Ccmo se ha indicado anteriormente los carbones activados son sustancias auxiliares para muchos sectores de la industria. Las crecientes y lógicas imposiciones ambientales, la necesidad de cuidar los vertidos, el preservar el medio ambiente, etc., representan unos de los factores más influyentes en cuanto a la utilización de los carbones activados en tratamiento de aguas residuales, plantas potabilizadoras, acondicionamiento de aire, corrientes gaseosas, etc., siendo éstos algunos de los temas que más ocupan la atención de los investigadores.

Por otra parte, la reducción de los costos en la fabricación de los carbones activados, es otro de los aspectos que más preocupan, ensayándose continuamente nuevas materias primas, especialmente baratas o dificilmente aprovechables por otros procedimientos. La regeneración de los carbones activados saturados (Amicarelli y Baldassarre, 1980; Kato, 1980) contribuye decisivamente a la economía de los procesos de aplicación a gran escala.

La provincia de Alicante es la primera productora de almendras en España, con una producción media anual de unas 32000 Tm. (media de los últimos diez años). Por lo tanto, se dispone sólo en esta provincia del orden de 24000 Tm/año de cáscara de almendra.

Este subproducto se puede beneficiar por varios

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

procedimientos. El tradicional consiste en su utilización en calefacciones domésticas o como fuente de energía en pequeñas industrias, a relativamente bajo coste. Sin embargo, existen otras posibilidades como son la hidrólisis y extracción para obtener furfural junto con otros productos típicos de la degradación de la celulosa y la lignina que la constituyen. Por último, otra posibilidad de aprovechamiento racional consistiría en su utilización como materia prima para la fabricación de carbón activado.

El departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada (p.e., Berenguer, 1980) ha venido realizando con éxito investigaciones sobre la activación física de cáscara de almendra que ponen de manifiesto la utilidad de este subproducto agrícola como materia prima para la obtención de carbón activado.

Se ha considerado de interés el estudio de la activación química de la cáscara de almendra para la obtención de carbón activado. Uno de los agentes activantes más utilizados es el cloruro de cinc. En una revisión bibliográfica acerca de la utilización de este compuesto como agente activante, se ha encontrado una escasa información sobre la influencia de las variables que afectan al proceso de obtención de carbón activado por este procedimiento.

Yamada (1959) utilizó papel de filtro como materia prima y trabajó con una sola relación de activante (100%).

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Las mezclas fueron calentadas en un crisol de 100 ml. durante una hora a una serie de temperaturas comprendidas entre 140-900ºC. Empleó las capacidades de adsorción de azul de metileno, yodo y caramelo como métodos de caracterización de los carbones activados obtenidos. Los resultados muestran que la variación de las capacidades de adsorción de los distintos adsorbatos empleados siguen tendencias diferentes y no concordantes.

La monografía de Smicek y Cerny (1970), en su capítulo 2º, señala la importancia de la variable relación de activante (coeficiente de impregnación) en la activación química, desde el punto de vista de su decisiva influencia en el desarrollo de la estructura porosa de los carbones activados obtenidos por este procedimiento. Al incrementar el coeficiente de impregnación se produce un incremento del número de poros de gran diámetro y una disminución del número de los más pequeños. Esta monografía resume un trabajo de Dubinin (1949,a) indicando que el carbón activado obtenido a partir de madera de abedul, con un coeficiente de impregnación de cloruro de cinc del 200%, tiene casi exclusivamente poros relativamente anchos.

López-González y Rodríguez-Reinoso (1972) impregnan huesos de aceituna previamente carbonizados a temperaturas de 300, 600 y 700ºC con distintas soluciones de cloruro de cinc, utilizando coeficientes de impregnación de 1, 3, 12, 50 y 100%. El número total de experimentos realizados fué de diez. Todas las muestras fueron activadas a 400ºC durante 3 horas. En lo referente a la acción activante de las disoluciones de

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

cloruro de cinc sobre las muestras carbonizadas, se observó un sustancial aumento de la superficie específica en los casos en que se utilizaron disoluciones diluidas, obteniéndose el máximo valor cuando la proporción en peso de cloruro de cinc a peso de carbonizado en la disolución era del 3%.

Nacco y Aquarone (1978) utilizan como materia prima para la obtención de carbón activado químicamente levadura (Saccaromices cerevisiae), normalmente utilizada en la fermentación de las melazas de caña de azucar. Comparan el comportamiento del ácido fosfórico, carbonato potásico y cloruro de cinc como agentes activantes. La carbonización se llevó a cabo en una mufla, empleando impregnación previa a la carbonización a temperaturas de 400, 550 y 700ºC, a tiempos de 30 y 60 minutos y relaciones de activante del 15 y 60% para el cloruro de cinc y el fosfórico y del 12.5 y 50% para el carbonato potásico. Los resultados mostraron que el cloruro de cinc fué el mejor de los activantes en las condiciones experimentales utilizadas, con buenos rendimientos en carbón (37-62%) y con superficies específicas mayores que las obtenidas con los otros activantes. Con ácido fosfórico no se obtuvieron carbones activados. Al utilizar el carbonato potásico obtuvieron productos de buenas capacidades adsorbentes pero con muy bajos rendimientos (10-18%).

López-González, Martínez-Vilchez y Rodríguez-Reinoso (1980) utilizan de nuevo huesos de aceituna como materia prima para la obtención de carbón activado químicamente con cloruro

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

de cinc. En este caso la materia prima fué impregnada (a distintos periodos de tiempo) previamente a la carbonización, utilizando relaciones en peso de materia prima a activante de 1:0.5, 1:1 y 1:2, y las temperaturas de 600 y 700ºC. Se prepararon un total de ocho muestras por este procedimiento. Los resultados obtenidos mostraron que los carbones activados con cloruro de cinc dan lugar a carbones activados con mejores propiedades de adsorción, tanto en fase gas como en fase líquida, que los procedentes de la misma materia prima activados físicamente con dióxido de carbono.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

3.2 OBJETO Y ALCANCE DE LA PRESENTE INVESTIGACION.

De lo anteriormente expuesto se deducen las crecientes posibilidades de aplicación de los carbones activados como excelentes adsorbentes y el hecho de que la cáscara de almendra es una materia prima de bajo coste que reune muy buenas condiciones para su obtención.

Por otra parte, dada la carencia de un estudio sistemático acerca de la influencia de las variables que afectan al proceso de obtención de carbón activado por medio de activación química y en particular al utilizar cáscara de almendra como materia prima, se ha considerado de interés iniciar una investigación con vistas a la realización de los siguientes objetivos:

1) Selección del activante más adecuado a la cáscara de almendra como materia prima para la preparación de carbón activado químicamente.

2) Estudio de la influecia de las variables que puedan afectar al proceso de activación, fundamentalmente la temperatura de activación relación de activante.

Para alcanzar estos objetivos se siguió el plan de trabajo que se describe a continuación:

a) Diseño y montaje de una instalación experimental

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.
Volver al índice/ Tornar a l'índex

a escala de laboratorio, con una adecuada reproducibilidad de resultados y versatilidad en las condiciones de operación, donde poder llevar a cabo el estudio del citado proceso.

b) Caracterización de una serie de carbones activados comerciales, así como de unos carbonizados preparados en el reactor experimental a partir de cáscara de almendra, con el fín de disponer de bases de comparación para los carbones activados químicamente que después se obtengan.

c) Planificación y realización de una serie de experimentos que cubran de un modo sistemático el estudio de la influencia de las variables que afectan al proceso de activación.

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

D I S P O S I T I V O E X P E R I M E N T A L

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

4. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

4.1 DISEÑO PREVIO.

Previamente al reactor que se utilizó en la fese experimental, y que se describe en el siguiente apartado, se construyó otro reactor.

Este reactor previo se construyó de hierro y de acuerdo con los diagramas de las figuras 4.1 y 4.2 . Constaba de dos tubos concéntricos (a) y (b), soldados por su extremo superior a una pieza anular (c). En esta pieza estaban soldadas las vainas del termopar-1 (d) y el tubo de entrada de gases (e). La base del tubo interior estaba perforada, permitiendo el flujo de gases. El sistema de cierre consistía en una pieza troncocónica (f) que ajustaba perfectamente con la "boca" del reactor, también con esa forma. En esta pieza se encontran el tubo de salida de gases (g) y la vaina del termopar-2 (h), que actuaba como soporte del portamuestras (i).

El tubo de salida de gases envolvía al de entrada, actuando como cambiador de calor, precalentando la corriente de entrada al reactor. En la figura 4.2 se muestran los detalles de construcción. En la figura 4.1 se indica el flujo de gases en el interior del reactor.

Como era de esperar, este reactor mostró al cabo de unos experimentos los efectos de la corrosión debidos a

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

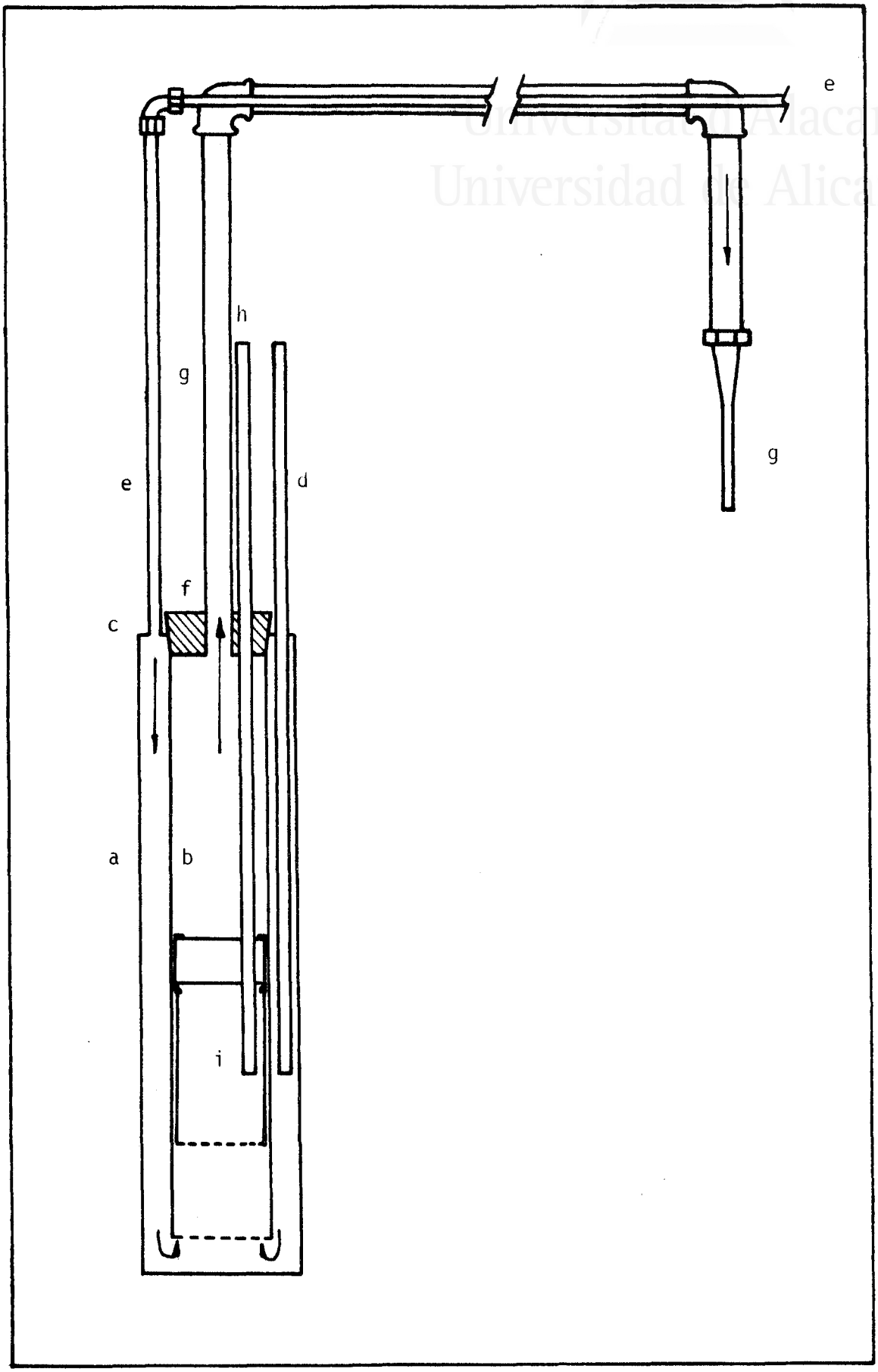


Figura 4.1. Esquema del reactor.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

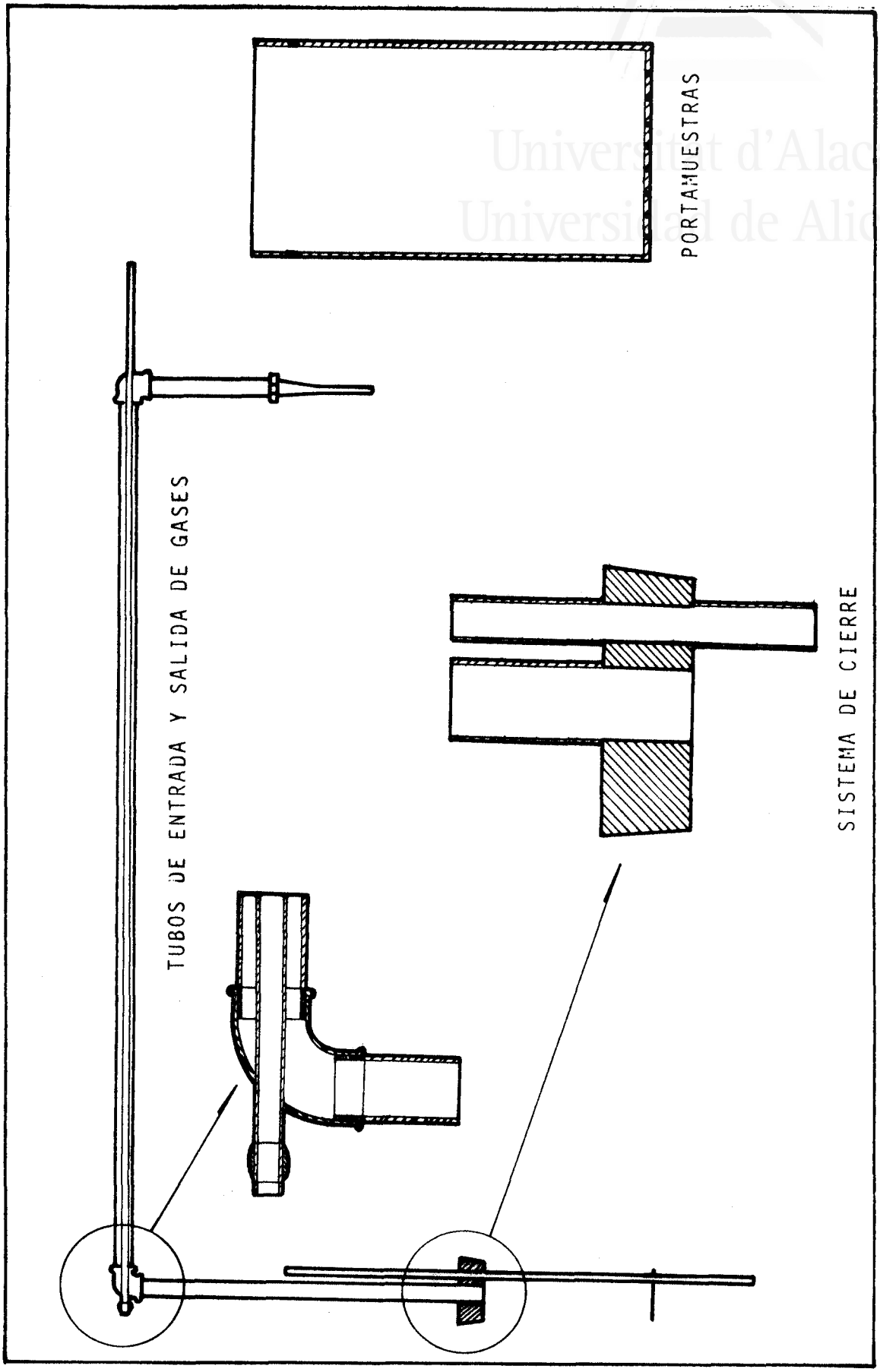


Figura 4.2 Detalles de construcción del reactor.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

las elevadas temperaturas de operación y la presencia de agentes agresivos como el vapor de agua, HCl, y otros. Sin embargo, resultó muy útil para la puesta a punto del sistema de calefacción y control de temperatura y flujo de gases; así como para aprovechar la experiencia adquirida a la hora de diseñar el reactor que se utilizó posteriormente en la fase experimental que constituye el objeto del presente estudio.

El sistema de flujo de gases, de calefacción y de control de temperaturas, así como el nuevo reactor, se describen en el apartado siguiente.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

4.2 SISTEMA EXPERIMENTAL.

En la figura 4.3 se esquematiza el dispositivo experimental utilizado. En la instalación pueden distinguirse tres bloques: reactor, horno con controladores de temperatura y sistema de alimentación y recogida de gases.

El reactor, cuyo esquema y detalles pueden observarse en la figura 4.4 , está hecho de acero inoxidable 18/8. El cuerpo del reactor está formado por dos tubos concentricos. El exterior, a modo de camisa, es de menor longitud. De la zona del tubo interior no rodeada por la camisa sale otro tubo por el que abandonan del reactor los gases producidos en el proceso. El nitrógeno se alimenta al reactor por un tubo interior concéntrico al de salida de gases. A estos dos tubos se les ha dado una cierta inclinación con objeto de facilitar la recogida de posibles condensados.

En el tubo exterior o camisa se encuentra la funda de un termopar que controla la calefacción producida por una resistencia de 2 kW.

El cierre se realiza por medio de cuatro tornillos en la tapa del reactor, y se hace hermético por medio de un anillo de amianto entre la tapa y la solapa del tubo interior.
En la tapa está soldada la funda de otro termopar que controla la calefacción producida por una resistencia de 0.5 kW.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

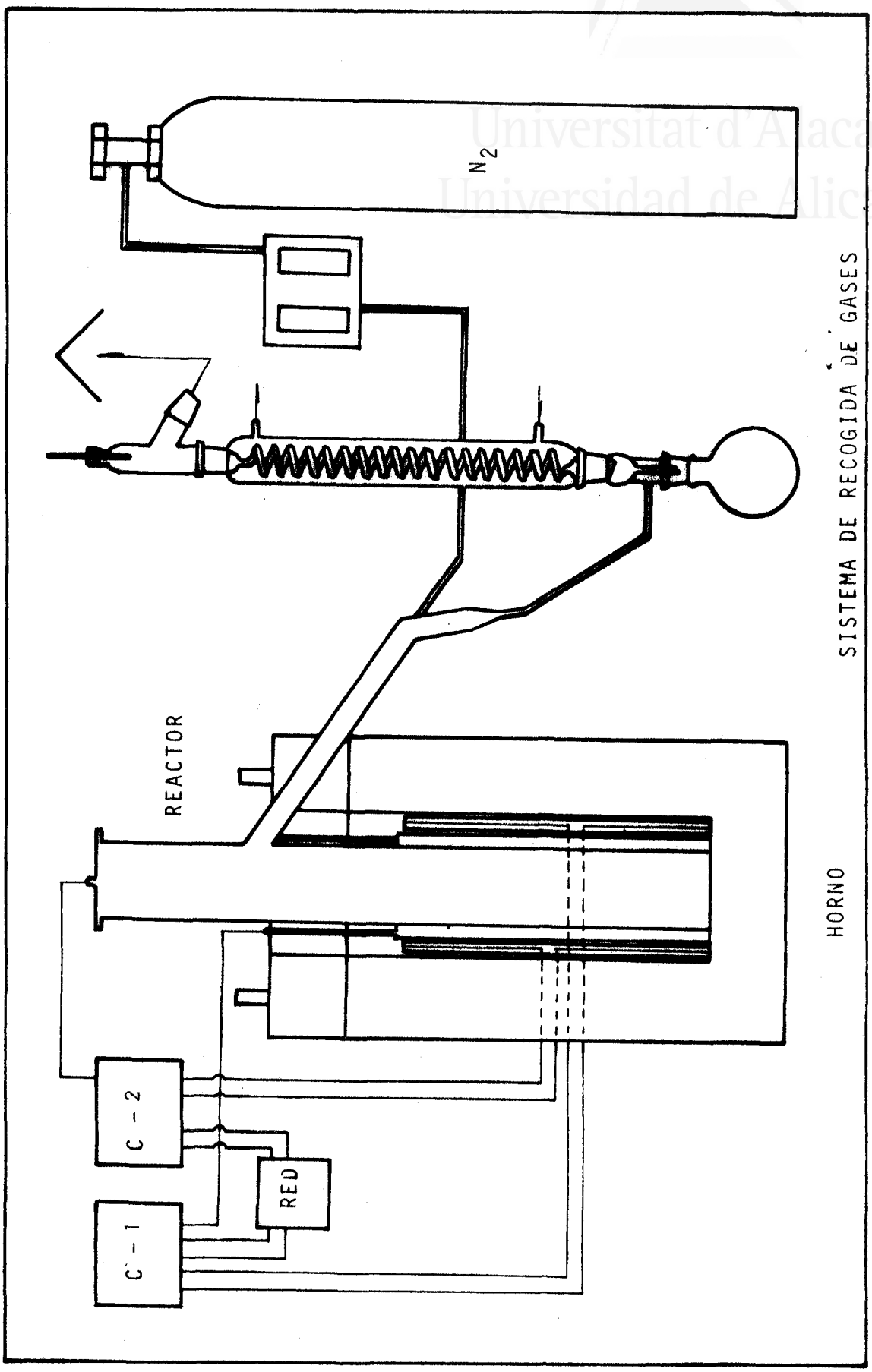


Figura 4.3. Esquema general de la instalación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

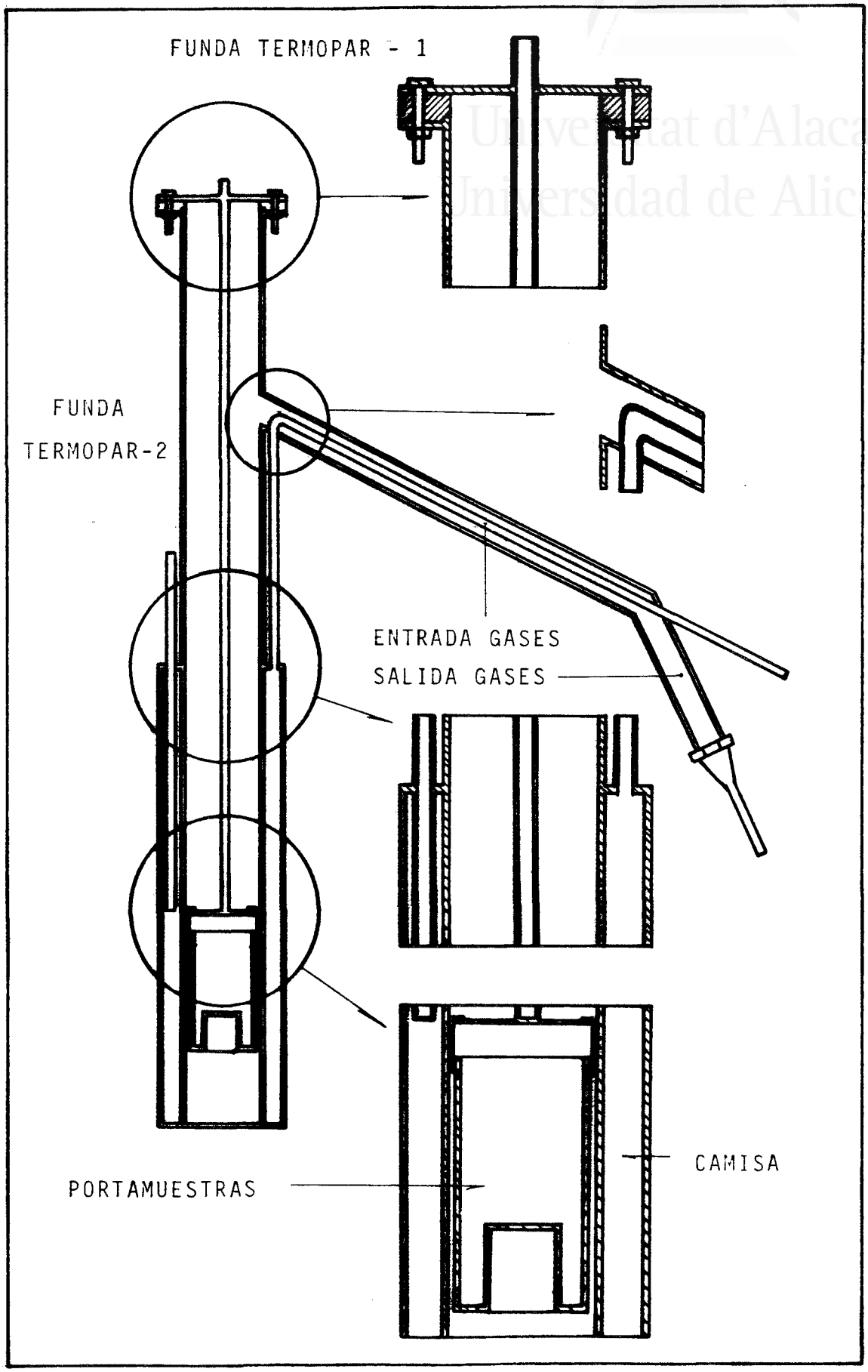


Figura 4.4. Esquema y detalles del reactor.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

La parte del reactor que sobresale del horno y parte del tubo de entrada y salida de gases se aisló con cuerda de amianto.

El horno se esquematiza detalladamente en la figura 4.5. Está formado por cuatro piezas de refractario cilíndrico de 10 cm. de altura y 12 cm. de diámetro interno. Se utilizaron dos resistencias de hilo de "nicrom" con 2 y 0.5 kW. de potencia respectivamente. Estos hilos, arrollados, se introducen alternativamente en los treinta canalillos de que dispone el refractario para este fin.

La parte externa del horno es de obra, construida con ladrillos refractarios con el fin de aislar y proteger el sistema. Entre esta parte externa y el horno se introdujo material aislante.

La alimentación de gases procede de una bala de nitrógeno industrial con su correspondiente manorreductor y medidor de flujo y temperatura.

La recogida de sustancias destiladas se realiza mediante un refrigerante conectado a un matraz. La pieza de conexión, de vidrio, tiene una forma que facilita la condensación de los vapores. Todo ello está conectado, lógicamente, a la salida de gases del reactor.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

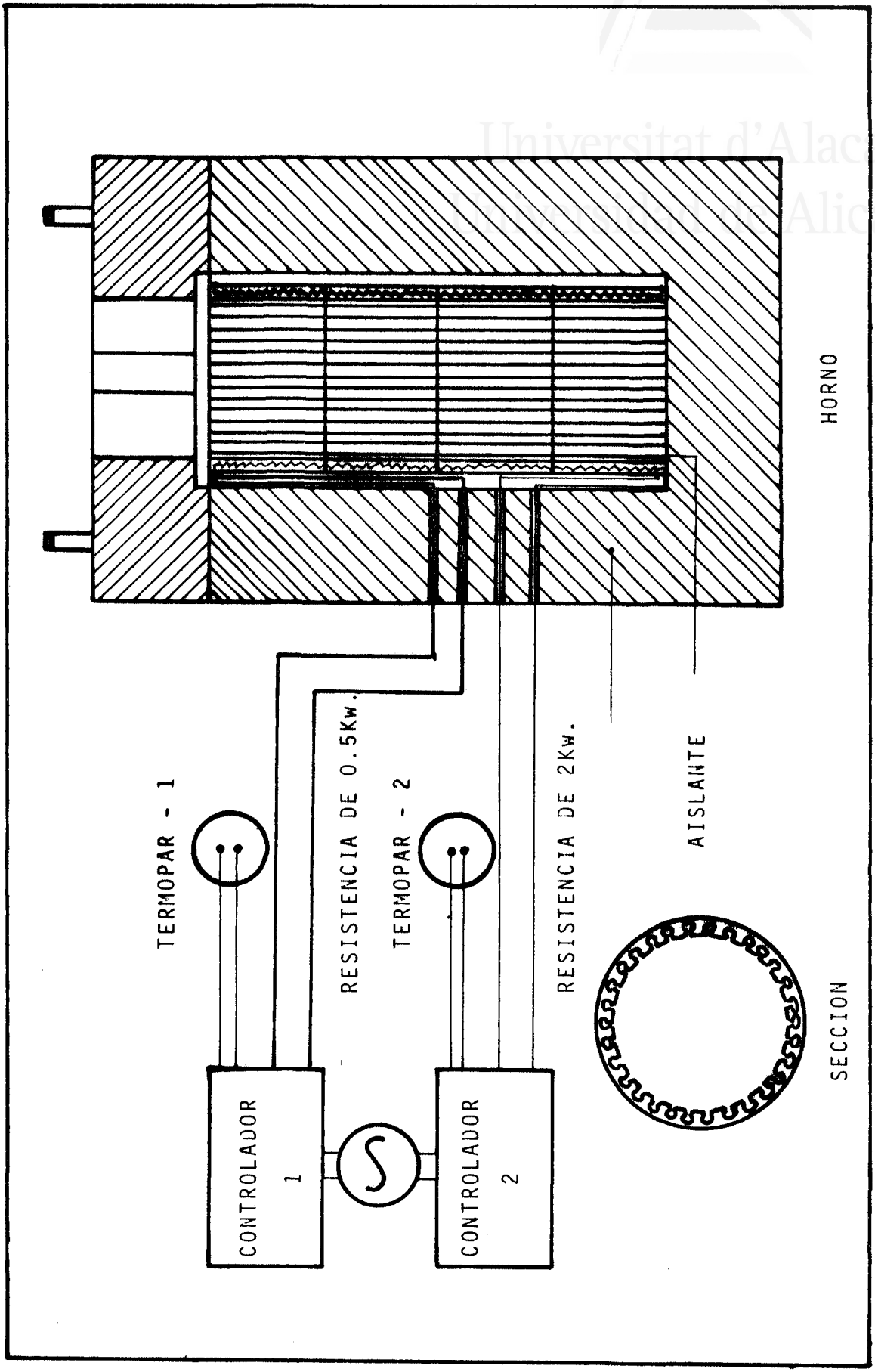


Figura 4.5. Esquema del horno y control de temperatura.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

MATERIALES Y PROCEDIMIENTO

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

5. MATERIALES Y PROCEDIMIENTO.

5.1 MATERIA PRIMA UTILIZADA.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Para el presente estudio se ha utilizado cáscara de almendra procedente de la Cooperativa COLEFRUSE S.A., correspondiente a la temporada de 1980, y puede considerarse representativa de las variedades recogidas en el Campo de Elche.

Este producto, dadas las condiciones de almacenamiento y poca selección a que ha sido sometido, se presenta mezclado con un gran número de residuos agrícolas (hojas, pieles de almendra, trozos de ramas, etc.) tierra y polvo, que es preciso eliminar previamente. Debiendo, por tanto, someter la cáscara de almendra obtenida directamente de la cooperativa a un proceso de acondionamiento, proceso que se describe en el siguiente apartado.

5.5.1 PREPARACION DE LA MATERIA PRIMA.

En primer lugar se somete a la cáscara de almendra a un proceso de selección manual, con el fin de eliminar los residuos agrícolas mencionados en el apartado anterior. A continuación se lava con agua para eliminar el polvo y la tierra y se seca.

Una vez acondicionada de este modo, se procede a la molienda de la totalidad de la muestra recogida. Para

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

este fín se utilizó un molino de rodillos. De este modo se aseguraba la representatividad de las distintas fracciones que se obtienen por un tamizado posterior.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Se seleccionaron las fracciones correspondientes a los siguientes tamaños de partícula:

0.00-0.21 mm.

0.21-0.50

0.50-0.84

0.84-1.41

1.41-2.00

Estas fracciones se almacenaron y fueron el material de partida para todos los experimentos que se realizaron con posterioridad.

5.2 CARBONES ACTIVADOS COMERCIALES.

Se utilizaron seis carbones activados comerciales con el fín de tener una referencia con la que poder comparar los productos obtenidos según el procedimiento experimental descrito en el Apartado 5.3 . De ellos, tres son de los producidos por la firma BAYER: Hidrafyn LS, Hidrafyn LS-Extra e Hidrafyn LS-Supra, y son muestras de carbones activados comercializados al por mayor para uso industrial. Los tres restantes: Panreac polvo, granulado No.2 y granulado No.3, son del tipo utilizado normalmente como reactivo de laboratorio.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Estos productos fueron caracterizados utilizando los mismos métodos de análisis que los empleados para la caracterización de los productos obtenidos. De este modo se dispone de una base coherente para la comparación de los carbones activados obtenidos en el presente trabajo.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

5.3 PROCEDIMIENTO

5.3.1 DESARROLLO DE UN EXPERIMENTO

A continuación se describen las operaciones que se han de realizar hasta la obtención del producto final, partiendo de la materia prima descrita anteriormente.

Se pesa una cierta cantidad de cáscara perteneciente a una de las fracciones seleccionadas para el estudio y se seca en una estufa a 110ºC durante 24 horas. De este modo puede determinarse el contenido en humedad de la materia prima, que resultó ser del orden de un 12.5%, como promedio.

Se mezclan 50.00 gramos de esta cáscara seca con una solución formada por una cantidad de cloruro de cinc seco, que depende de la relación de activante que se vaya a utilizar, y 25ml. de agua destilada con una gota de ClH (en los experimentos de carbonización, logicamente, se introduce sin mezcla alguna la cáscara directamente al reactor). Se homogeneiza agitando durante unos cinco minutos, y se seca nuevamente a 110ºC durante 24 horas.

Esta muestra seca es la que se introduce en el portamuestras del reactor. Se ajusta la temperatura seleccionada en los controladores (el controlador encargado de la resistencia de 2Kw se ajusta aproximadamente 5ºC por debajo de la temperatura deseada, siendo el otro controlador el encargado de compensar

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

las pérdidas con el reactor en régimen, consiguiéndose un adecuado control). Se inicia el flujo de nitrógeno y se conecta el horno a la red, instante que se considera inicial para el desarrollo del experimento. Transcurrido el tiempo establecido para cada experimento se desconecta el horno, instante que se considera final en cada caso. El flujo de nitrógeno se mantiene durante una hora más en el enfriamiento.

Una vez frio el reactor, se saca el producto activado, que se pesa y se lava con 500ml de una solución de ácido clorhídrico 1M, agitando durante 2 horas. Se filtra y se lava con agua hasta que el pH y la concentración de cloruros sean los mismos que los del agua de lavado, y se vuelve a lavar utilizando ahora agua destilada.

El carbón activado obtenido se seca durante 24 horas a 110 ºC, se pesa y se guarda para su posterior caracterización. En el caso de los experimentos de carbonización, tampoco son necesarias todas estas operaciones.

De las pesadas realizadas puede calcularse el rendimiento del proceso, pérdida de peso en base seca (%M), así como la cantidad de activante que permanece con el producto (%Z), y que se elimina por el lavado, y la que se pierde por evaporación en el proceso.

Finalmente se reccgen los condensados obtenidos, que se almacenan para su posterior análisis. Se limpia todo

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

el sistema y se dispone para el siguiente experimento.

5.3.2 DETERMINACION DEL NUMERO DE YODO

El número de yodo se define como la cantidad de yodo expresada en miligramos adsorbida de una solución, de concentración determinada, por un gramo de carbón activado, constituyendo una medida usada con cierta frecuencia como control de la capacidad adsorbente de un carbón activado.

Existe en la bibliografía una serie de métodos recomendados para su determinación. La mayoría de ellos consisten en añadir una cantidad de carbón a un volúmen dado de una solución de I_2 de concentración conocida, manteniendo agitada la mezcla durante un cierto periodo de tiémpo, separando después el carbón, y valorando (Vogel, 196C) el yodo no adsorbido con tiosulfato sódico. (Snell y Hilton, 1968).

Al aplicar estos métodos en nuestro estudio se encontró una falta de reproducibilidad de resultados considerable. Se pensó que esto podía ser debido a los pequeños tiempos de contacto (en los que se incluyen tiempo de agitación y de separación) recomendados, para los cuales nos encontraríamos en una zona de rápida variación de la cantidad de yodo adsorbida por el carbón, lo que haría que pequeñas modificaciones en el tiempo de contacto usado originen valores dispares en la medida del número de yodo.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

A la vista de esto se intentó poner a punto un método de medida que evitase estos problemas y que condujese a una mejor reproducción de los resultados. Lo que se hizo en primer lugar fué ajustar la cantidad de muestra que pudiera considerarse representativa del conjunto, realizando para ello repetidos ensayos variando la cantidad de carbón activado hasta que se obtuvieron resultados satisfactorios.

Por otra parte, y para resolver el problema de los tiempos de contacto, una vez ajustada la cantidad de muestra en 0.5g, se realizó un estudio de la influencia del tiempo en la adsorción de yodo a temperatura ambiente, haciendo experimentos en los que sólo se variaba el tiempo de agitación. De los resultados, que se detallan en las tablas 5.1 y 5.2, y se se representan en la figura 5.1 , se vió que empleando un tiempo de agitación de 45 minutos, perteneciente al tramo horizontal de las curvas, se obtenían resultados satisfactorios, independientemente ya del tiempo empleado en el filtrado. No siendo en absoluto recomendable el empleo de tiempos inferiores a 10 minutos, ni por supuesto menores de 5 minutos como algunos métodos recomiendan.

Método.-

Se pesa una cantidad aproximada de 0.5g de carbón activado y se le añade de una sola vez 50ml de solución 0.1N de yodo. La mezcla se agita durante 45 minutos. Pasado este tiempo se filtra, despreciando las primeras porciones del filtra-

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

TABLA - 5.1

INFLUENCIA DEL TIEMPO EN LA ADSORCION DE YODO A TEMPERATURA AMBIENTE

Carbón comercial HIDRAFYN LS- EXTRA

Tiempo de agitación (min)	NI (mg/g)
5	218
	201
10	263
	260
20	428
	435
30	520
	500
45	546
	550
60	562
	570
75	572
	570

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 5.2

INFLUENCIA DEL TIEMPO EN LA ADSORCION DE YODO A TEMPERATURA AMBIENTE

Carbón activado AT1

D = 0.50-0.84mm

R = 25%

t = 2h

T = 400 C

Tiempo de agitación (min)	NI (mg/g)
5	455
	427
10	508
	519
20	574
	602
30	602
	599
45	634
	632
60	637
	629
75	631
	612

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

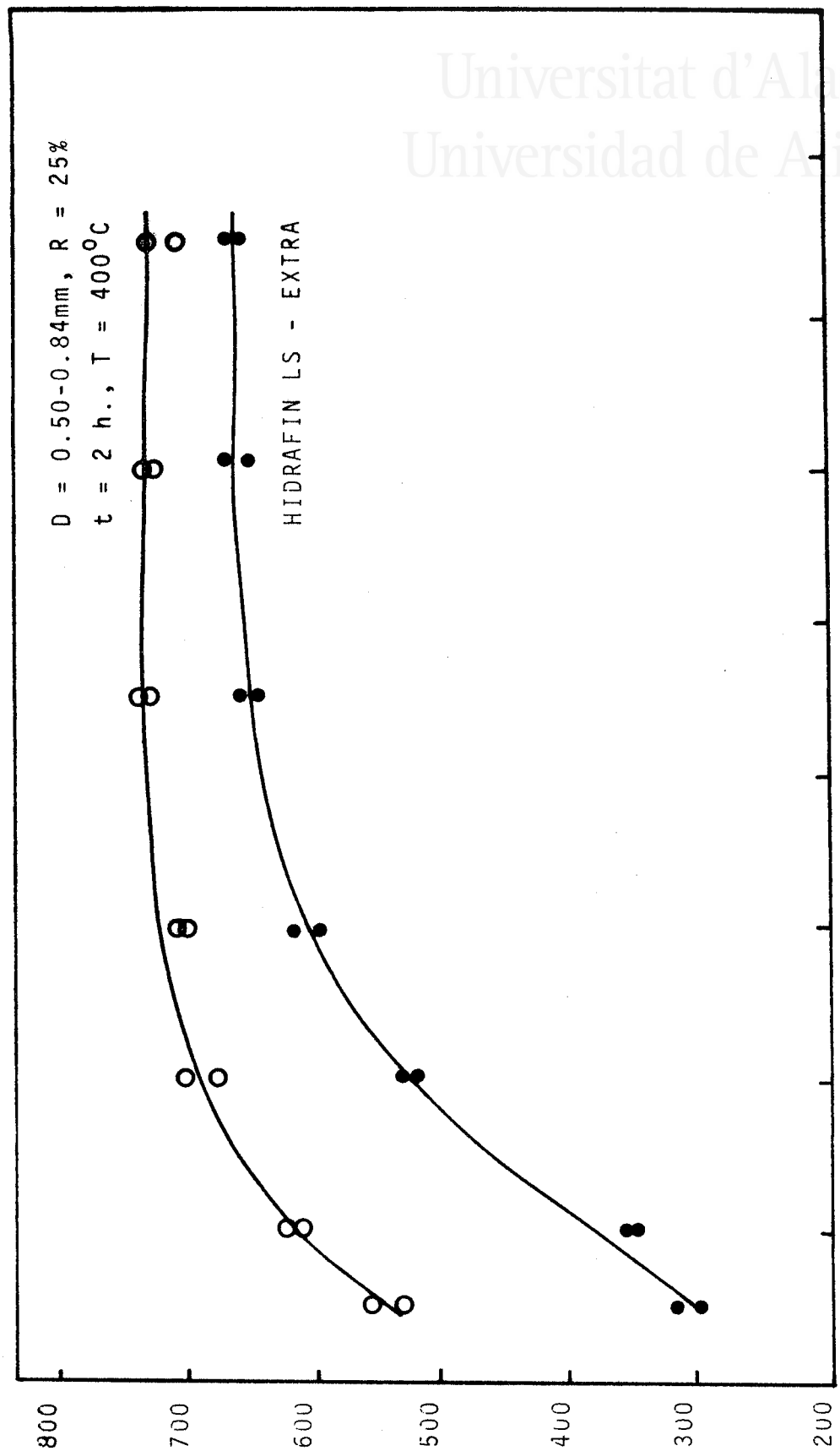


Figura 5. 1. Influencia del tiempo en la adsorción de yodo

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

do, de este modo el filtro se satura de yodo y no se introducen errores en la determinación. Se valoran 10ml de la solución residual con tiosulfato sódico 0.1N. Todos los ensayos se realizaron en las mismas condiciones de agitación (mismo agitador magnético y mismo núcleo de agitación y misma potencia), pues no se disponía de otro método para controlar la velocidad de agitación, variable que se observó influía decisivamente en el resultado de esta determinación.

Los resultados se expresan en miligramos de yodo adsorbidos por gramo de carbón activado.

5.3.3 DETERMINACION DEL NUMERO DE FENOL

El número de fenol representa la capacidad de adsorción de fenol de los carbones activados. Se define como los miligramos de fenol adsorbidos de una solución acuosa de concentración dada, por un gramo de carbón activado. Se representa por NF.

En el presente estudio se seleccionaron las siguientes condiciones:

Concentración inicial de fenol - 0.1 g/l

Volúmen de la solución - 100 ml

Peso de carbón activado - 0.3 g

Tiempo de contacto entre fases - 24 horas en reposo.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Método.-

Se pesan aproximadamente 0.3g de carbón activado y se mezclan con 100ml de solución 0.1g/l de fenol. Se deja en reposo durante veinticuatro horas. Transcurrido este periodo se filtra despreciando las primeras porciones y, se procede a determinar la concentración residual. Con este fín se utilizó un espectrofotómetro de fluorescencia Perkin Elmer, modelo 650-10S. Las condiciones utilizadas fueron λ(máxima emisividad)= 302 nm. y λ(máxima excitación)=292 nm. El instrumento se calibró con una serie de patrones de concentración conocida.

5.3.4 DETERMINACION DEL NUMERO DE AZUL DE METILENO.

Se define, como los anteriores, como el número de miligramos de azul de metileno adsorbidos de una solución de concentración conocida por un gramo de carbón activado. Se representa por NA.

Se realizaron tres tipos de análisis, que se describen a continuación:

NA 1.- Concentración de azul de metileno 0.05 g/l
Volumen de solución - 500 ml
Peso de carbón activado - 0.3 g
Tiempo de contacto - 2 h agitación + 24 h de reposo

Se pesan 0.3 gramos de carbón activado y se mezclan

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

con 500 mililitros de solución de azul de metileno (0.05 g/l). Se agita durante dos horas en un agitador magnético (las mismas condiciones de agitación para todas las muestras), y se deja en reposo posteriormente durante 24 horas, transcurridas las cuales se filtra desechando las primeras porciones. El pH se mantiene constante y neutro. Para la determinación de la concentración residual se empleó un espectrofotómetro de fluorescencia Hitachi, modelo 80/100, calibrándolo con patrones de concentración conocida.

NA 2.- El procedimiento es análogo al anterior excepto en que se utilizan sólo 100 ml. de solución de azul de metileno y en que no hay agitación. El tiempo de contacto es de 24 horas en reposo.

NA 3.- Este procedimiento es el mismo que el descrito en el apartado anterior, pero dejando 96 horas en reposo, en lugar de 24.

5.3.5 DETERMINACION DEL NUMERO DE RODAMINA-B.

Se siguió un procedimiento igual al tercero de los descritos en el anterior apartado.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

5.3.6 DETERMINACION DEL CONTENIDO EN CENIZAS.

El procedimiento utilizado fué el siguiente: se pesan aproximadamente 0.5 gramos de carbón activado seco y se mantienen en una mufla a 800ºC durante aproximadamente 24 horas (hasta pesada constante). De los pesos inicial y final se deduce facilmente el contenido en cenizas (%C).

5.3.7 DETERMINACION DE SUPERFICIES ESPECIFICAS.

Se realizaron algunas medidas de superficie específica en un aparato "Micromeritics 2100". Este aparato determina puntos de la isoterma de adsorción de donde se puede obtener, de la zona de bajas presiones relativas, la superficie específica nominal (Kipling y col., 1964) por el método B.E.T.

Los valores de la constante "C" de la ecuación de B.E.T. fueron en todas las determinaciones, como se verá en el Apartado 6.6.1 , superiores a 100, lo cual permite la utilización del método B.E.T. simplificado o de "un punto" (Smicek y Cerny, 1970), que sólo requiere la determinación de un punto de la isoterma en la zona lineal en coordenadas B.E.T., permitiendo la utilización del aparato "Micromeritics 2200" más simple y rápido en las determinaciones. Estas determinaciones se consideran válidas con fines comparativos, ya que a pesar de su limitación presentaron una aceptable concordancia con las superficies obtenidas por el método B.E.T.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

5.3.8 ISOTERMAS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77 K.

Se estudió la mesoporosidad de varias muestras seleccionadas en un aparato "Micromeritics 2100", donde se obtuvieron las isotermas completas de adsorción. Los datos se elaboraron de acuerdo con el método "MODEL LESS" (Brunauer y col., 1967), que se especifica en el Apéndice 1 . También se estudió la meso-macroporosidad de algunas muestras por porosimetría de mercurio, utilizando un porosimetro Carlo Erba.

5.3.9 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

Se obtuvieron una serie de micrografías por esta técnica en un microscopio electrónico de barrido marca "Phillips-PSEM 55", con un potencial acelerador de 25 Kv. Las muetras se sometieron a baño de oro.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

5.3.10 DISCUSION SOBRE LOS METODOS DE ADSORCION DE SOLUCION.

Existen una gran diversidad de métodos y procedimientos para la determinación de la capacidad adsorbente de los carbones activados en solución. En la Tabla 5.3 figura un resumen de algunos de ellos, donde se especifican las condiciones empleadas así como la procedencia del método.

En la citada tabla se puede observar una gran variedad de condiciones en lo que respecta al peso de muestra, volumen y concentración de la disolución y tiempo de contacto. En consecuencia, la capacidad máxima de soluto adsorbible, y por lo tanto los diversos índices de adsorción determinados al caracterizar un carbón activado por cada uno de estos procedimientos están acotados por los máximos respectivos. Otra circunstancia que se debe resaltar es acerca del procedimiento en sí, es decir, del modo e intensidad de la agitación, la forma de poner en contacto las fases, etc. y que también afecta marcadamente los resultados obtenidos. Normalmente, cada autor emplea un procedimiento distinto, y en algunos casos no se aportan datos suficientes como para desarrollar el ensayo. Se puede por tanto deducir la relatividad de los valores de adsorción obtenidos según los distintos procedimientos especificados en la citada tabla, debiéndose llevar cuidado a la hora de establecer comparaciones.

Según los procedimientos empleados en el presente estudio resultaría imposible obtener números de yodo mayores

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 5.3

COMPARACION DE LAS CONDICIONES EN DIFERENTES METODOS DE ADSORCION DE SOLUCION

A. NUMERO DE YODO

Peso de C.A. (g)	Volumen de solución (ml)	Concentración (g/l)	Tiempo de contacto (h)	Cantidad max. soluto (mg/g)	Referencia
0.1	50	1.27-12.7	24	6330-635	(Yamada,1959)
1.0	100	12.7	5/60	1270	(Snell, 1968)
0.1	100	2.54	1/2	2540	(Nacco, 1978)
30	1000	3-10	72-120	100-333	(Kato,1980)
0.5	50	12.7	1270	45/60	(Presente trab.)

B. NUMERO DE FENOL

0.015-0.150	100	-	24	-	(Mattson, 1969)
0.01-0.25	100	0.3	120	200-120	(Amicarelli, 1980)
30	1000	3-10	72-120	100-333	(Kato, 1980)
0.3	100	0.1	24	33.3	(Presente trab.)

C. NUMERO DE AZUL DE METILENO

0.02	50	0.2-1	200-1000	18	(Yamada, 1959)
0.2	50	0.148	48	37	(Martínez-Vílchez,1980)
0.2	50	-	-	24	(Balwant, 1979)

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mediante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

TABLA - 5.3 . (continuación)

1	1+1+...	1	1/60	1,2,...	(Snell, 1969)
0.1	50	3.2	24	1600	(Linares-S.,1980)
30	100	3-10	72-120	100-333	(Kato, 1980)
0.3	500	0.05	26	82	(Presente trab.)
0.3	100	0.05	24	17	"
0.3	100	0.05	96	17	"
		D. NUMERO DE RODAMINA-B			
0.2	50	-	24	-	(Yamada, 1959)
0.2	50	-	24	-	(Balwant, 1978)
0.3	100	C.05	96	17	(Presente trab.)

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982
Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Volver al índice/ Tornar a l'índex

de 1270 mg/g, de fenol mayores de 34 mg/g, de azul de metileno de 84 mg/g (NA1) o 17 mg/g (NA2 y NA3), o de rodamina-B mayores de 17 mg/g, ya que por mucha capacidad adsorbente que presentaran los activados, no hay mas soluto disponible en la disolución en las condiciones de trabajo. Este es el motivo por el que figura esta columna en la Tabla 5.3.

En cualquier caso, se puede concluir que todos los métodos, si se adecúan a los productos a caracterizar, resultarían igualmente válidos para comparar productos caracterizados por los mismos, debiéndose llevar cuidado si se quieren establecer comparaciones con índices determinados por otro procedimiento.

Por este motivo, en el presente trabajo se han seleccionado unos carbones activados comerciales y se han caracterizado por los mismos procedimientos que se han utilizado en la caracterización de todos los productos obtenidos en el desarrollo de la presente investigación, con el fín de disponer de una base de comparación.

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

RESULTADOS Y DISCUSION

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

6. RESULTADOS Y DISCUSION.

Dado el gran número de experimentos realizados la discusión conjunta de todos ellos se haría muy compleja, siendo preferible clasificarlos por bloques y discutir cada uno de ellos por separado, aunque se relacionan las series siempre que resulta necesario, y posteriormente se hace una revisión conjunta de todas ellas.

Los valores que figuran en las tablas son los valores medios de varias determinaciones, habiéndose obtenido una dispersión aceptable en la mayoría de los casos.

Los experimentos se han clasificado en los siguientes grupos:

- Ensayos de reproducibilidad
- Estudio del proceso de carbonización
    - Influencia del tamaño de partícula
    - Influencia del tiempo y temperatura en la carbonización
- Selección del activante
- Estudio del proceso de activación con $ZnCl_2$
    - Influencia del tamaño de partícula
    - Influencia de la relación de activante
    - Influencia del tiempo de activación
    - Influencia de la temperatura de activación

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno y los resultados de porosimetría de mercurio y microscopía electrónica de barrido se discutirán por separado.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

6.1 CARACTERIZACION DE UNA SERIE DE CARBONES ACTIVADOS COMERCIALES.

En primer lugar, y para tener una base de referencia con la que comparar los carbones activados obtenidos en el presente estudio según los procedimientos descritos con anterioridad, se procedió a la caracterización de una serie de carbones activados comerciales.

Los carbones comerciales empleados fueron:

HIDRAFYN LS

HIDRAFYN LS-EXTRA

HIDRAFYN LS-SUPRA

PANREAC POLVO

PANREAC GRANULADO No.2

PANREAC GRANULADO No.3

De estos seis carbones, los tres primeros son muestras de comercializados al por mayor por la firma alemana BAYER, mientras que los restantes son carbones activados para uso en el laboratorio. Los resultados obtenidos se detallan en la Tabla 6.1.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA- 6.1

CARACTERIZACION DE UNA SERIE DE CARBONES ACTIVADOS COMERCIALES

Carbón activado	%C	NI (mg/g)	NF (mg/g)	NA (mg/g)		NR (mg/g)	S (m^2/g)
				2	3		
Hidrafyn-LS	4.2	561	17.5	0.8	14.7	5.7	920
Hidrafyn-LS-Extra	2.5	547	18.4	4.1	13.7	7.9	955
Hidrafyn-LS-Supra	2.8	761	20.3	0.3	14.0	11.7	980
Panreac-polvo	1.3	901	29.9	16.4	16.5	16.4	1915
Panreac-granulado-2	6.6	461	12.3	4.4	16.0	12.3	870
Panreac-granulado-3	7.4	706	17.1	7.2	14.0	11.7	1163

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mediante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Los valores obtenidos cubren un amplio rango de capacidades de adsorción. Los carbones activados que se han obtenido sobrepasan por ambos extremos el intervalo definido por los comerciales. Algunos de los productos obtenidos en el presente estudio son superiores en todas las características determinadas, a cualquiera de los comerciales, incluso al Panreac polvo, que es el que mayor capacidad de adsorción presenta. La mayoría de los productos obtenidos se encuentran dentro del rango citado, los obtenidos con una relación de activante (R) superior al 50%, y los obtenidos en las condiciones estimadas como óptimas superan, como ya se ha indicado, a todos los comerciales caracterizados.

Por otra parte, se puede observar cierta correlación entre los números de yodo (NI), fenol (NF) y superficie específica (S), cosa que no ocurre con el resto de los índices determinados. Este hecho pone de manifiesto lo ya indicado en el Apartado 2.5.2. de la importancia de la distribución de tamaños de poro y la naturaleza química de la superficie, en lo que se refiere a la adsorción de moléculas de tamaño considerable, como el azul de metileno y la rodamina-B. Sin embargo estos dos índices son muy útiles, ya que proporcionan información acerca de la capacidad de adsorción de solución de moléculas relativamente grandes. Este es un dato muy importante a la hora de decidir que uso se le dá a un cierto carbón activado.

Los índices de azul de metileno y rodamina-B, como se verá mas adelante, no resultan muy indicados como control

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

en el proceso de obtención, siendo preferibles, de entre los utilizados para tal fin en el presente trabajo, los de yodo, fenol y superficies específicas, ya que permiten un mejor seguimiento de la influencia de las variables que afectan el proceso de obtención.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

6.2 NOMENCLATURA UTILIZADA.

La nomenclatura empleada en las tablas y gráficas es la siguiente:

Los experimentos se nombran con dos letras y un número. La primera de ellas hace referencia al proceso, C para carbonización y A en los experimentos de activación. La segunda de las letras indica la variable que se está estudiando, D para el tamaño de partícula, R para la relación de activante, t para el tiempo y T para la temperatura.

El significado de los símbolos empleados en las tablas es el que sigue:

- D = tamaño de partícula
- R = relación de activante = (peso activante seco/ peso materia prima seca)x100
- t = tiempo de operación
- T = temperatura
- %M = pérdida de peso = (peso final de muestra lavada y seca/peso inicial de materia prima seca)x100
- %Z = cantidad de activante que acompaña al producto final = (peso de activante eliminado por lavado/peso de activante utilizado)x100
- %C = contenido en cenizas = (peso de cenizas/peso de carbón activado)x100
- NI = número de yodo = mg. de yodo adsorbidos/peso

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

de carbón activado en gramos

- NF = número de fenol = mg. de fenol adsorbido/peso de carbón activado en gramos
- NA = número de azul de metileno = mg de azul de metileno adsorbido/peso de carbón activado en gramos

  NA1.- 2h. de agitación + 24 h. de reposo

  NA2.- 24h. de reposo

  NA3.- 96 h. de reposo
- NR = número de rodamina-B = mg. de rodamina-B adsorbida/peso de carbón activado en gramos
- S = superficie específica nominal en m^2/g

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

6.3 EXPERIMENTOS DE REPRODUCIBILIDAD.

Se realizaron tres experimentos de carbonización (1,2,3) y tres de activación con $ZnCl_2$ (4,5,6) en las mismas condiciones cada serie, de acuerdo con el procedimiento descrito en el Apartado 5.3.

Las condiciones de operación se especifican en la Tabla 6.3.1 , y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.3.2 . Se puede observar que la reproducibilidad del sistema de reacción, pérdidas de peso e índices de yodo, son aceptables, obteniéndose una dispersión máxima del orden del 7% en el número de yodo de los carbonizados. Hecho, por otra parte lógico, ya que en esa zona de bajos poderes de adsorción es donde más afectan las posibles causas de error.

6.4 ESTUDIO DEL PROCESO DE CARBONIZACION.

6.4.1 INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTICULA.

Para estudiar la influencia de esta variable en el proceso de carbonización se realizaron cinco experimentos. En cada uno de ellos se varió únicamente el tamaño de partícula. Las variables tiempo y temperatura se fijaron en todos los casos en 2h y 500ºC respectivamente.

En la Tabla 6.4.1 se reunen todos los resultados obtenidos. En las figuras 6.4.1 a 6 se representan gráficamente estos resultados.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

TABLA - 6.3.1

ENSAYOS DE REPRODUCIBILIDAD

CONDICIONES

Proceso	T (ºC)	t (h)	R (%)	D (mm)
Carbonización	500	4	-	0.84-1.41
Activación	500	2	100	0.84-1.41

TABLA - 6.3.2

ENSAYOS DE REPRODUCIBILIDAD

RESULTADOS

Experimento	%M	NI (mg/g)
1	71.9	62
2	71.2	60
3	71.1	68
4	61.4	934
5	62.1	948
6	61.9	953

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 6.4.1

INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTICULA EN LA CARBONIZACION

Experimento	D (mm)	%M	%C	NI (mg/g)	NF (mg/g)	NA (mg/g)		NR (mg/g)	S (m^2/g)
						2	3		
CD1	0.00-0.21	72.3	2.2	191	7.2	11.8	12.0	2.6	77
CD2	0.21-0.50	72.3	1.8	124	3.8	8.3	8.9	1.4	59
CD3	0.50-0.84	73.3	2.2	100	3.1	8.3	8.7	0.1	20
CD4	0.84-1.41	74.0	2.0	85	2.2	7.9	8.7	0.1	14
CD5	1.41-2.00	72.7	1.6	60	1.0	2.5	6.2	2.2	14

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mediante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Se puede observar un comportamiento similar en todos los casos. El poder de adsorción, en general, aumenta conforme disminuye el tamaño de partícula. Se trata de productos no activados, donde no se ha desarrollado apreciablemente la superficie interna. Así pués, el efecto observado podría deberse a la influencia que el tamaño de partícula ejerce sobre el proceso de carbonización-destilación de la cáscara de almendra, facilitando la eliminación de los gases destilados (Kirk Othmer, 1972). Efectos de este tipo se han observado por otros autores, tanto en productos carbonizados como en activados utilizando cloruro de cinc como activante (Linares- Solano y col., 1980).

Se puede, así mismo, observar una correlación bastante aceptable entre todos los índices determinados, excepto en el caso de la rodamina-B. Estos productos carbonizados presentan, de cualquier modo, muy bajas capacidades de adsorción (como cabría esperar) y en especial de moléculas relativamente grandes, del tipo del azul de metileno y la rodamina-B, de 119 y 144 A^2 respectivamente (Balwant, R.P., 1979). Se trata, como se ha demostrado en repetidas ocasiones por el grupo de investigación de la Catedra de Química Inorgánica de Granada (López-González y col., 1976), de sustancias esencialmente microporosas, con no muy elevadas superficies específicas y bajos poderes de adsorción, trabajando a temperaturas de carbonización cubriendo el intervalo de 100 a 1000ºC (LInares-Solano y col., 1980). En el presente estudio se han obtenido resultados similares, si se tienen en cuenta las temperaturas utilizadas en el presente trabajo.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Como ya se ha indicado en el Apartado 5.3.10 , la comparación de los datos que figuran en las tablas, en sentido horizontal, es decir, comparar por ejemplo un índice de yodo con uno de azul de metileno o de fenol, debe hacerse con cuidado. Las diferencias en valor absoluto son debidas a las condiciones utilizadas en la determinación de los diversos índices; así, el número máximo de yodo que se puede obtener es del orden de 1200-1300 mg/g, el de fenol de 17-18 mg/g, así como los de azul de metileno y rodamina-B, dependiendo de la cantidad de muestra pesada en la correspondiente determinación.

El contenido en cenizas se mantiene en todos los casos entre el 1.7 y el 2.2%, que es relativamente bajo, teniendo en cuenta que la materia prima ha sido sometida únicamente a un lavado con agua como todo proceso de acondicionamiento.

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

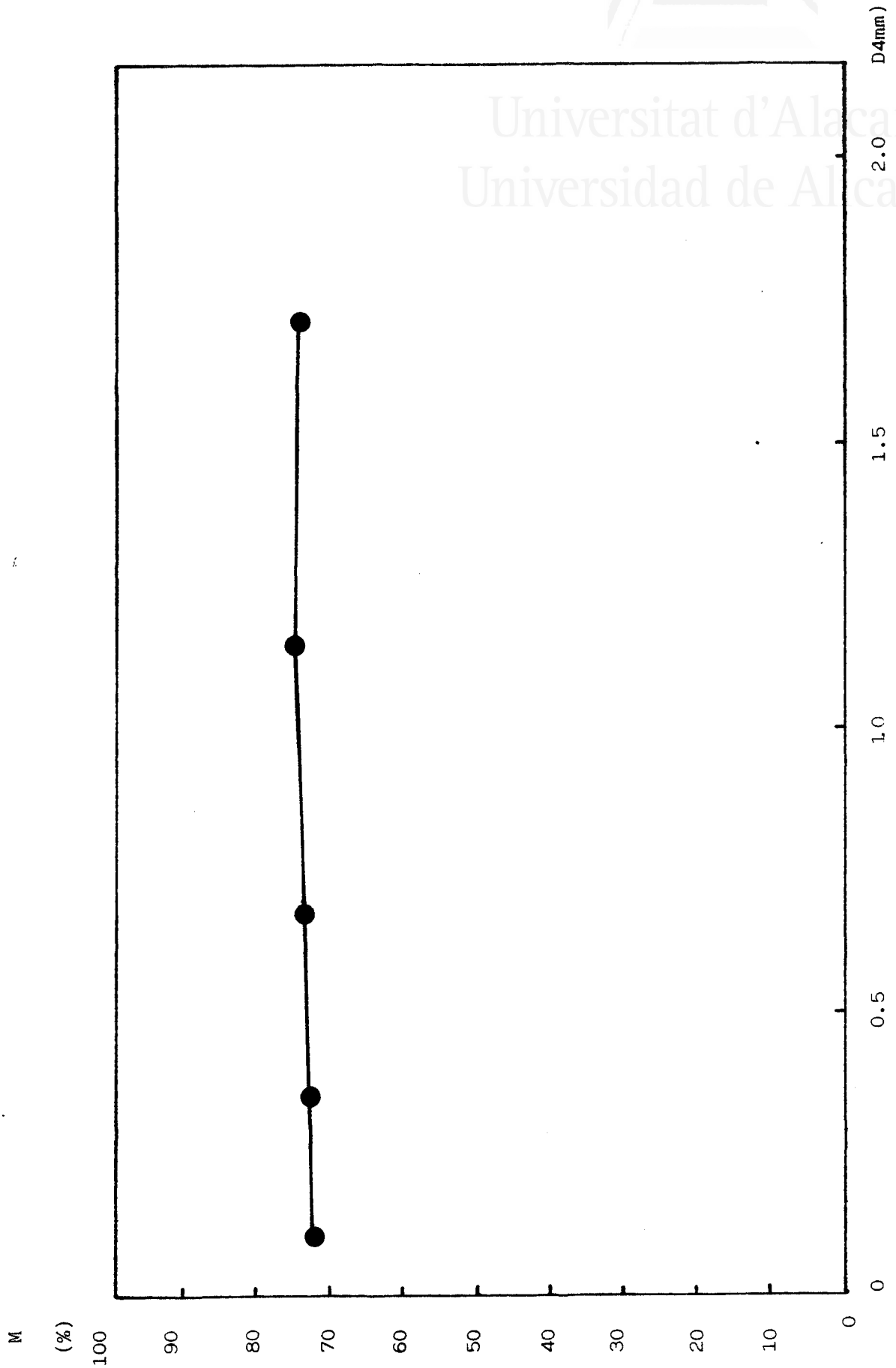


Figura 6.4.1. Pérdida de peso en base seca frente a tamaño de partícula en la carbonización.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

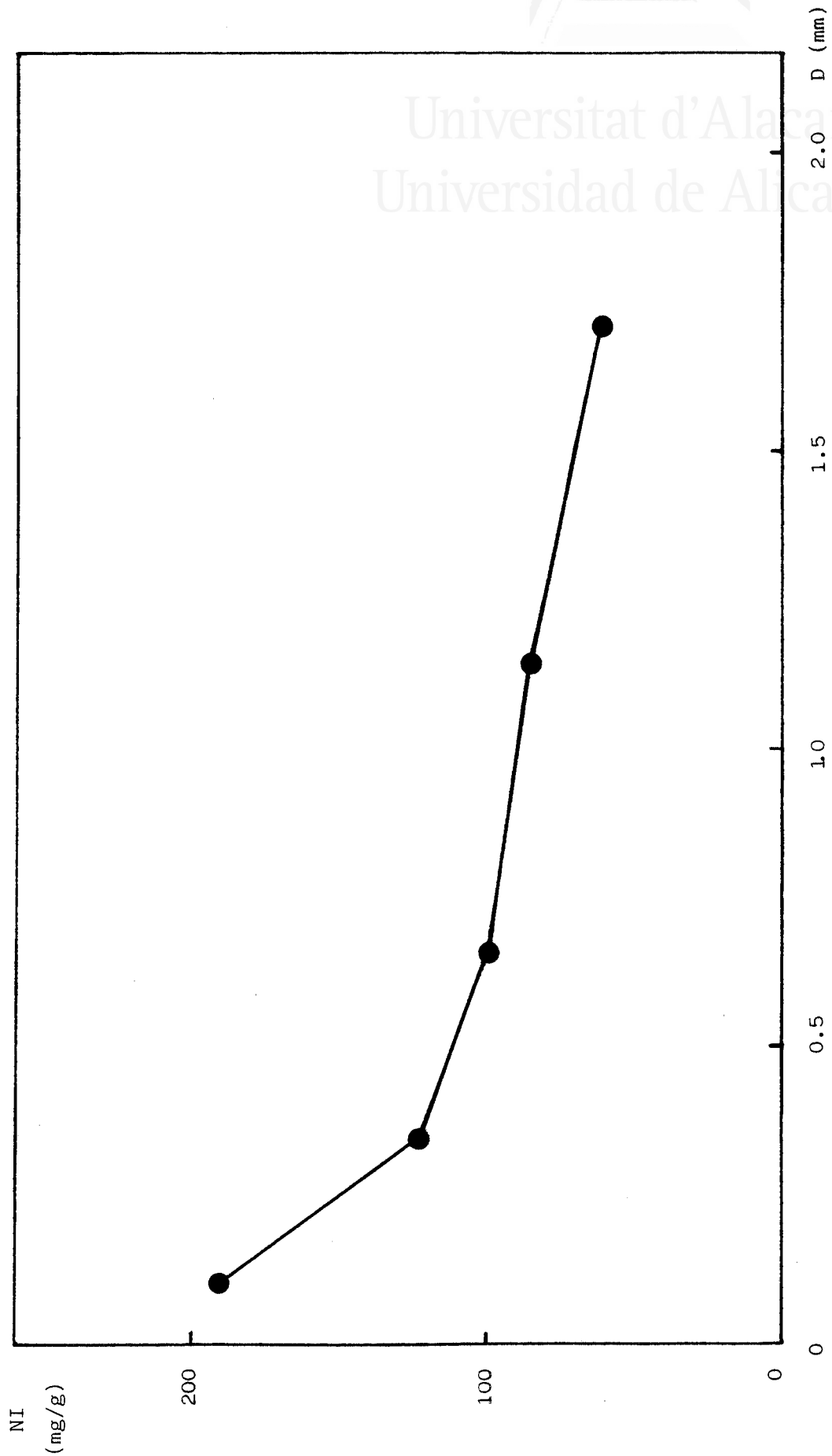


Figura 6.4.2, Número de yodo frente a tamaño de partícula en la carbonización.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

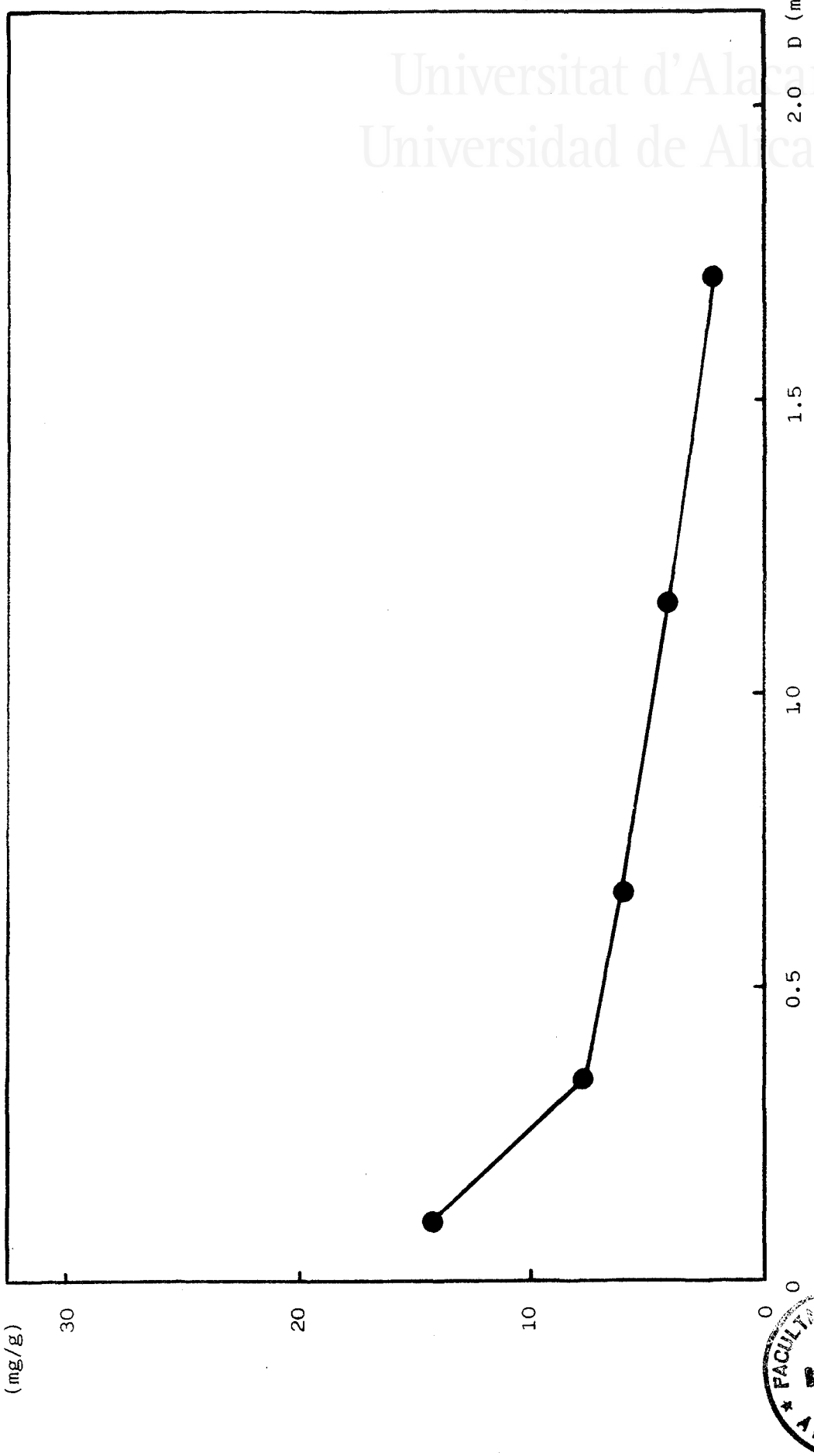


Figura 6.4.3. Número de fenol frente a tamaño de partícula en la carbonización.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

FACULTAD DE CIENCIAS
BIBLIOTECA
ALICANTE

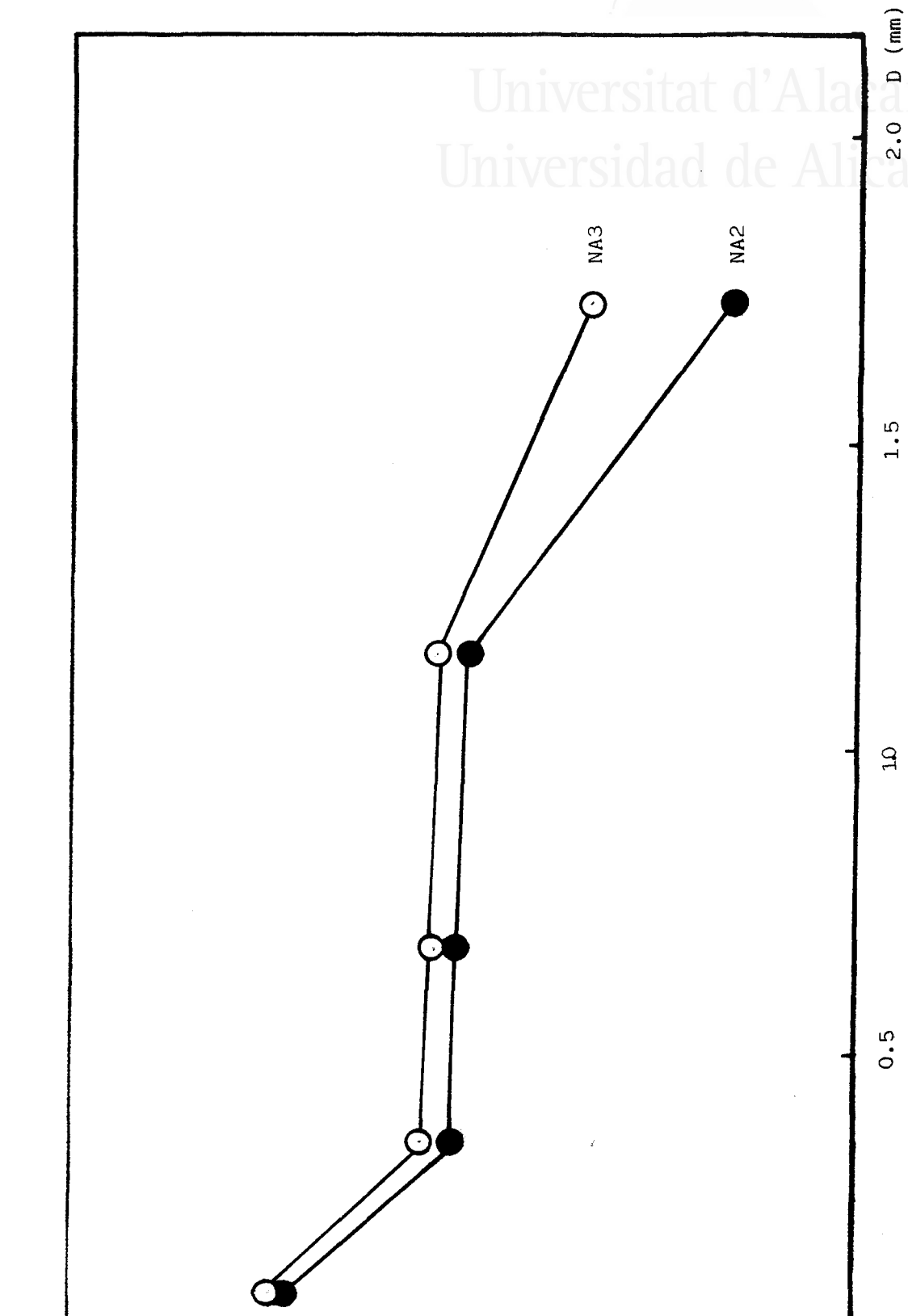


Figura 6.4.4. Número de azul de metileno frente a tamaño de partícula en la carbonización.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

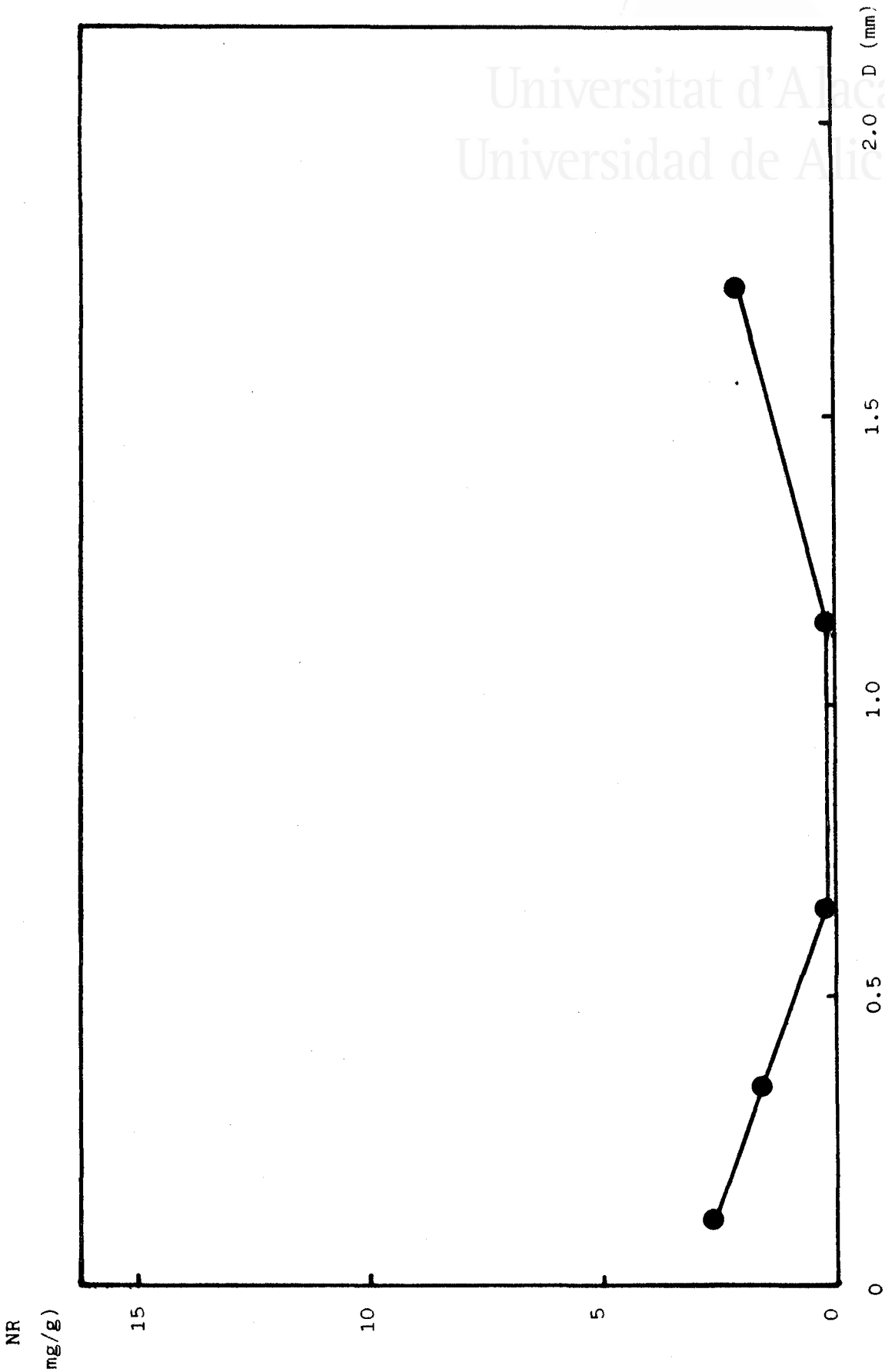


Figura 6.4.5. Número de rodamina-B frente a tamaño de partícula en la carbonización.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

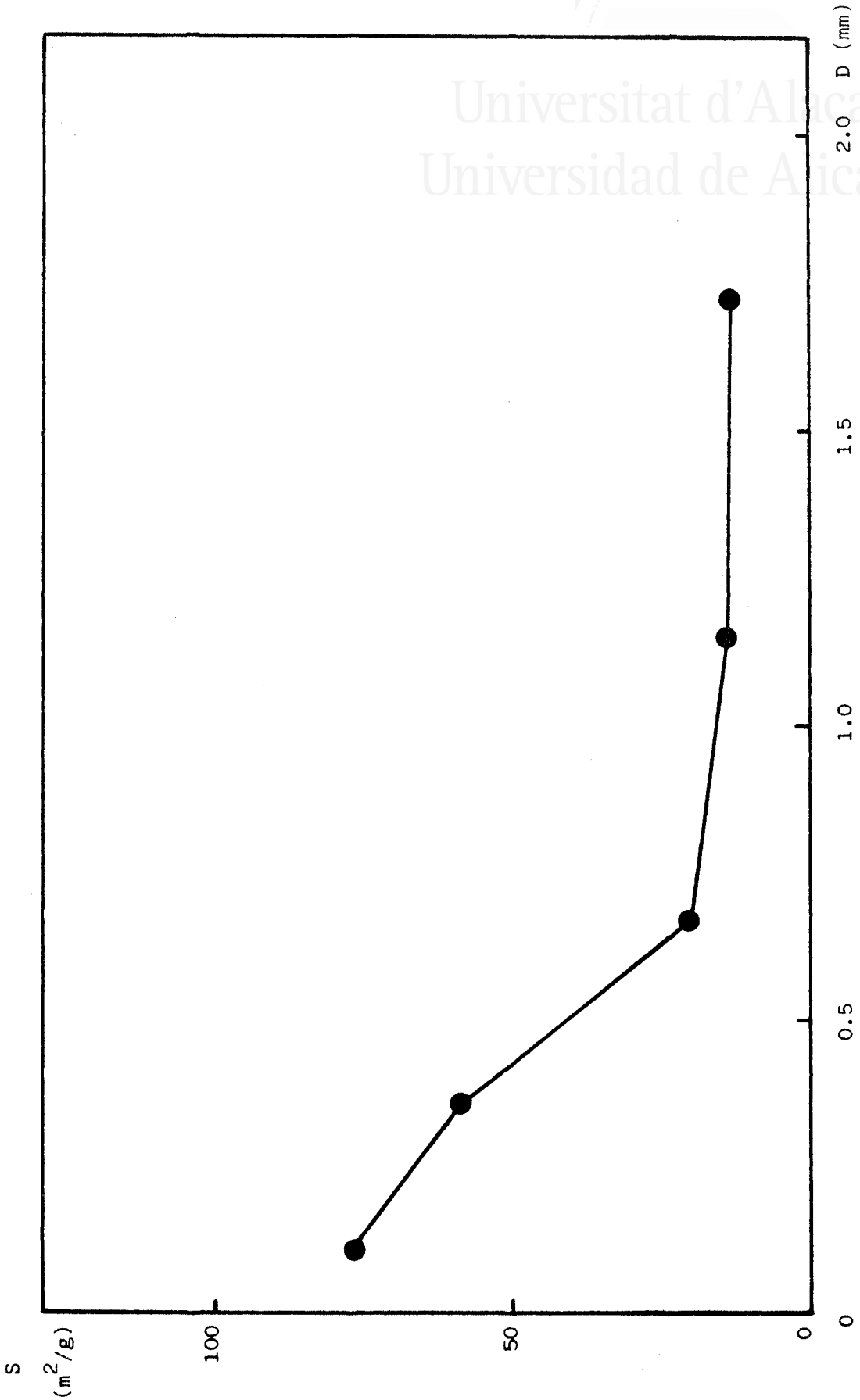


Figura 6.4.6. Superfie específica frente a tamaño de partícula en la carbonización

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

6.4.2 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO EN LA CARBONIZACION.

Para el estudio de la influencia de estas variables se han realizado tres series de experimentos. Se eligió el tamaño de partícula D4 (0.84-1.41), que se mantuvo constante en las tres series. De una serie a otra se varió el tiempo, empleándose 2,4 y 8 horas respectivamente. Dentro de una misma serie se varió en cada experimento la temperatura, habiéndose utilizado 400, 500, 600 y 700ºC respectivamente. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla - 6.4.2 , donde se indican las condiciones de carbonización utilizadas en cada experimento. En las figuras 6.4.7 a 11 se representan gráficamente estos resultados.

En la figura 6.4.7 se representa la pérdida de peso en base seca frente a la temperatura de carbonización, con el tiempo de carbonización como parámetro. Se observa que el efecto del tiempo consiste en incrementar la pérdida de peso, o lo que es lo mismo, la cantidad de destilado; ahora bién, este efecto no es muy elevado. En cuanto a la temperatura se puede observar un comportamiento similar en las tres series, un incremento muy suave y prácticamente lineal de la pérdida de peso al aumentar la temperatura. Estos resultados son totalmente similares a los encontrados por otros autores al carbonizar cáscara de almendra (Linares-Solano y col.1980), en aquel caso se obtuvieron rendimientos del orden del 22-25% en la zona de temperaturas entre 400-900ºC, frente a pérdidas de peso del 72-78% (rendimientos del 22-28%) obtenidos en el presente trabajo al utilizar las condiciones de 400-700ºC y 2-8h.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 6.4.2

INFLUENCIA DE LAS VARIABLES TIEMPO Y TEMPERATURA EN LA CARBONIZACIÒN

Experimento	t (h)	T (ºC)	%M	%C	NI (mg/g)	NF (mg/g)	NA (mg/g)		NR (mg/g)	S (m^2/g)
							2	3		
CT1	2	400	71.5	1.7	74	2.4	8.1	8.7	2.1	8
CT2	2	500	74.2	2.3	86	2.9	8.8	9.5	0.1	16
CT3	2	600	76.2	2.1	104	3.7	8.9	9.5	2.2	104
CT4	2	700	76.5	2.0	106	3.4	9.0	9.3	1.1	95
CT5	4	400	72.0	1.9	80	4.0	7.8	8.5	2.1	14
CT6	4	500	74.6	1.5	104	4.3	8.5	9.2	4.2	26
CT7	4	600	76.8	1.9	156	5.8	8.4	9.3	1.1	110
CT8	4	700	77.4	2.2	157	5.8	8.7	9.4	2.2	120
CT9	8	400	72.3	2.4	91	3.8	8.2	9.4	2.2	15
CT10	8	500	75.1	1.8	110	5.4	10.0	10.6	3.2	51
CT11	8	600	77.0	2.0	162	5.8	10.3	10.8	3.3	111
CT12	8	700	77.7	2.1	145	5.5	10.7	11.4	1.1	140

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

El contenido en cenizas se mantiene entre el 1.5 y el 2.5% en todos los casos. Estos porcentajes de cenizas son relativamente elevados comparados con los obtenidos en Granada (Berenguer, M. C., 1980) sobre el mismo tipo de materia prima, pero en aquel caso se practicaba un tratamiento con ácido sulfúrico al 10% previo a la carbonización, ausente en el presente trabajo, y que reducia considerablemente el contenido no combustible en los productos finalmente obtenidos. Por otra parte, si comparamos con los comerciales tomados como referencia (Apartado 6.1) este contenido resulta notablemente bajo, al igual que si la comparación se realiza con otras muchas fuentes (Smicek, M. 1970; Martin, R. J., 1980).

En la figura 6.4.8 se representa el número de yodo frente a la temperatura, con el tiempo de carbonización nuevamente como parámetro. Esta última variable aumenta el poder de adsorción de yodo, aunque siempre dentro de unos límites donde no se puede hablar de productos activados. Este efecto es mucho más marcado en las primeras horas de reacción no apreciándose un efecto muy significativo entre 4 y 8 horas.

El comportamiento con la temperatura es similar, aumentando la capacidad de adsorción hasta los 600ºC, no apreciándose prácticamente variación entre los 600 y 700ºC. Todo ello exceptuando el experimento CT12, que presenta unos resultados singulares, probablemente debidos a desviaciones experimentales.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

En la figura 6.4.9 se representa el número de fenol, de manera análoga a las anteriores representaciones, la temperatura en abcisas y el tiempo de carbonización como parámetro.

Se puede observar un comportamiento distinto al mostrado por el número de yodo. El tiempo sigue incrementando el poder de adsorción entre 4 y 8 horas, aunque se puede concluir que ambos índices presentan una tendencia similar. En términos generales ambas variables, temperatura y tiempo, producen un aumento de las capacidades de adsorción de yodo y fenol hasta un cierto nivel.

En la figura 6.4.10 se representan los números de azul de metileno NA2 (los NA3 presentan un comportamiento similar) del mismo modo que en los casos anteriores. Se observa una tendencia similar a la mostrada por los índices de yodo y fenol.

Por último, las superficies específicas se muestran en la figura 6.4.11. Presentan un comportamiento análogo a todos los anteriores índices determinados, en especial al caso de los números de yodo. Estos dos adsorbatos, yodo y nitrógeno, son los mas similares de entre los utilizados; parece lógico pues que presenten un comportamiento más próximo.

Por otra parte se recogieron los destilados obtenidos en todos los casos, no observándose diferencia alguna entre

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

los cromatogramas correspondientes a destilados obtenidos en distintas condiciones. Hecho lógico, ya que la destilación posterior a 400ºC es muy reducida como se puede observar en las curvas de pérdida de peso, y por tanto, poco puede variar la composición de los destilados obtenidos, teniendo en cuenta que hasta esta temperatura todos los experimentos son equivalentes. El efecto del tiempo en la composición de los destilados es también muy reducido.

De los cromatogramas obtenidos se pudo identificar el agua, metanol, acetona, etanol y acético, estando todos ellos, exceptuando el agua, en bajos porcentajes. Por otra parte, se obtenía una considerable cantidad de alquitrán, del orden del 20% del total destilado.

El estudio del proceso de carbonización, aunque no se utilizarán estos productos para su posterior activación sino que se pretende el estudio de la activación directa de la materia prima impregnada con el agente activante, ha servido para poner a punto todo el sistema experimental y comprobar su reproducibilidad de resultados, así como para confrontar los resultados obtenidos con trabajos publicados sobre procesos muy similares (Berenguer, M.C. 1980). Al mismo tiempo estos carbonizados han servido, junto a los carbones activados caracterizados en el Apartado 6.1, para tener una base de comparación con los activados que se obtendrán posteriormente.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

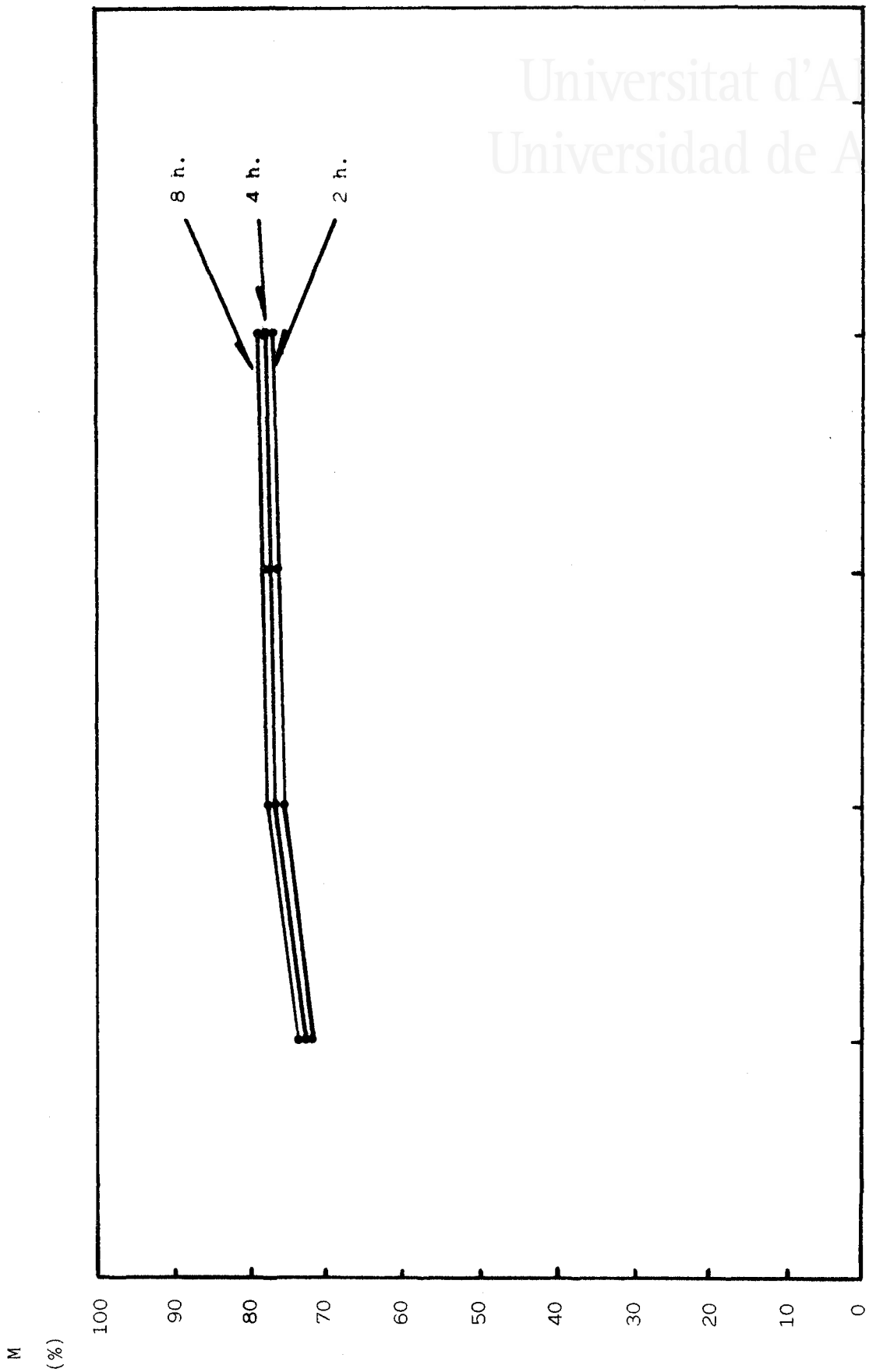


Figura 6.4.7. Pérdida de peso frente a temperatura de carbonización. Parámetro tiempo de carbonización.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

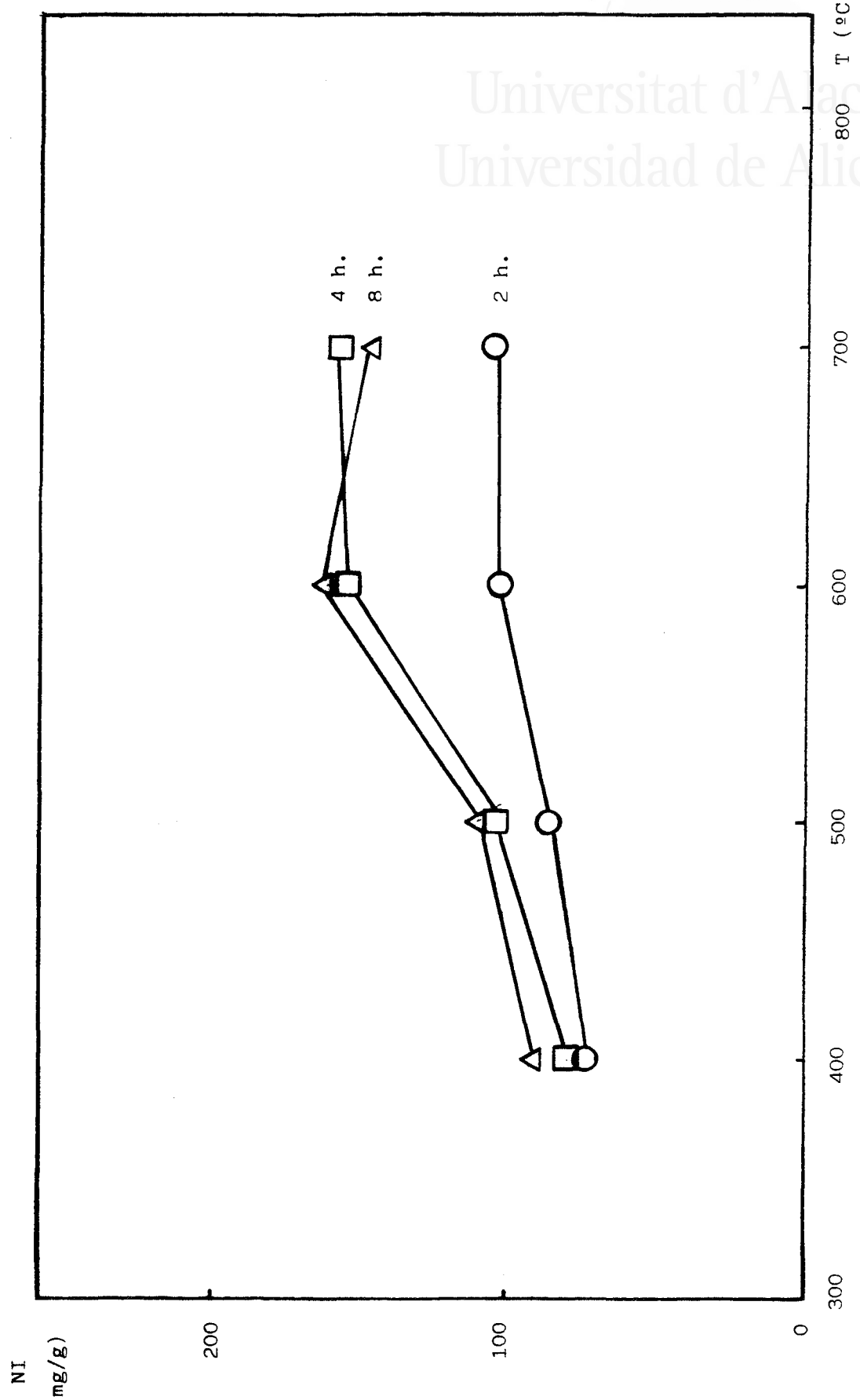


Figura 6.4.8. Número de yodo frente a temperatura de carbonización. Parámetro tiempo de carbonización.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

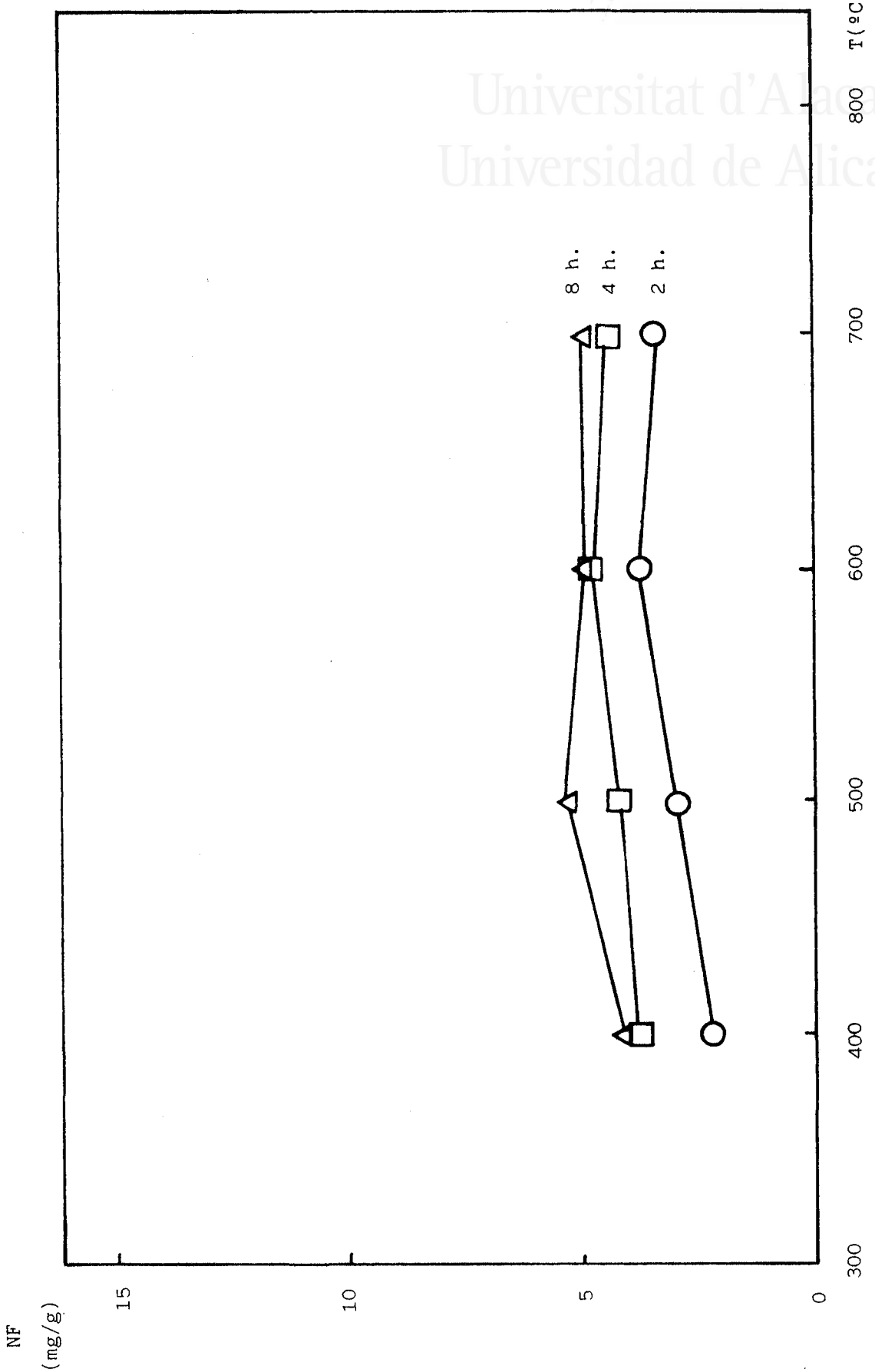


Figura 6.4.9. Número de fenol frente a temperatura de carbonización. Parámetro tiempo de carbonización.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

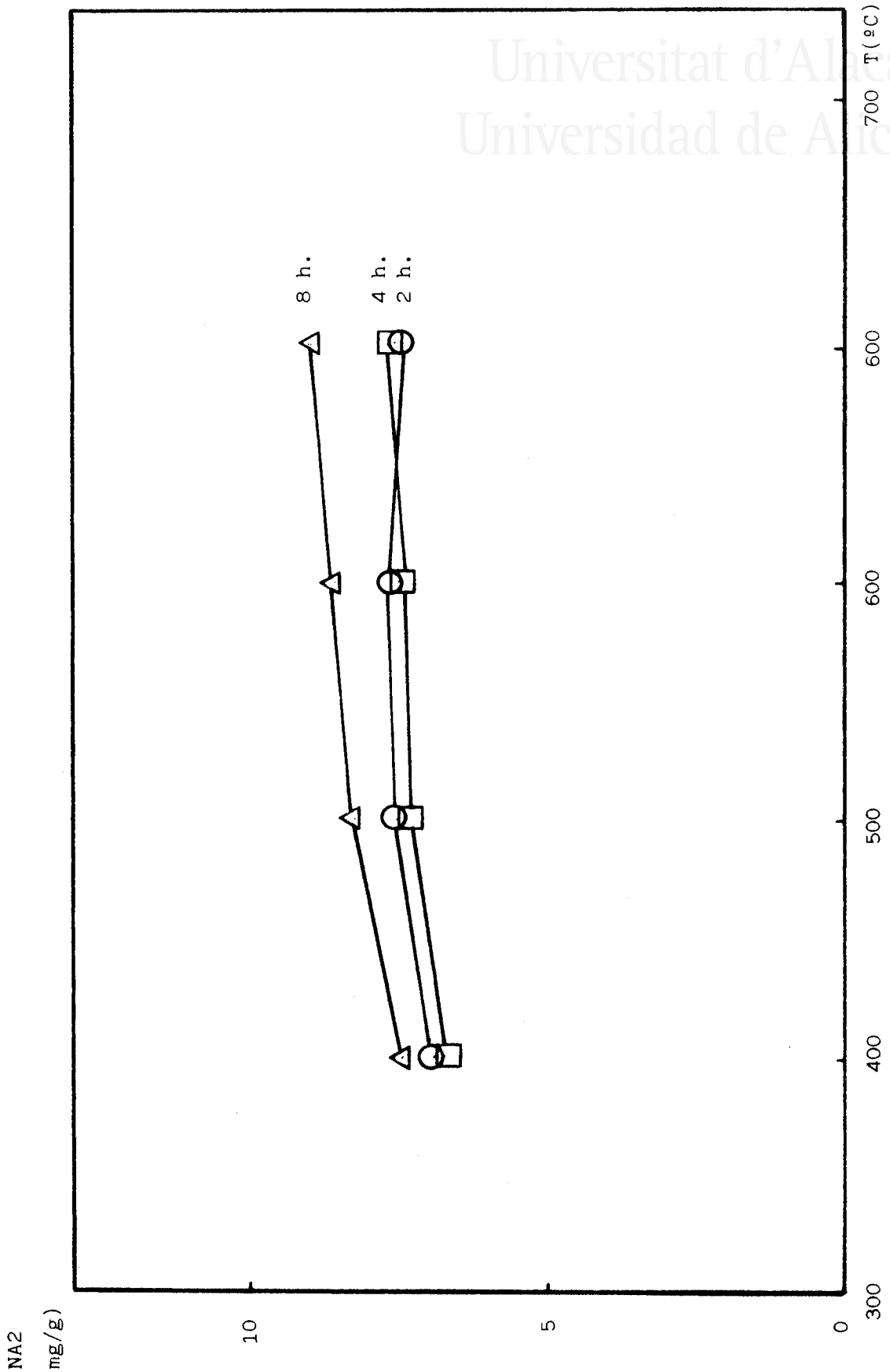


Figura 6.4.10. Número de azul de metileno frente a la temperatura de carbonización. Parámetro tiempo de carbonización.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

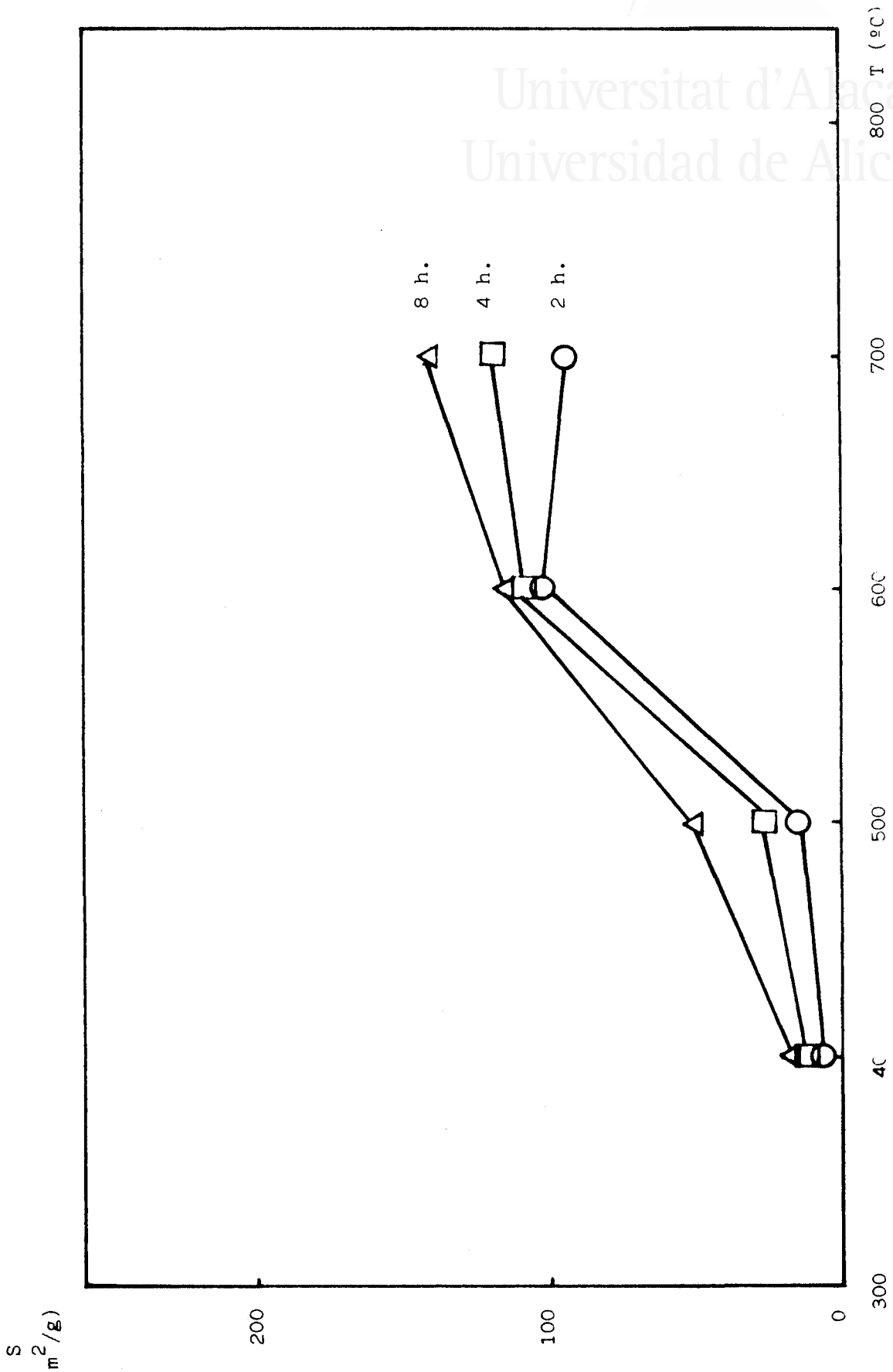


Figura 6.4.11. Superficie específica frente a temperatura de carbonización. Parámetro tiempo de carbonización.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

6.4.3 SELECCION DEL ACTIVANTE.

Se probaron cuatro de los activantes más característicos en este tipo de procesos. El cloruro de cinc, el carbonato potásico, el carbonato sódico y el ácido fosfórico (Smicek y Cerny, 1970; Inone,1956; Yamada, 1959; Nacco, 1978). Se ensayaron sobre la misma fracción de materia prima (0.50-0.84), con los mismos tiempos (2h.), con relación de activante del 25%, y a dos temperaturas, 600 y 700ºC. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.4.3.

Se puede apreciar que los mejores resultados los proporcionan los activados con $ZnCl_2$ y K_2CO_3. Las diferencias en cuanto a los rendimientos y capacidades de adsorción observadas entre los activados con los carbonatos potásico y sódico son un tanto difíciles de explicar dado el similar caracter básico de ambos compuestos. Sin embargo, según otros autores que han detectado el mismo tipo de comportamiento, el potasio parece jugar un importante papel (Durie, 1979). Este elemento tiene una mayor facilidad para formar compuestos interlaminares con el grafito que el sodio (Croft,1960), y es además un catalizador especialmente activo en la gasificación de carbones (Harker, 1960); estos fenómenos, probablemente relacionados, podrían contribuir de alguna manera a la alta activación alcanzada en presencia de potasio (Durie, 1979).

Se presentaron ciertos efectos que se deben especificar, y que resultaron decisivos a la hora de seleccionar el

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 6.4.3

SELECCION DEL ACTIVANTE

Experimento	Activante	T (ºC)	%M	%C	NI (mg/g)	NF (mg/g)	NA (mg/g)		NR (mg/g)	S (m^2/g)
							2	3		
AS1	$ZnCl_2$	600	57.2	0.5	678	17.6	5.3	8.8	4.0	711
AS2	$ZnCl_2$	700	58.5	0.5	685	16.9	8.0	10.3	3.1	742
AS3	K_2CO_3	600	70.4	0.5	391	19.1	6.2	9.5	6.2	367
AS4	K_2CO_3	700	73.7	0.5	709	21.3	11.0	11.9	3.1	746
AS5	Na_2CO_3	600	48.2	0.5	188	11.2	11.8	13.5	2.1	-
AS6	Na_2CO_3	700	50.0	0.5	376	10.7	11.9	13.9	2.0	-
AS7	H_3PO_4	600	44.1	0.5	176	7.3	4.2	3.9	3.1	-
AS8	H_3PO_4	700	44.3	0.5	134	5.8	3.9	6.3	2.1	-

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

activante que se estudió con mayor profundidad.

En el caso de los activados con cloruro de cinc y ácido fosfórico se obtenían productos de aspecto similar al de los carbonizados, es decir, el tamaño de partícula no variaba apreciablemente en la activación, con respecto al de la materia prima. Los productos mantenían una dureza similar a la de la cáscara de almendra sin tratar, considerablemente elevada.

Los activados con carbonato potásico y carbonato sódico, especialmente los primeros, presentaban un aspecto muy esponjado. La masa se salía del portamuestras y llenaba prácticamente todo el reactor; de unos 5 a 6 centímetros de espesor de muestra al iniciar la reacción, se pasaba a unos 40 - 50 cm. en el producto final, que lógicamente era muy poco consistente. Es decir, se desarrollaba especialmente la superficie externa, obteniéndose productos de muy baja densidad y resistencia mecánica. El rendimiento era considerablemente menor (del orden del 27-30% para el carbonato potásico frente al 42-43% en el caso del cloruro de cinc), y se obtenía una considerable cantidad de alquitrán en el destilado. Los cromatogramas en este caso diferían considerablemente de los anteriores.

Comportamiento análogo, en cuanto al activante se refiere, se encontró por ejemplo con levaduras como materia prima (Nacco, 1978) donde se utilizaron los mismos activantes que en el presente trabajo, excepto el carbonato sódico, resul-

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

tando, igualmente el cloruro de cinc el más adecuado para la activación.

Por todo ello, dada la consistencia y buenas características adsorbentes de los activados con cloruro de cinc, se estimó conveniente profundizar en el estudio de la influencia de las variables que afectan al proceso de activación utilizando el citado activante, ya que fué el que mejor comportamiento global presentó de entre los experimentados.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

6.5 ESTUDIO DEL PROCESO DE ACTIVACION CON $ZnCl_2$.

6.5.1 INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTICULA.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Se realizaron cinco experimentos para el estudio de la influencia de esta variable en la activación. Las condiciones de temperatura, tiempo y relación de activante se mantuvieron constantes en toda la serie en 600ºC, 2h. y 25% respectivamente. Los tamaños de partícula utilizados fueron las fracciones comprendidas entre 0.00-0.21, 0.21-0.50, 0.50-0.84, 0.84-1.41 y 1.41-2.00 mm. respectivamente. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.5.1 y se representan gráficamente en las figuras 6.5.1 a 6.5.8.

La figura 6.5.1 representa la pérdida de peso en base seca frente al tamaño de partícula. Se puede observar que la pérdida de peso disminuye conforme se incrementa la variable en estudio, probablemente debido a la más efectiva utilización del activante conforme aumenta la superficie de contacto entre este y la materia prima al disminuir el tamaño de partícula. Un efecto del mismo tipo se observó y comentó al estudiar el efecto de esta variable en la carbonización de la cáscara de almendra, Apartado 6.4.1.

Los rendimientos obtenidos (100-%M) son del orden del 40-45%, que son los normalmente encontrados al utilizar el cloruro de cinc como activante (Nacco, 1978; Yamada, 1959-1960; Smicek, 1970) y considerablemente superiores a los obtenidos en la carbonización (22-28%), Apartado 6.4, , a pesar de

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 6.5.1

INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTICULA EN LA ACTIVACION

Experimento	D (mm)	%M	%Z	%C	NI (mg/g)	NF (mg/g)	NA (mg/g)			NR (mg/g)	S (m^2/g)
							1	2	3		
AD1	0.00-0.21	60.3	61.2	2.0	736	22.8	21.2	6.4	5.8	2.1	745
AD2	0.21-0.50	58.0	61.6	1.3	710	20.3	36.1	7.7	10.9	5.2	716
AD3	0.50-0.84	57.2	58.8	2.1	664	17.6	41.3	5.3	8.8	4.0	525
AD4	0.84-1.41	56.1	49.5	2.1	537	14.5	32.0	3.8	4.7	2.2	525
AD5	1.41-2.00	55.4	45.7	1.0	487	13.2	24.2	6.2	6.0	2.2	504

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mediante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

que la temperatura en el caso de la carbonización fué de 500ºC, 100ºC inferior que la utilizada en el presente apartado. Un efecto característico del cloruro de cinc en la activación es el de deshidratación (Yamada, 1959). Parece ser que esta acción deshidratante ejerce un efecto menos enérgico en la eliminación del carbono de la cáscara de almendra, que en la carbonización, donde se esta produciendo una destilación seca.

La figura 6.4.2 muestra el tanto por ciento de activante que acompaña al producto en función del tamaño de partícula. Cuanto menor es éste mejor se retiene el activante, dificultándose su evaporación; de este modo conforme aumenta el tamaño de partícula disminuye la cantidad de activante residual. Esta sería una importante consideración a la hora de realizar un diseño económico, ya que ambos factores representan tendencias opuestas debiéndose llegar a una solución de compromiso. A menor tamaño de partícula mayor facilidad de recuperación del activante, es decir, menores costes en la instalación para su recuperación de la corriente gaseosa, pero mayores de energía en la trituración de la materia prima, y si, como en este caso, los productos presentan una dureza elevada, quizás resulte un tanto antieconómica su molienda con vistas a su utilización en procesos de adsorción, ya que se traduciría en mayores pérdidas de carga en filtros y torres de adsorción.

El contenido en cenizas se mantuvo en todos los casos entre el 1.0 y el 2.1%, menor que en los carbonizados, Apartado 6.4, y de nuevo aceptables considerando que la materia

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

prima ha sido sometida únicamente a un lavado con agua como acondicionamiento. La diferencia observada entre las cenizas en carbonizados y en activados se debe a que en este último caso se procedió a un lavado con HCl para extraer el activante residual, que sumado a la propia acción del activante durante la activación, favorece la eliminación de las cenizas.

En las figuras 6.4.3.,4 y 8 se representan los índices de yodo, fenol y superficies específicas. Estas curvas muestran la tendencia esperada, las capacidades de adsorción y superficie específica aumentan conforme disminuye el tamaño de partícula. Se pueden apreciar tres zonas, la primera a pequeños tamaños, donde la pendiente de las curvas es reducida. La segunda corresponde a una disminución brusca de los índices determinados, en la zona entre D3 (0.50-0.84mm.) y D4 (0.84-1.41mm.) y una nueva zona de pendiente reducida para D4 y D5 (1.41-2.00mm.).

Así pués a tamaños de partícula menores de 0.50-0.84mm. la variación de las capacidades de adsorción es reducida, habiéndose seleccionado esta fracción para el estudio del resto de las variables.

Desde un punto de vista económico, probablemente el tamaño de partícula más favorable sea el de 0.21-0.50mm., ya que no supone (como el de 0.00-0.21mm.) un excesivo aumento de energía (tiempo de molienda) y presenta considerables ventajas en cuanto a la recuperación de activante y capacidades

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

de adsorción.

Por otra parte, comparando de nuevo con los carbonizados obtenidos en el presente estudio (Apartados 6.4.1 y 2), se puede observar que se han incrementando las capacidades de adsorción de yodo, fenol y superficies específicas del orden de tres a cuatro veces por término medio. En cuanto a los activados comerciales caracterizados (Apartado 6.1) los números de yodo y fenol obtenidos en esta serie del estudio de la influencia del tamaño de partícula, entran dentro del rango definido por aquellos, aunque las superficies específicas determinadas son ligeramente inferiores. Sin embargo, los productos obtenidos entran en el rango definido para carbones activados (400-3500 m^2/g (Smicek, 1970), 400-1500 m^2/g (Abram, 1974) para superficies específicas determinadas por el método BET).

Las figuras 6.4.5, 6.4.6 y 7 muestran la variación de los números de azul de metileno y rodamina-B, respectivamente con el tamaño de partícula. Se observa una disminución anormal a D1 (0.00-0.21mm.) en ambas curvas, aunque en el caso de la rodamina-B a unos niveles de adsorción muy bajos. Sin embargo, se encuentra una aceptable correlación de estos dos índices con las determinaciones de número de yodo, número de fenol y superficie específica. Ahora bién, una observación general que se deduce del conjunto total de resultados obtenidos en el presente trabajo y de los encontrados en la bibliografía es la dificultad de obtener comportamientos análogos al ensayar la adsorción de diferentes adsorbatos. en general, no siempre

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

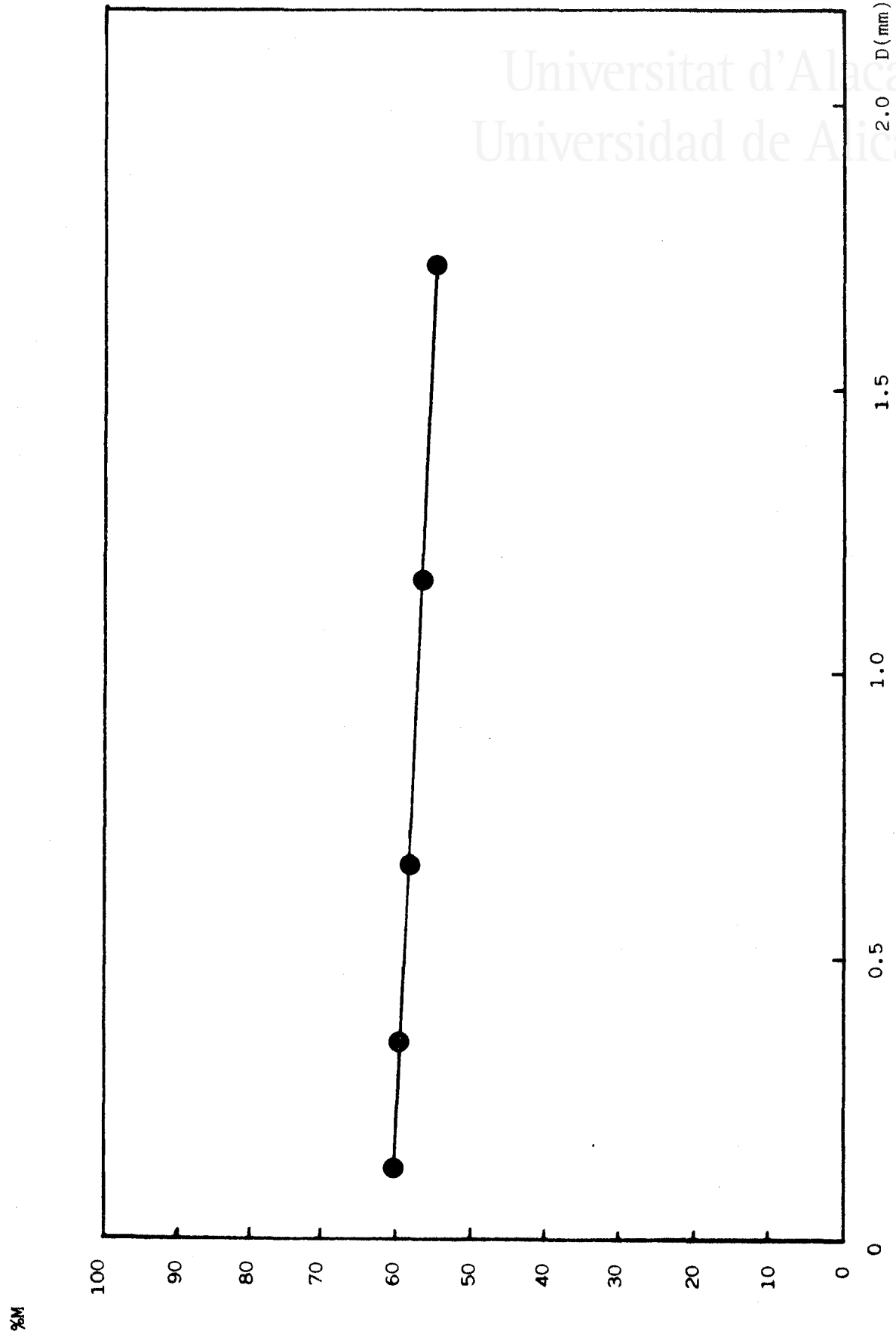


Figura 6.5.1. Pérdida de peso frente a tamaño de partícula en la activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

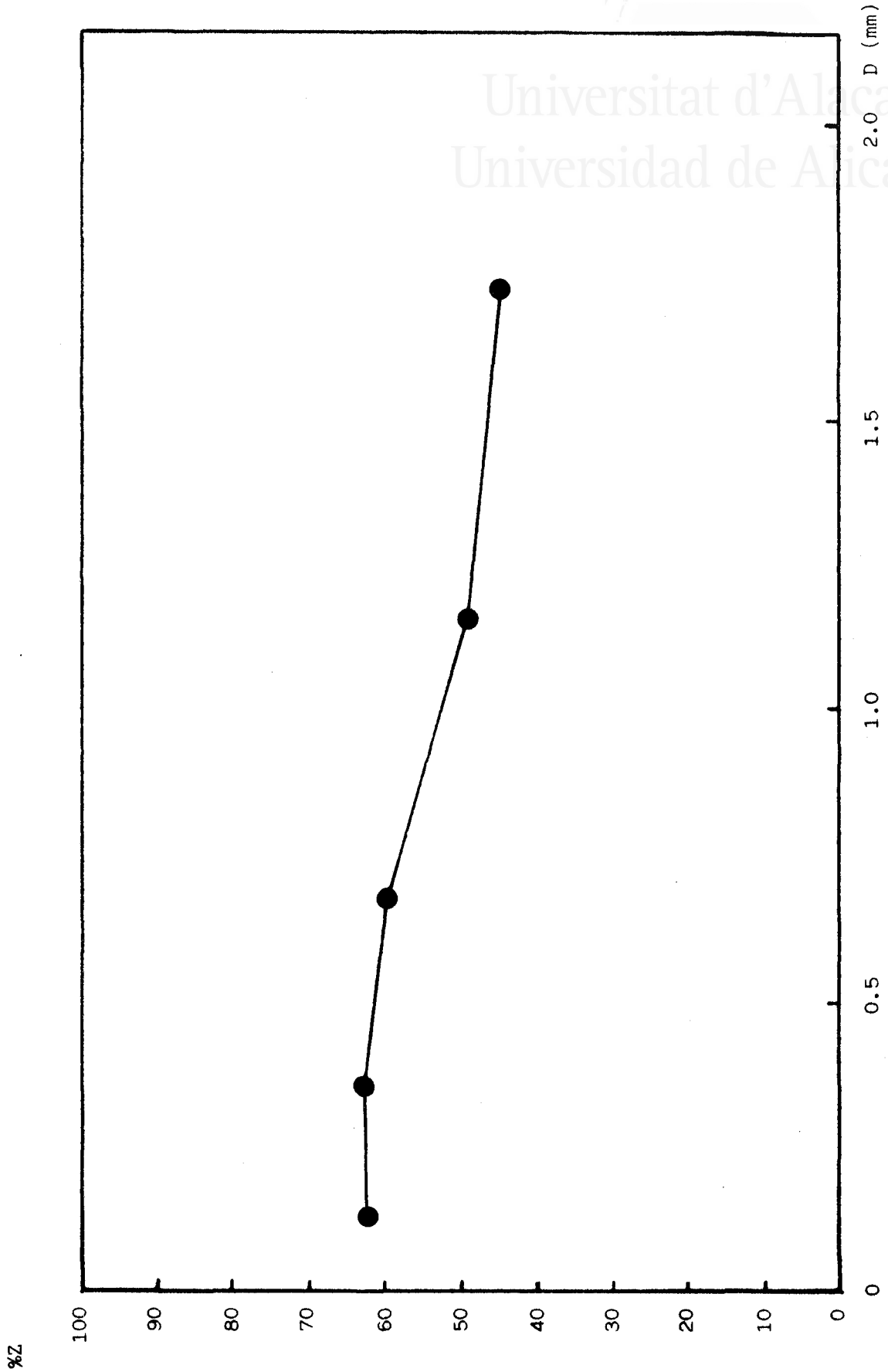


Figura 6.5.2. Recuperación de activante frente a tamaño de partícula en la activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

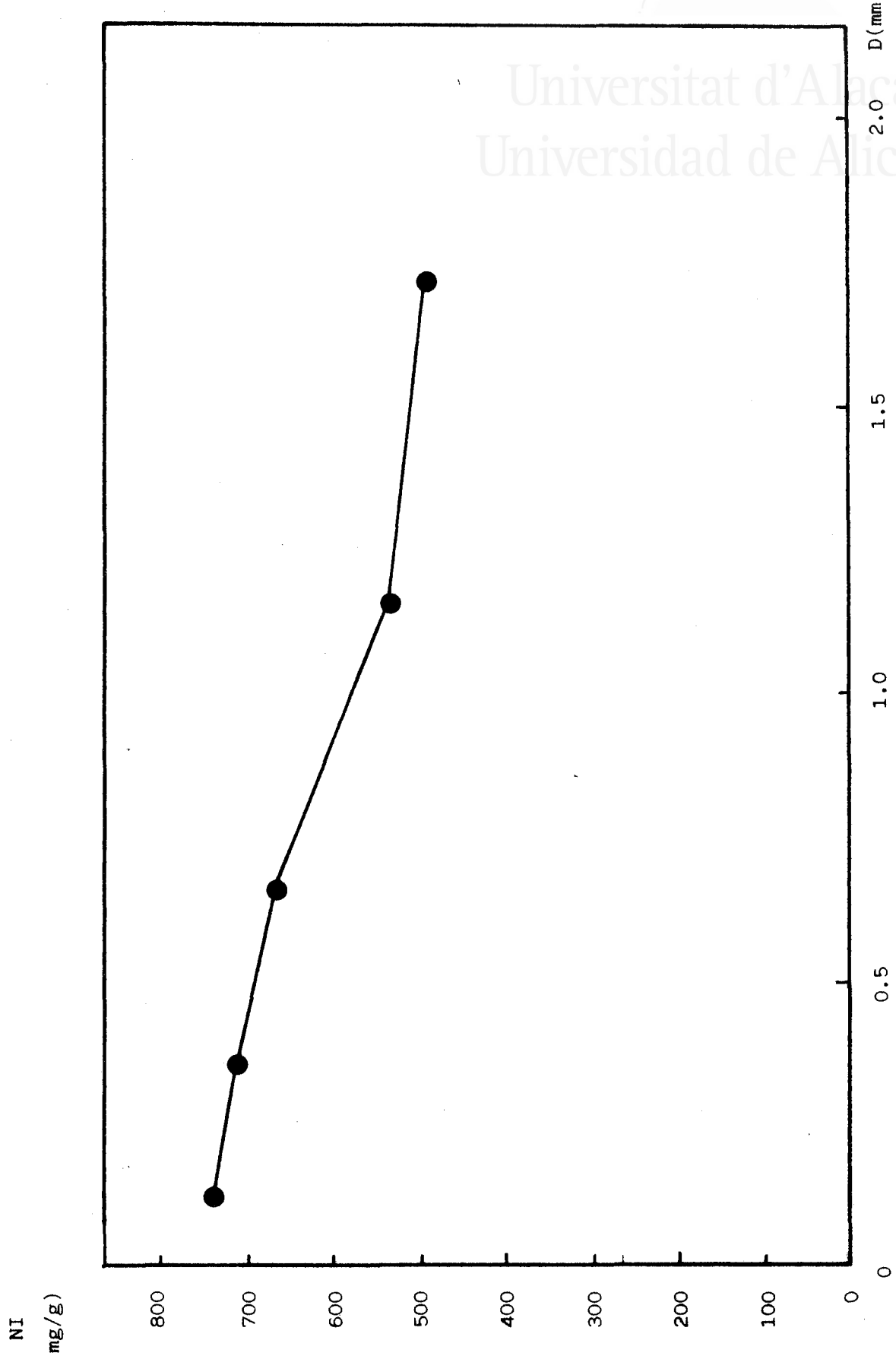


Figura 6.5.3. Número de yodo frente a tamaño de partícula en la activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

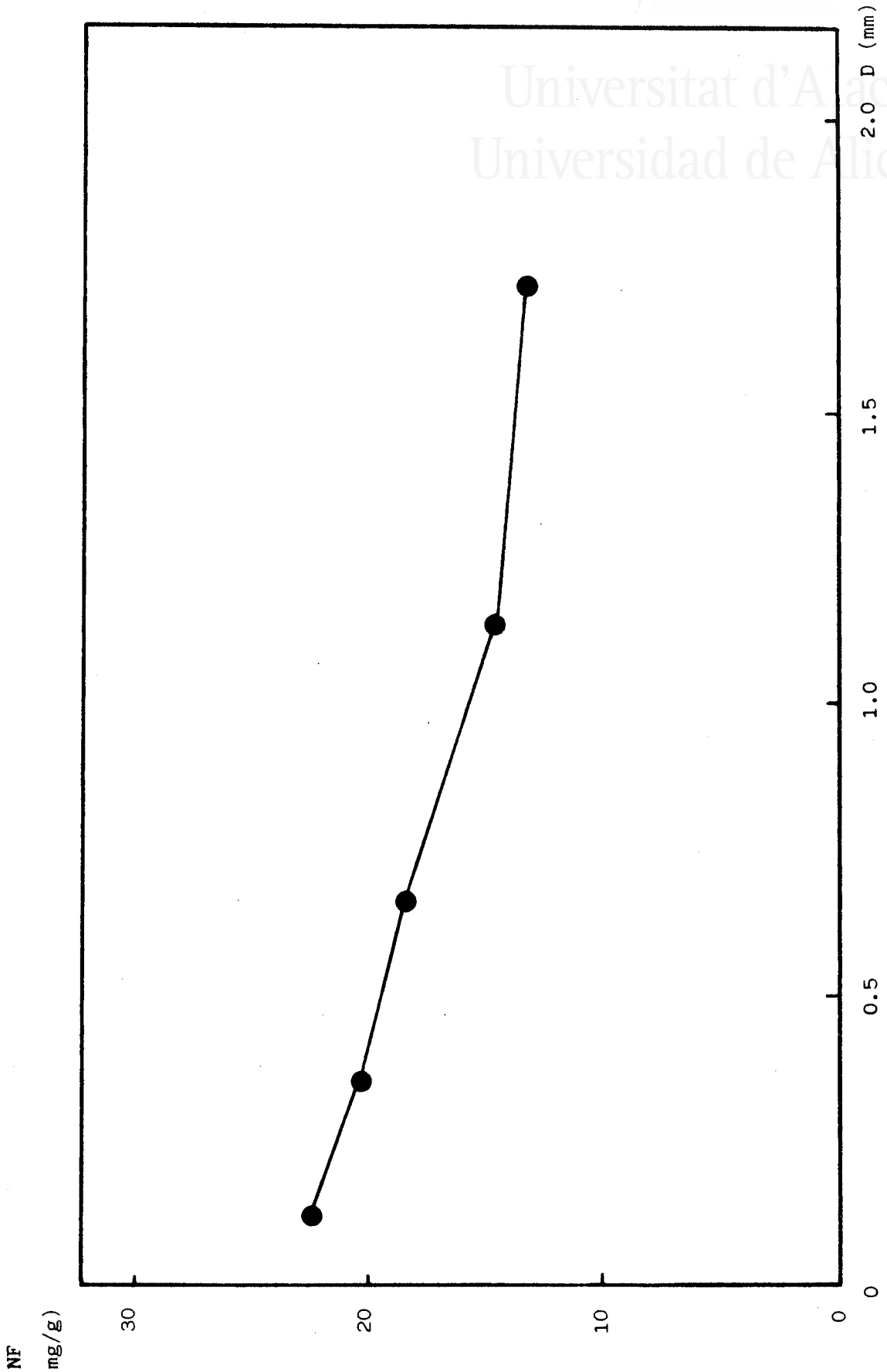


Figura 6.5.4. Número de fenol frente a tamaño de partícula en la activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

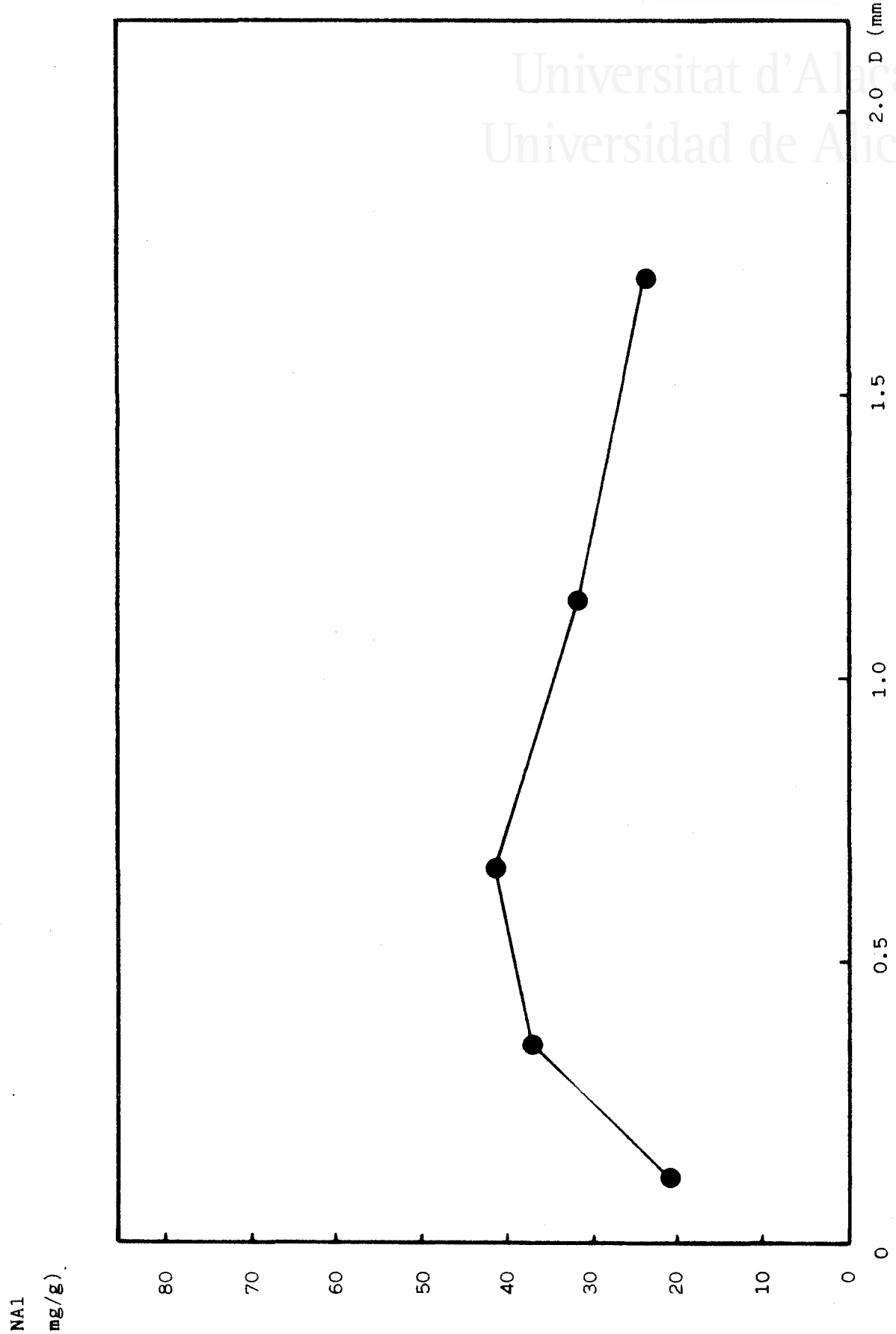


Figura 6.5.5. Número de azul de metileno (1) frente a tamaño de partícula en la activación

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

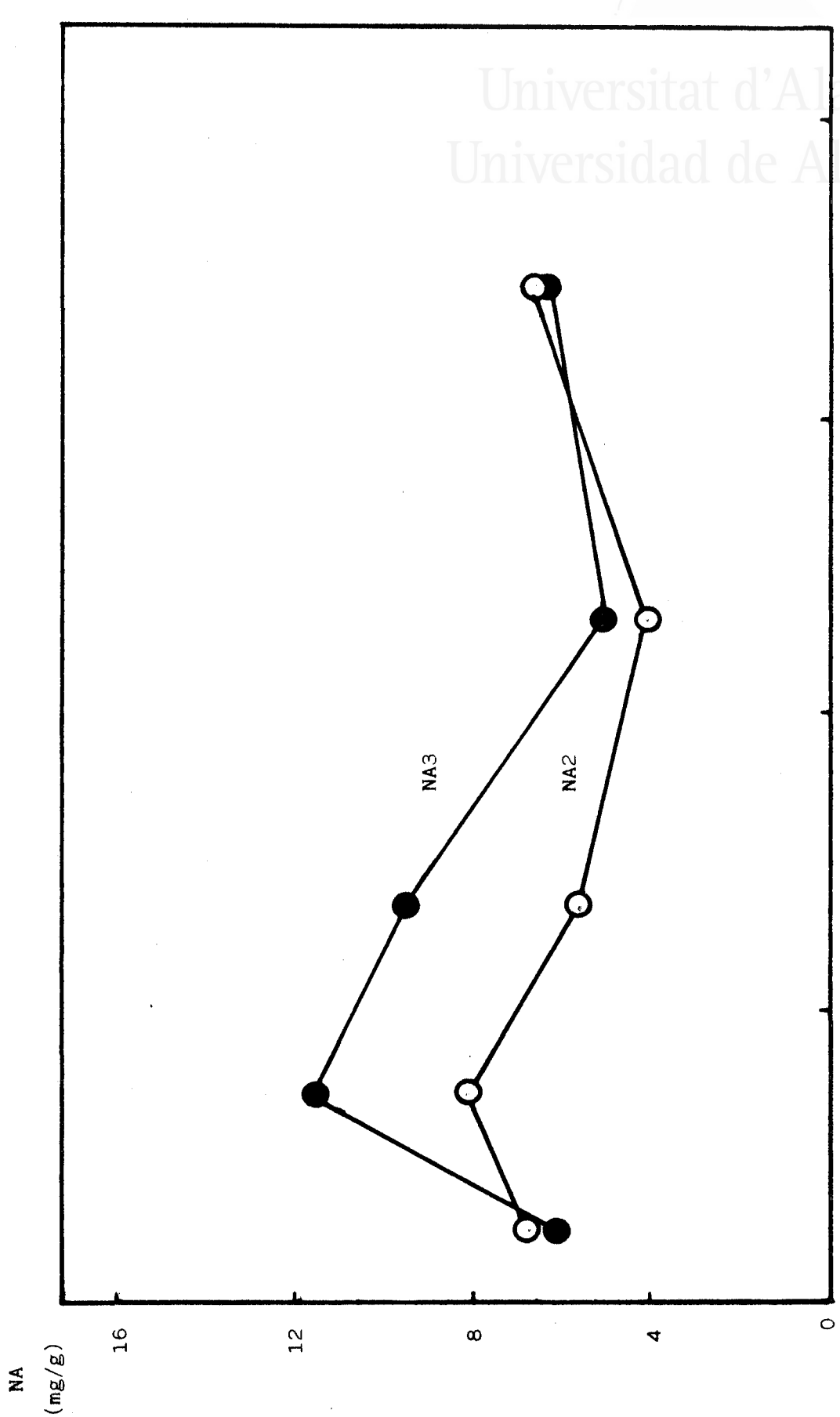


Figura 6.5.6. Números de azul de metileno (2) (3) frente a tamaño de partícula en la activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

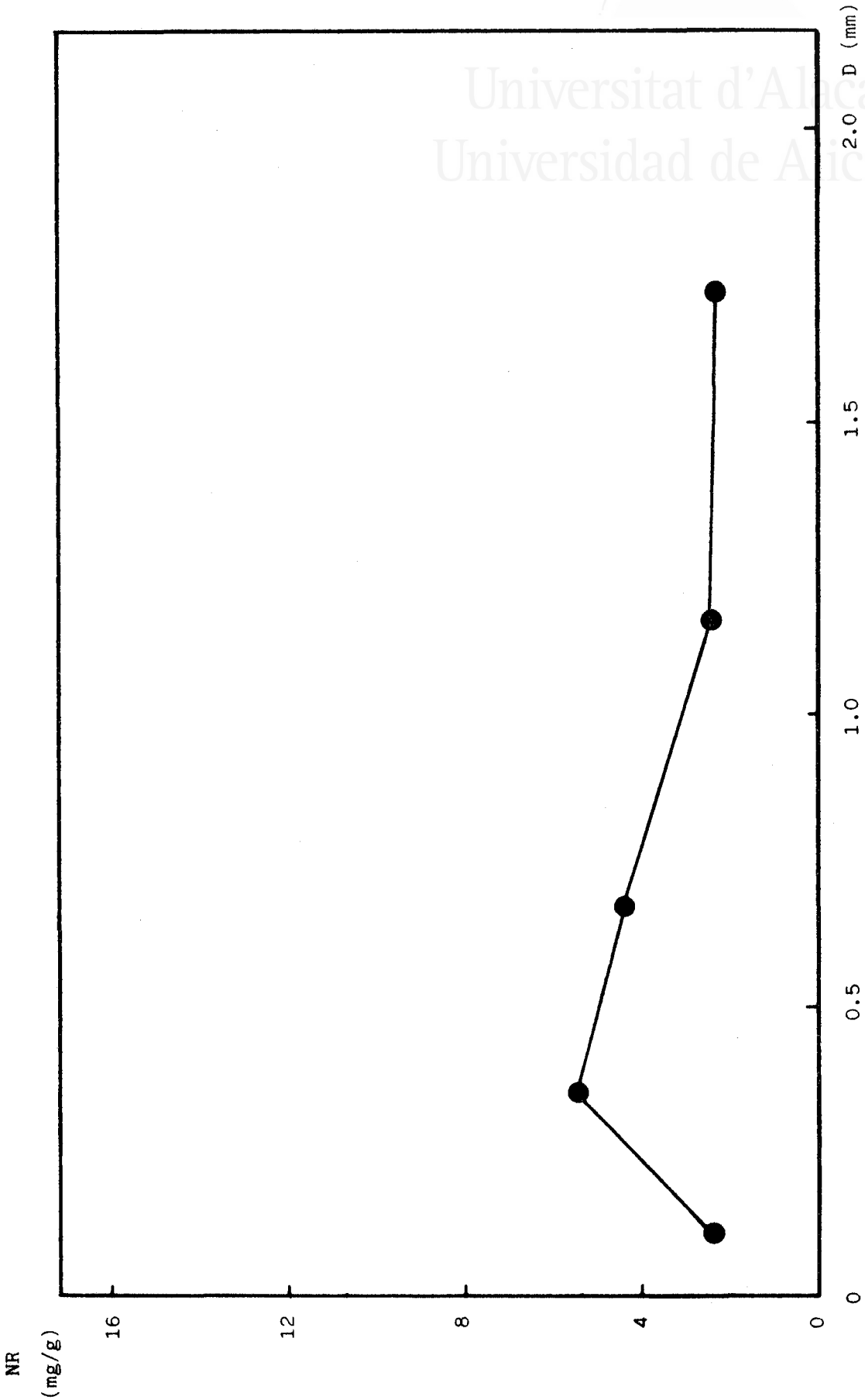


Figura 6.5.7. Número de rodamina-B frente a tamaño de partícula en la activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

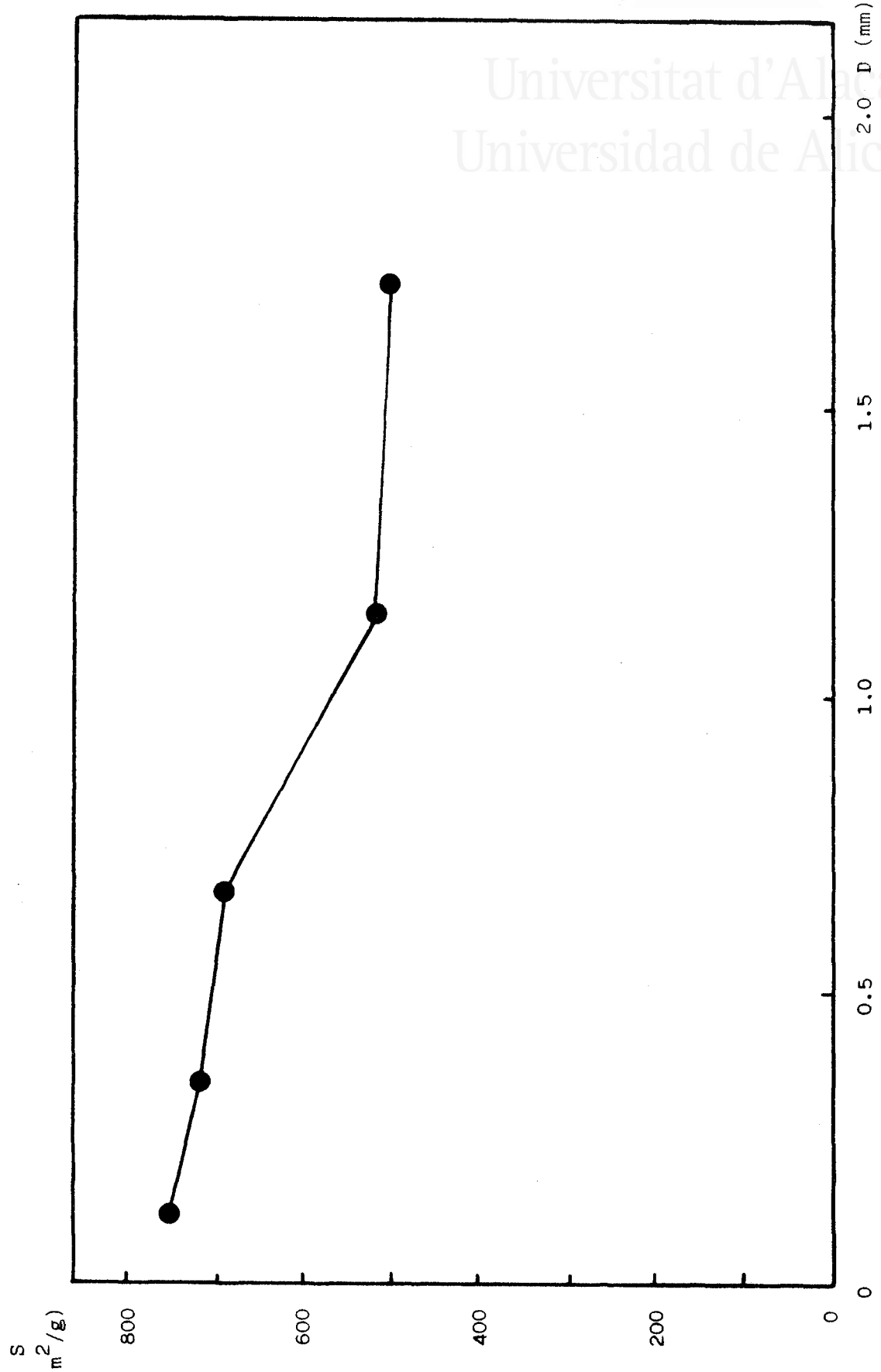


Figura 6.5.8. Superficie específica frente a tamaño de partícula en la activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

existe una correlación perfecta entre las capacidades de adsorción de distintas moléculas.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

6.5.2 INFLUENCIA DE LA RELACION DE ACTIVANTE

Se realizaron cuatro experimentos, variando sólo la relación de activante. Los valores utilizados fueron: R = 50, 100, 150 y 200%. La temperatura, tiempo y tamaño de partícula se mantuvieron constantes en toda la serie, operándose a 600ºC, 2h, y 0.50-0.84mm respectivamente. De este modo, el experimento AD3 de la serie anterior completa la presente serie con R = 25%. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6. 5.2 y se representan en las figuras 6.5.9 a 23, donde se representó un punto de la zona R = 0%, es decir de las series de carbonización.

En la figura 6.5.9 se representa la pérdida de peso frente a la relación de activante. Se observa un ligero aumento de esta variable conforme aumenta R, aunque se puede considerar constante.

Con respecto al resto de las propiedades estudiadas, se puede observar que en este caso todas las representaciones presentan un comportamiento similar, es decir, un rápido aumento de todos los índices determinados hasta R = 100% y después un incremento mucho menos pronunciado, alcanzándose en todos los casos tramos prácticamente horizontales. Todos los índices determinados presentaron una correlación clara con la relación de activante.

Los rendimientos se mantienen en un 41-42%, considera blemente más elevados que los obtenidos en la carbonización

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 6.5.2

INFLUENCIA DE LA RELACION DE ACTIVANTE

T = 600ºC t = 2h D = 0.50-0.84mm

EXperimento	R (%)	%M	%Z	%C	NI (mg/g)	NF (mg/g)	NA (mg/g)			NR (mg/g)	S (m^2/g)
							1	2	3		
AD3	25	57.2	58.8	2.1	664	17.6	41.2	5.3	8.8	4.0	695
AA1	50	57.6	65.2	0.9	957	20.5	73.0	11.1	13.0	10.2	998
AA2	100	59.2	69.0	0.2	1054	24.3	81.3	12.6	14.9	11.9	1644
AA3	150	59.3	71.1	0.5	1079	25.2	83.2	12.6	14.9	15.8	2018
AA4	200	59.2	73.8	0.2	1088	25.4	79.9	13.1	16.2	15.9	2111

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mediante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

(Apartados 6.4.1 y 6.4.2) y mucho más altos que los normalmente obtenidos en los procesos de activación física, donde hay que considerar que se parte de carbonizados como materia prima (rendimientos con respecto al material de origen del orden del 75%) y dependiendo del grado de activación (grado de quemado) se obtienen rendimientos de activación en un amplio rango, resultando unos rendimientos globales considerablemente inferiores al 20% si se quieren alcanzar grados de activación adecuados (Berenguer, M.C., 1980). Al activar directamente la cáscara de almendra con anhídrido carbónico, se obtienen rendimientos del orden del 6 al 14% (Linares-Solano y col., 1980)

El contenido en cenizas es considerablemente reducido para valores de R a partir del 50% (0.9% en este caso y del orden del 0.5% en el resto de los casos estudiados). Comparando con los resultados obtenidos en el apartado anterior con R = 25% y en los Apartados 6.4.1 y 2 al estudiar la carbonización, se pone de manifiesto la acción del activante que contribuye de un modo notable a la reducción del contenido en cenizas, poiblemente facilitando el acceso del agente de lavado a la estructura porosa interna. Estos productos obtenidos con un contenido en cenizas del orden del 0.5% son comparables a los preparados por otros autores (Berenguer, M.C.,1980; Linares-Solano, A., 1980; López-González, J. de D., 1980) donde se utiliza la misma materia prima, aunque en estos casos se sometió a un proceso previo de acondicionamiento con ácido sulfúrico, ausente en el presente trabajo.

En el caso de la superficie específica se puede

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

observar un incremento apreciable de esta propiedad hasta valores de R = 150%. Se ha de tener en cuenta que la posible correlación entre los índices de yodo, fenol y superficie específica, no es lineal. Se trata de productos muy activados, con elevados poderes de adorción y elevadas superficies específicas, un tanto discutibles (SmiceK, M., 1970) desde un punto de vista teórico; además en esta zona de altas superficies específicas, se pierde precisión en su determinación, siendo quizás estas las posibles causas del comportamiento observado.

Los carbones activados obtenidos con valores de R a partir del 100% superan a todos los comerciales caracterizados en el Apartado 6.1 y a la mayoría de los que se presentan en la bibliografía, pudiendo formar parte de los considerados como especiales, dado el alto grado de activación desarrollado. Este tipo de carbones se obtiene normalmente por medio de sofisticados procedimientos, partiendo de materias primas de origen sintético (Kipling y Wilson, 1960). En este caso se han obtenido a partir de una materia prima barata, cáscara de almendra y por un procedimiento muy sencillo.

También es de hacer notar la aplicabilidad de estos carbones en fase líquida, dados los elevados índices de azul de metileno y rodamina-B obtenidos en todos los casos (del orden del 99% del máximo obtenible en las condiciones de su determinación). La acción del activante, como se discutirá posteriormente, afecta a la distribución de tamaños de poro, resultando una estructura porosa con un mayor porcentaje de mesoporos al utilizar mayores relaciones de activante, de ahí

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

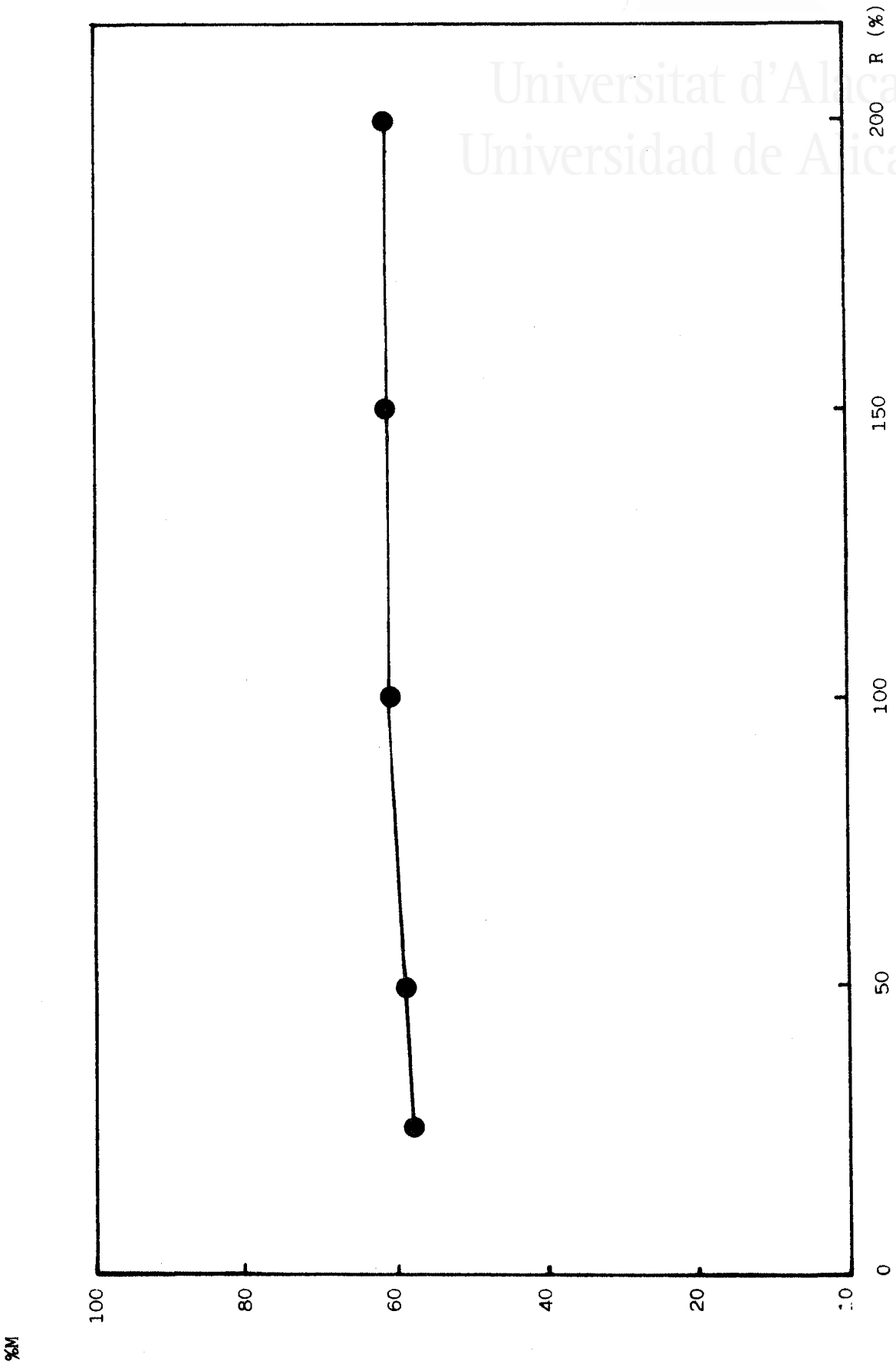


Figura 6.5.9. Pérdida de peso en base seca frente a relación de activante.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

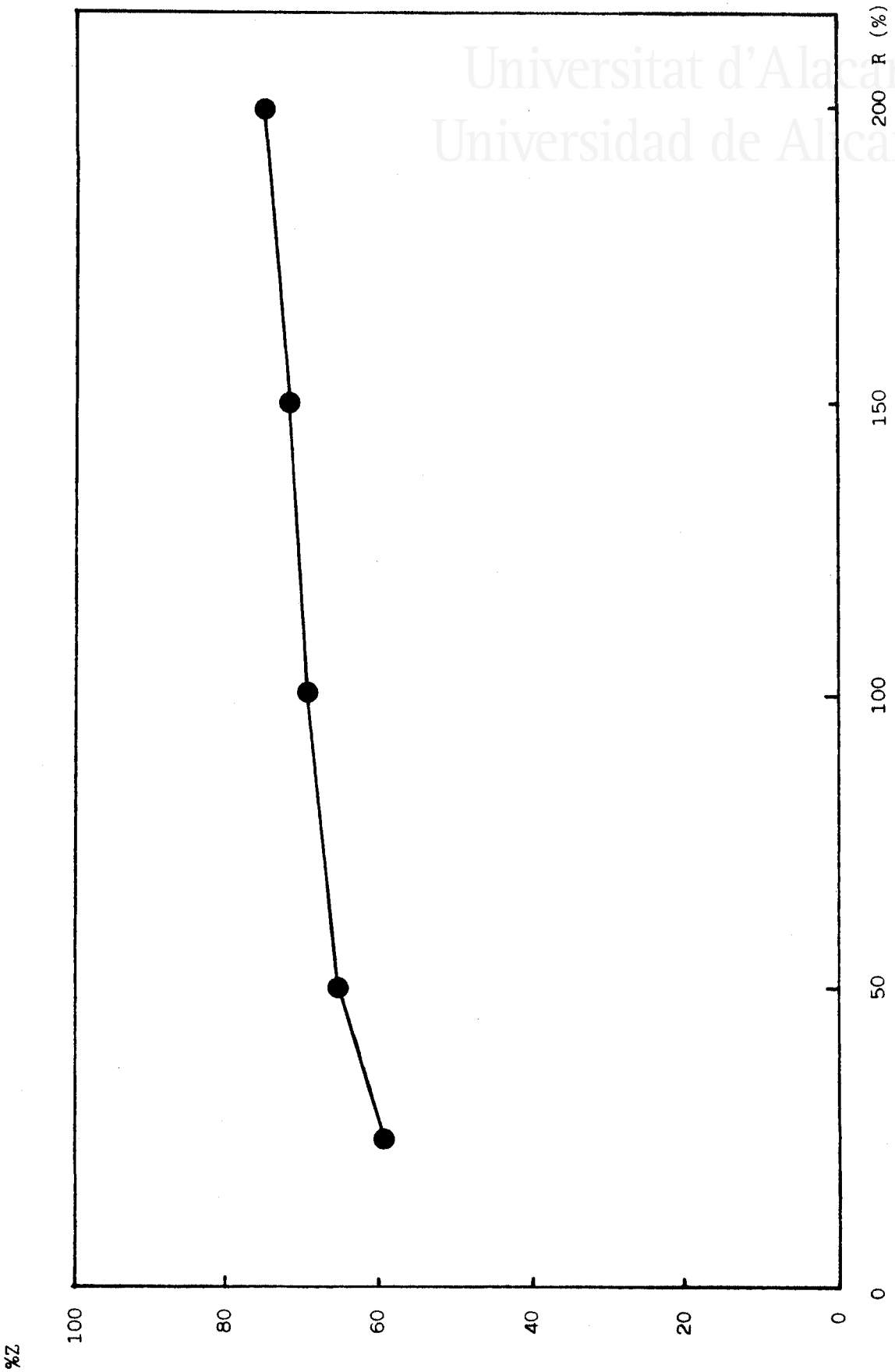


Figura 6.5.10. Recuperación de activante frente a relación de activante.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

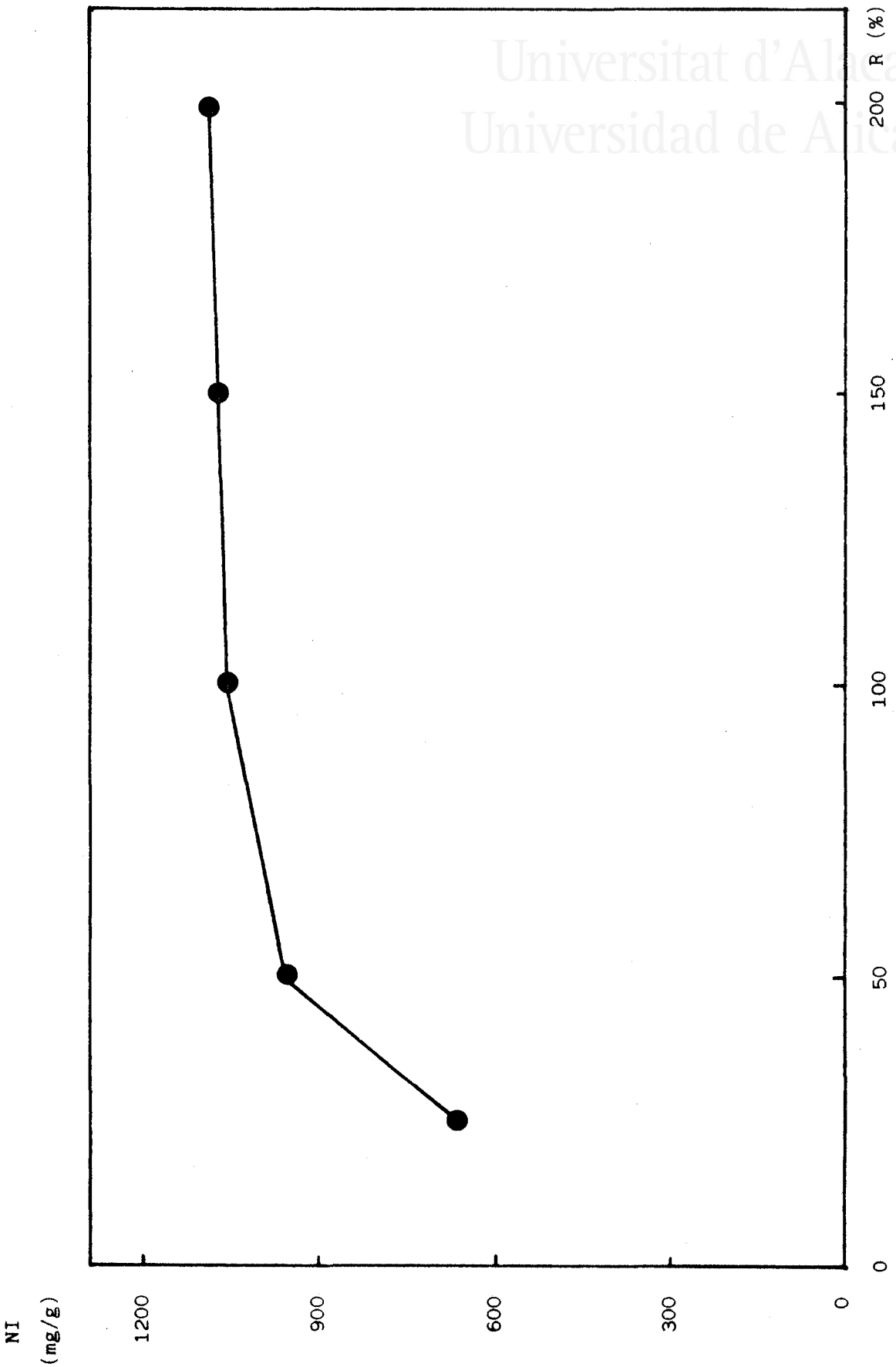


Figura 6.5.11. Número de yodo frente a relación de activante.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

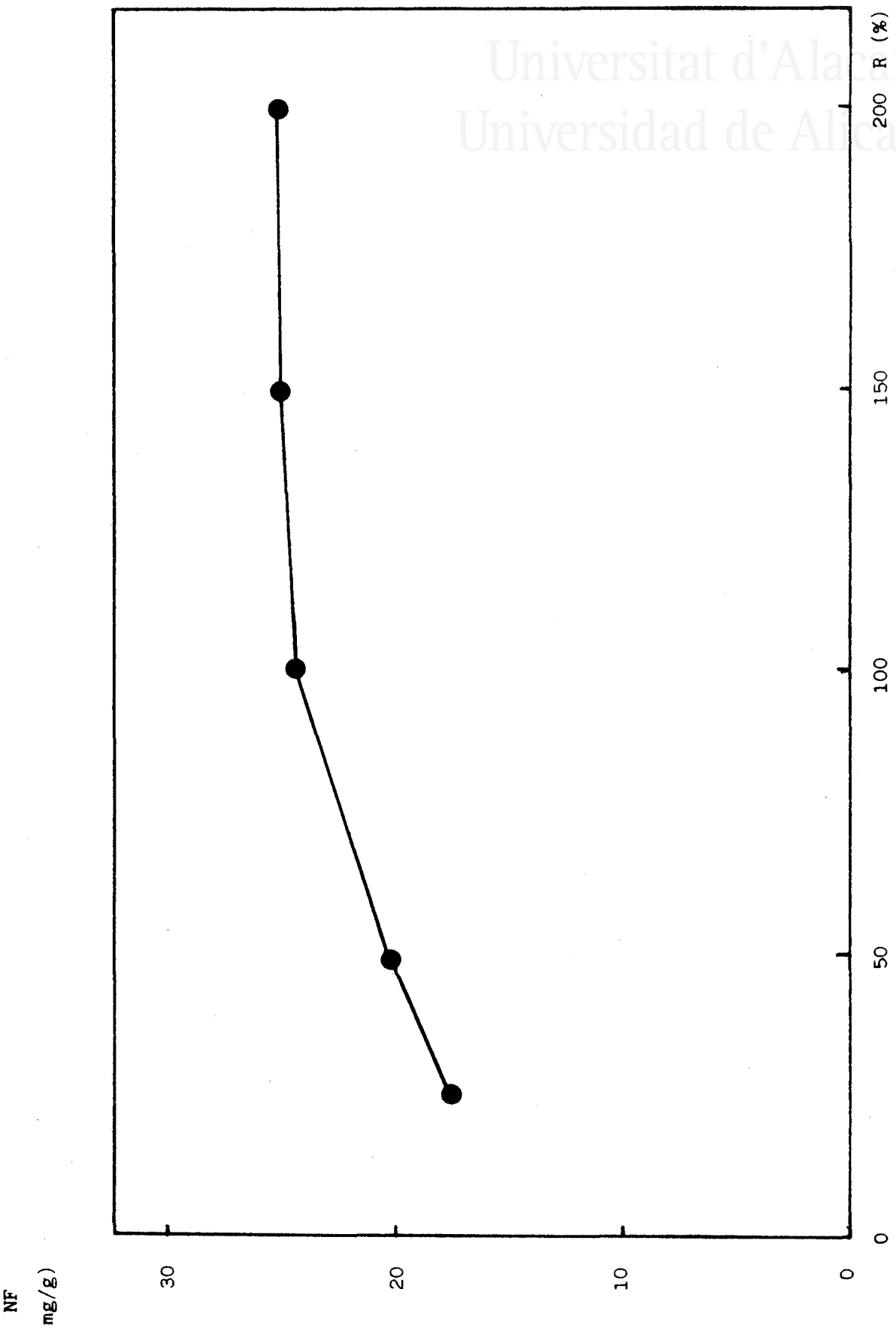


Figura 6.5.12. Número de fenol frente a relación de activante.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

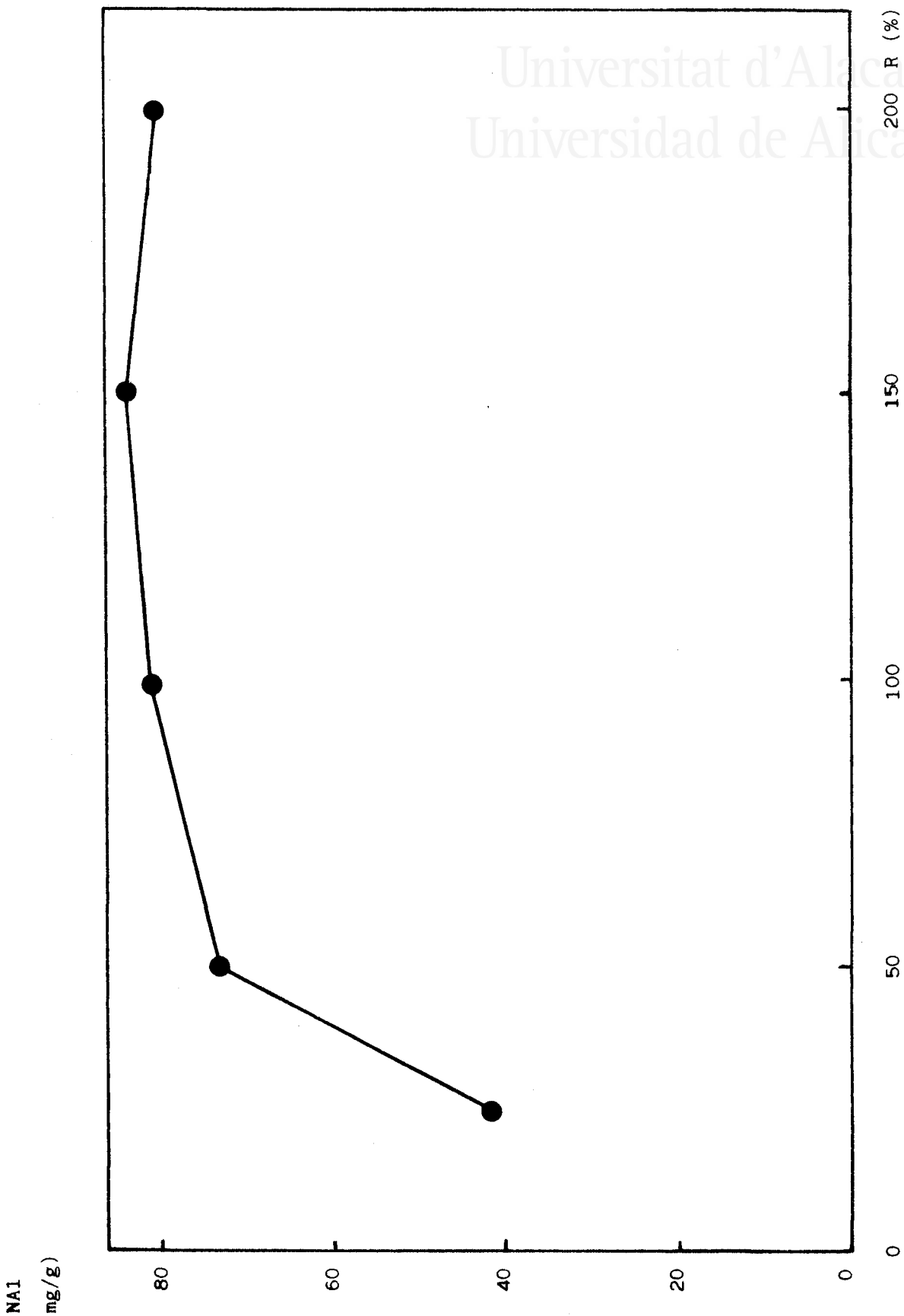


Figura 6.5.13. Número de azul de metileno (NA1) frente a relación de activante.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

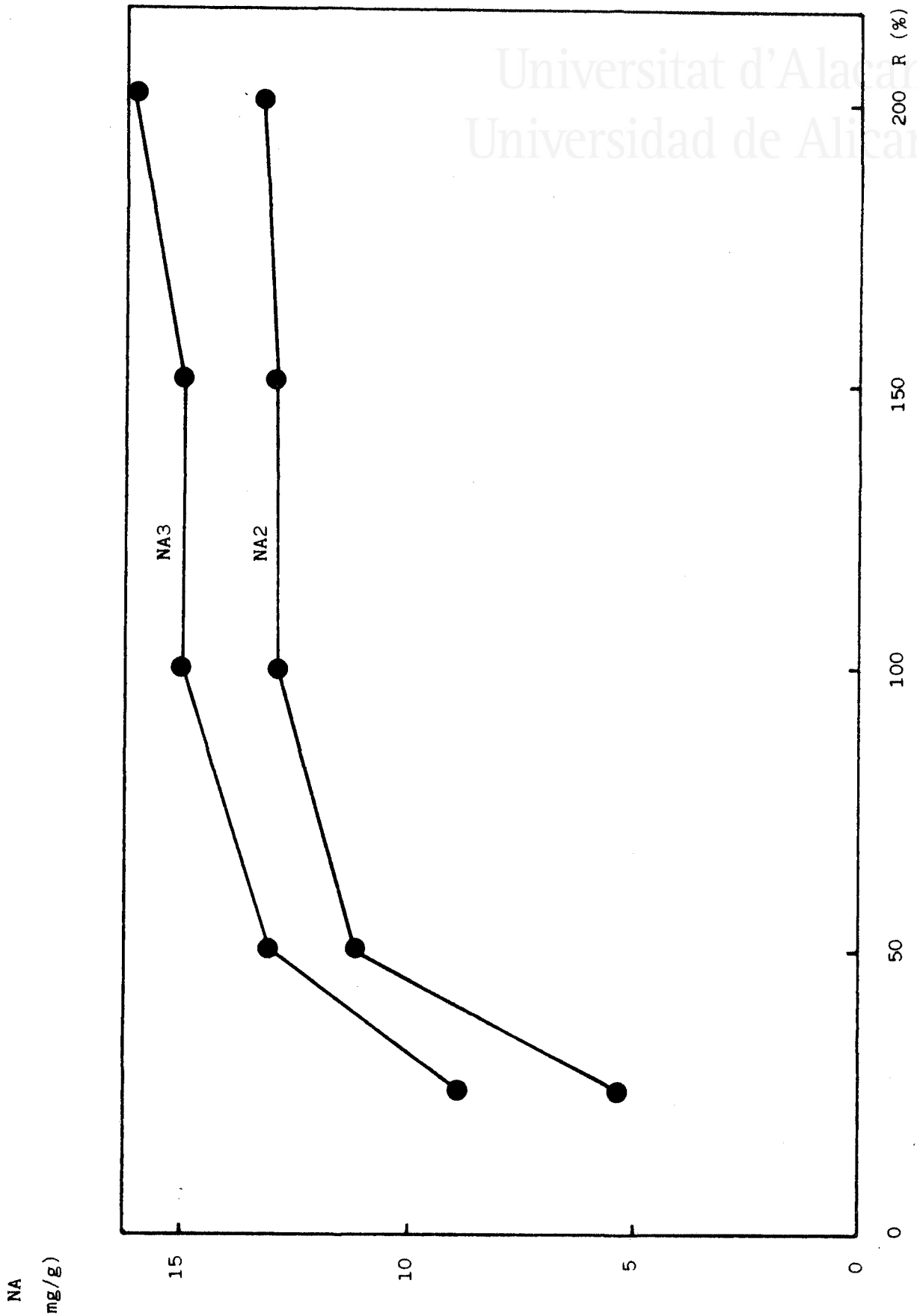


Figura 6.5.14. Números de azul de metileno (NA2 y NA3) frente a relación de activante.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

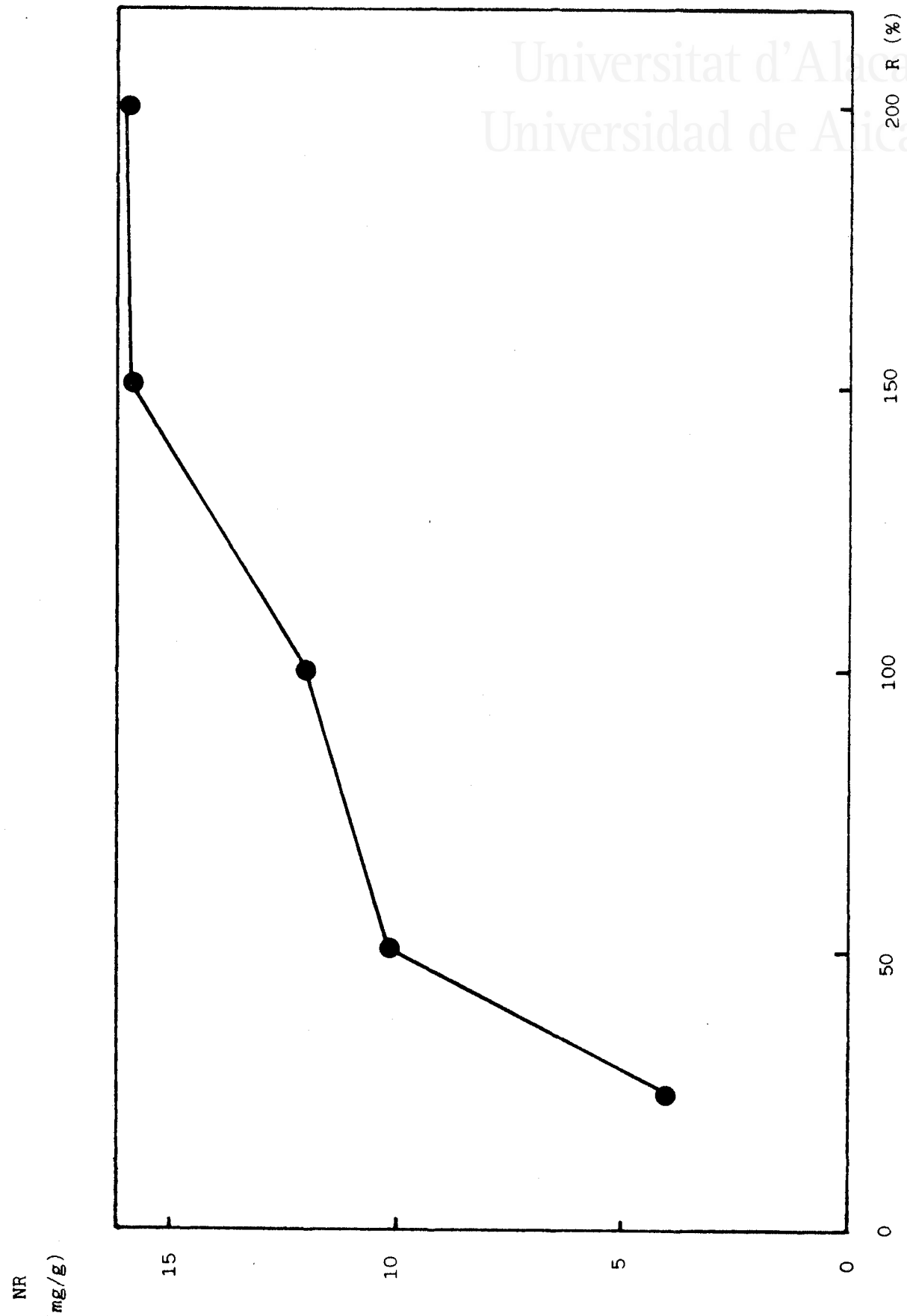


Figura 6.5.15. Número de rodamina-B frente a relación de activante.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

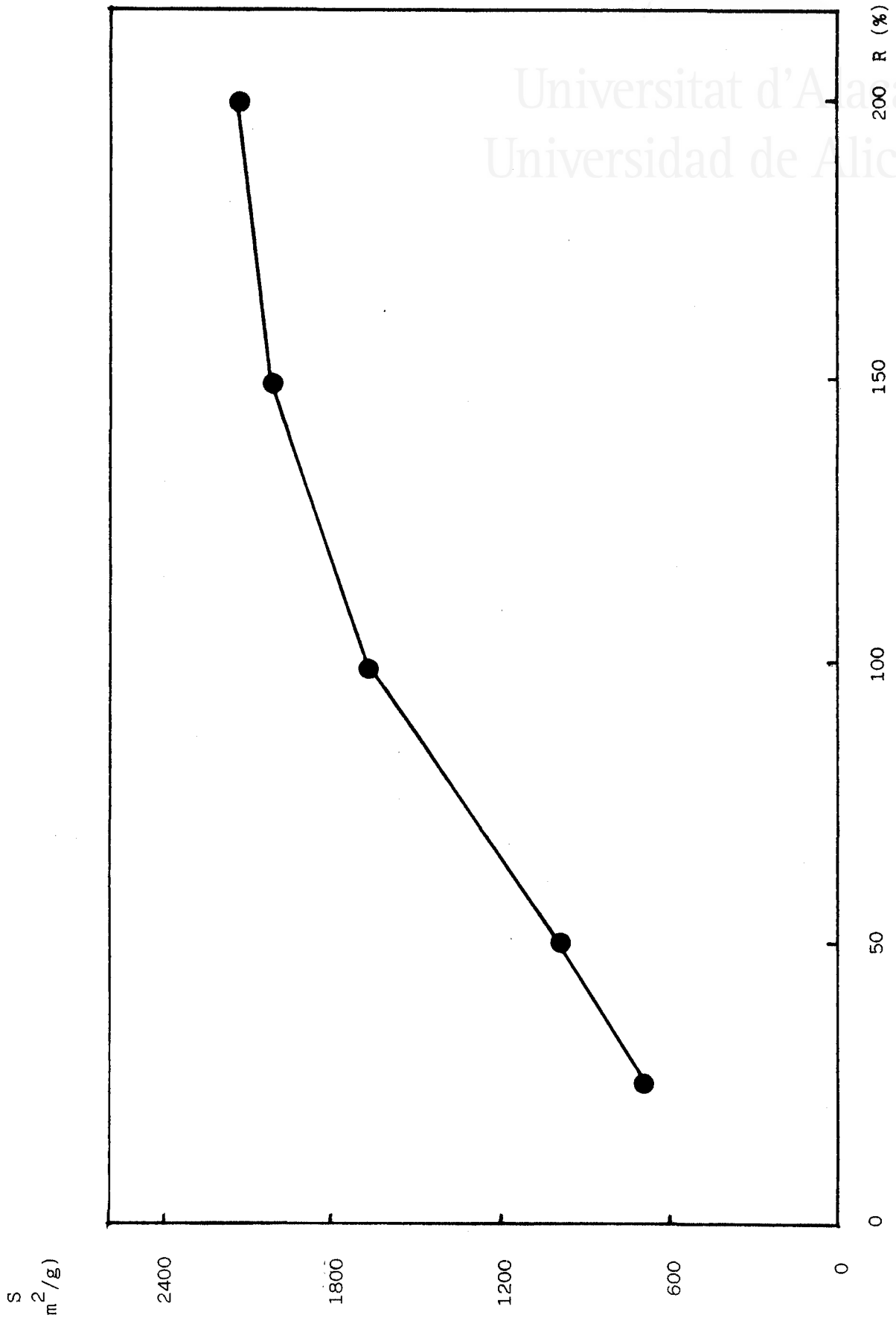


Figura 6.5.16. Superficie específica frente a relación de activante.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

la gran capacidad de adsorción de moléculas relativamente grandes. Se puede concluir que se puede influir sobre la estructura porosa, pudiéndose controlar durante el proceso de activación con una adecuada combinación de las variables.

Las capacidades de adsorción más elevadas se obtienen evidentemente para R = 200%. Sin embargo, hay que tener en cuenta que el factor determinante de este tipo de procesos desde un punto de vista económico, como se indicó anteriormente, es la recuperación del activante. Para R = 200% se recupera con el carbón un 74% aproximadamente, es decir, habría que recuperar de la corriente gaseosa la cantidad Z:

$$Z = (100 - 73.8)x2/100 = 0.524 \text{ g } ZnCl_2/g_{mp}$$

donde g_{mp} representa los gramos de materia prima utilizados.

Calculando las capacidades de adsorción referidas a la materia prima, en lugar de al carbón activado obtenido, es decir, multiplicando los diversos índices determinados por el rendimiento del proceso, y utilizando la nomenclatura que se indica a continuación:

$$I = (100 - \%M)xNI \quad (mg/g_{mp})$$

$$F = (100 - \%M)xNF \quad (mg/g_{mp})$$

$$A1 = (100 - \%M)xNA1 \quad "$$

$$A2 = (100 - \%M)xNA2 \quad "$$

$$A3 = (100 - \%M)xNA3 \quad "$$

$$R = (100 - \%M)xNR \quad "$$

$$S' = (100 - \%M)xS \quad (m^2/g_{mp})$$

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

se obtienen los resultados que se presentan en la Tabla 6.5.2' y se representan en las figuras 6.5.17 a 23.

Se puede observar que a partir de R = 100% no se presenta un incremento apreciable de los diversos índices calculados. Sin embargo, si existe una diferencia apreciable en cuanto a la cantidad de activante a recuperar (figura 6.5.17) de la corriente gaseosa, que aumenta casi linealmente con la relación de activante empleada. Por tanto, el valor de la relación de activante más adecuada debe encontrarse entre el 75 y el 100%. A pesar de ello, para el estudio de las demás variables se seguirá empleando el valor de R = 25%, pues ha sido empleado ya para el estudio de la infuencia del tamaño de partícula. Se evitan conscientemente los valores de R más elevados ya que podrían enmascarar el efecto de la variable que se está estudiando. Como se verá posteriormente, al finalizar el estudio de todas las variables. es esta la que más afecta al proceso; además, con valores de R = 25% se obtienen productos con aceptable nivel activación, pudiéndose considerar como carbones activados.

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 6.5.2'.

INFLUENCIA DE LA RELACION DE ACTIVANTE.

CAPACIDADES DE ADSORCION POR GRAMO DE MATERIA PRIMA (g_{mp})

Experimento	R (%)	Z (g)	I (mg/g_{mp})	F (mg/g_{mp})	A (mg/g_{mp})			Ro (mg/g_{mp})	S' (m^2/g_{mp})
					1	2	3		
AD3	25	0.10	290	7.5	17.5	2.3	3.8	1.7	318
AA1	50	0.17	406	8.7	31.0	4.7	5.5	4.3	423
AA2	100	0.31	429	9.9	33.0	5.1	6.1	4.8	669
AA3	150	0.43	439	10.3	33.8	5.1	6.1	6.4	821
AA4	200	0.52	433	10.4	32.3	5.3	6.6	6.5	861

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.
Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982
Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

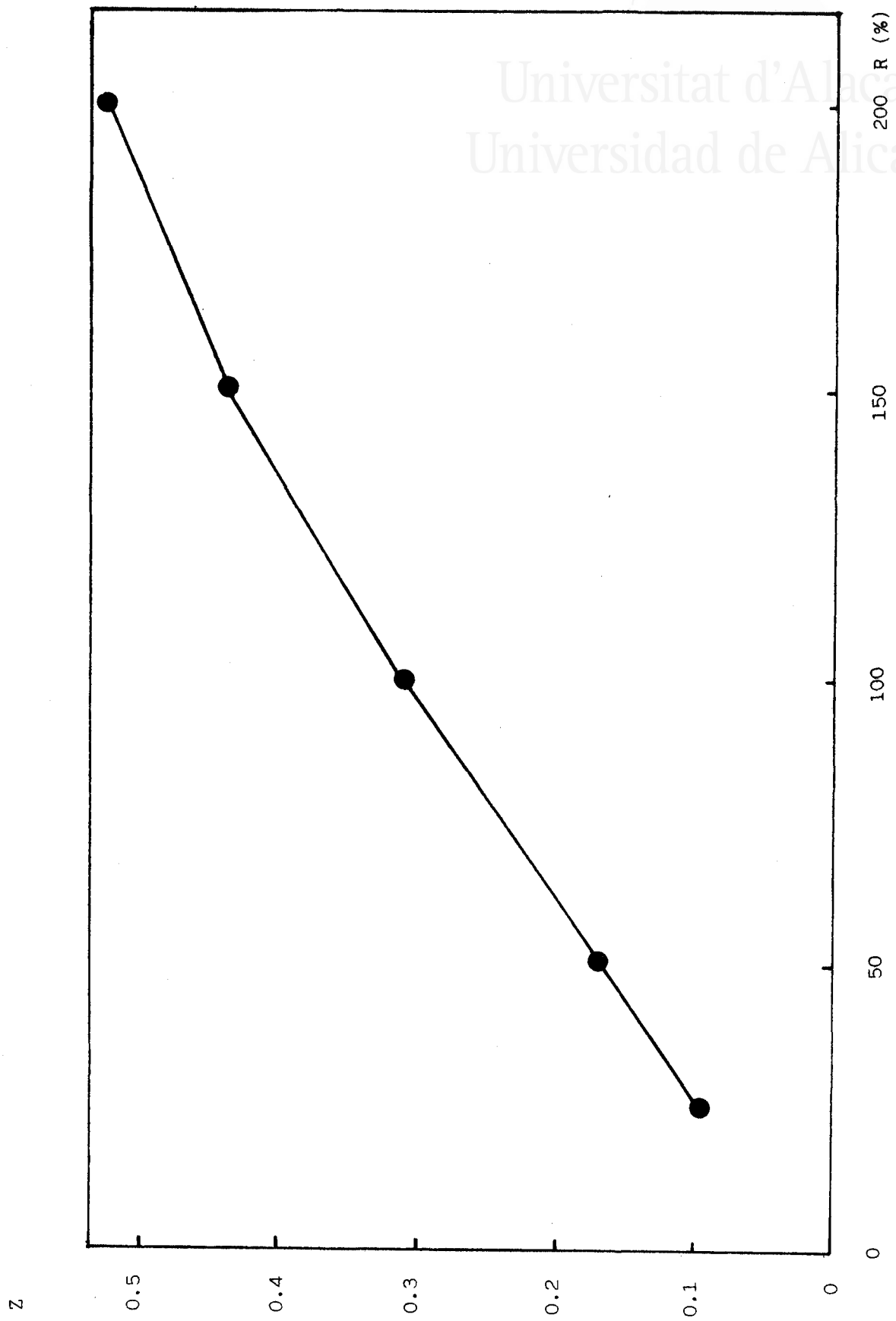


Figura 6.5.17. Recuperación de activante frente a relación de activante. Valor absoluto.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

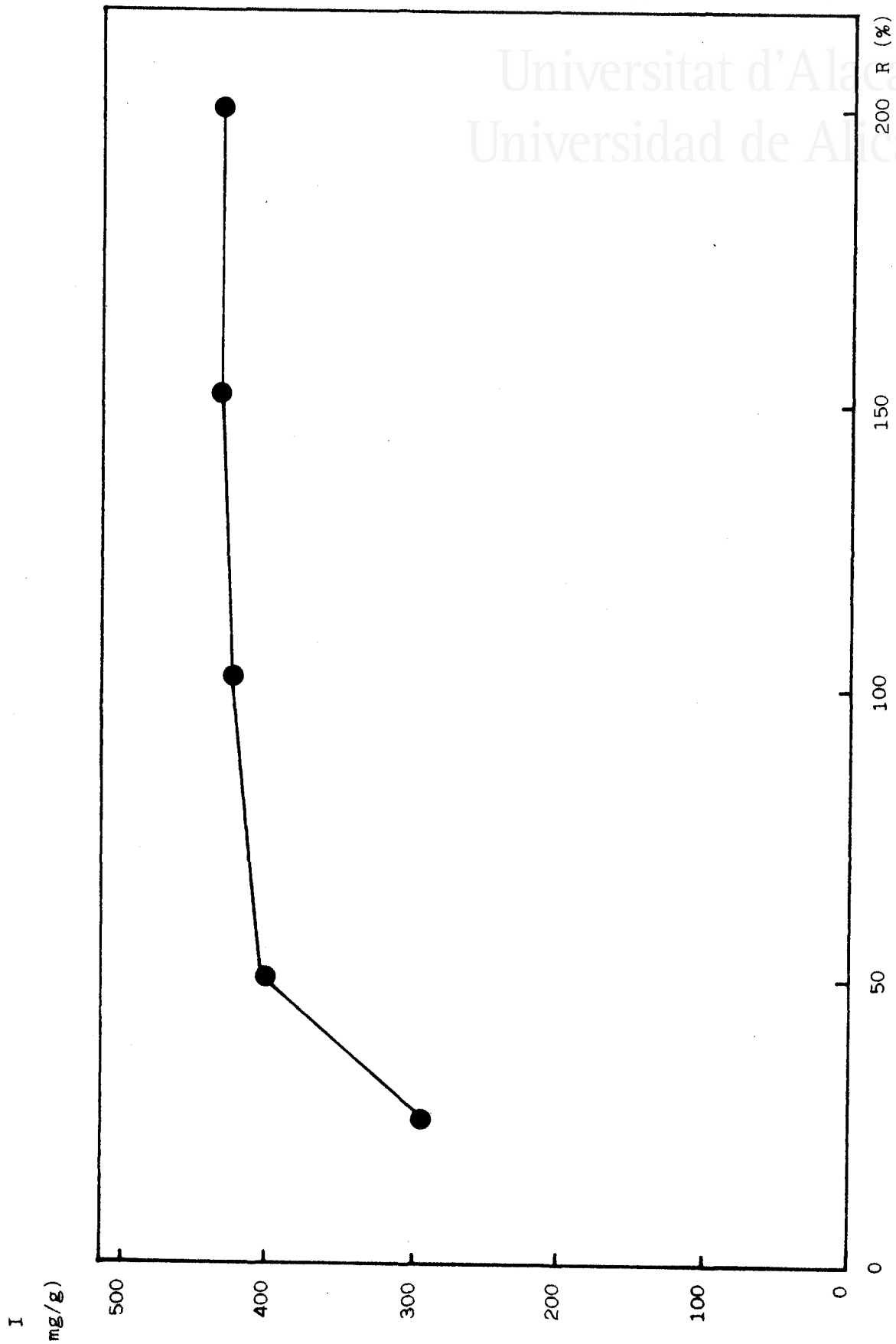


Figura 6.5.18. Número de yodo frente a relación de activante. Rendimientos globales.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

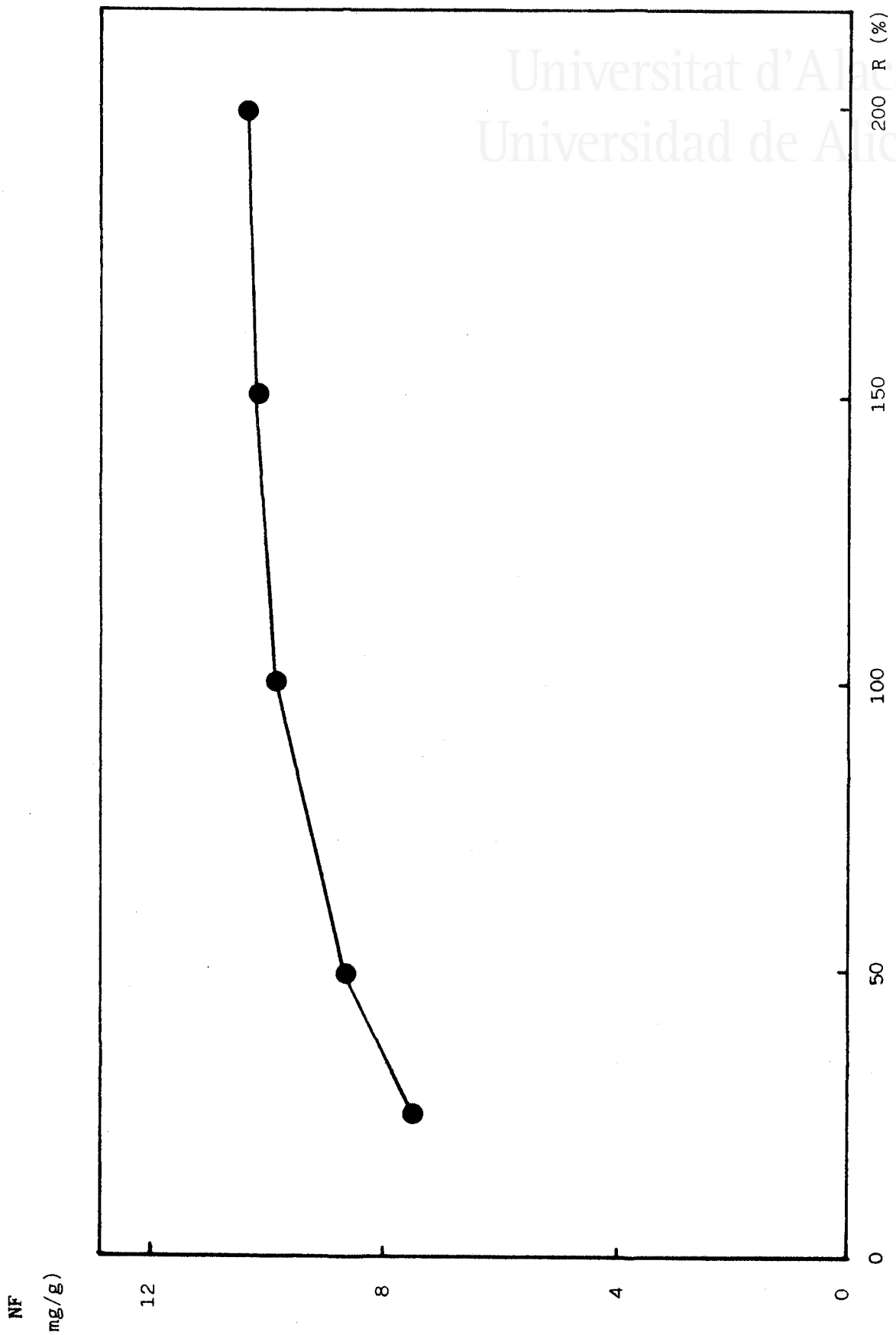


Figura 6.5.19. Número de fenol frente a relación de activante. Rendimientos globales.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

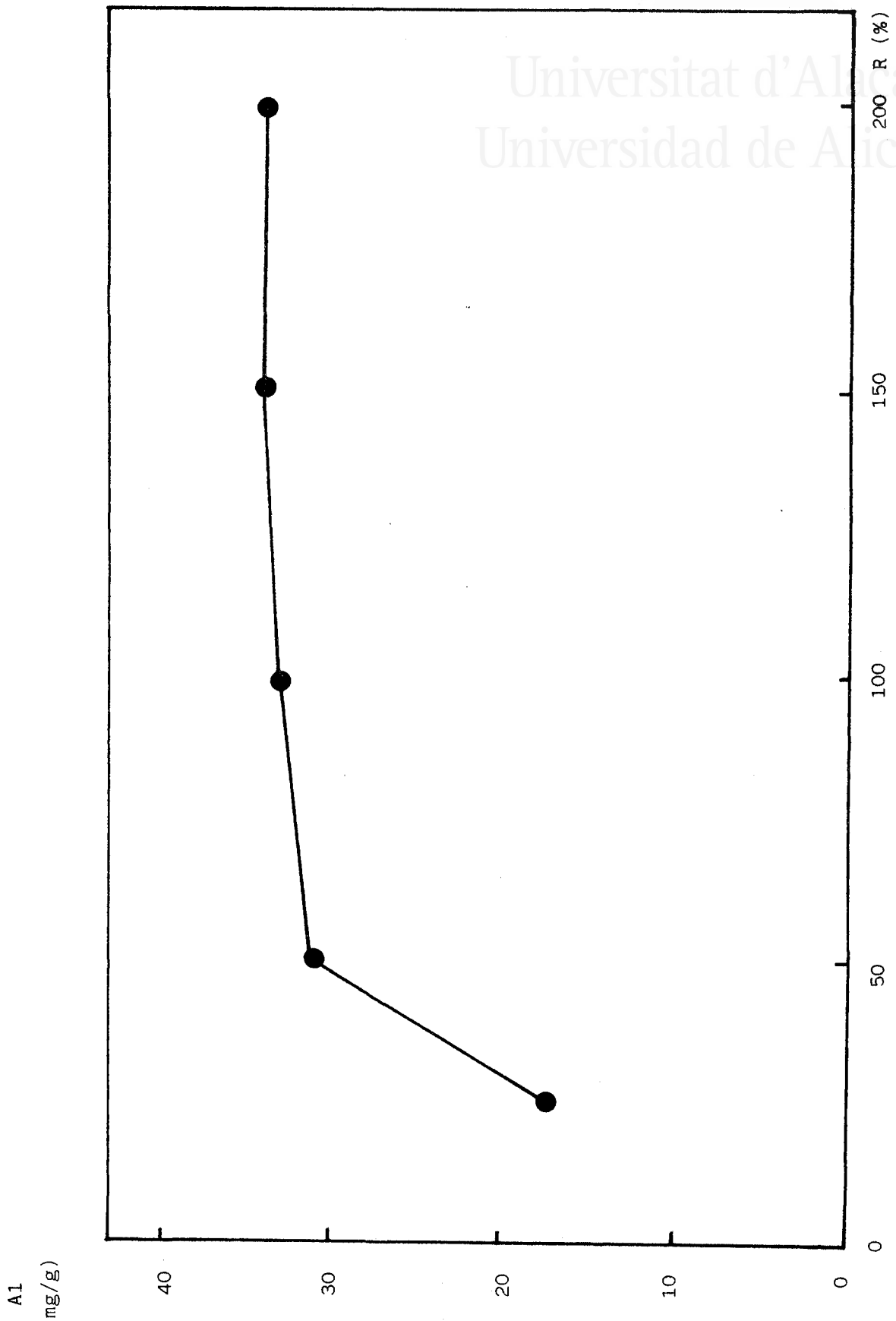


Figura 6.5.20. Número de azul de metileno (A1) frente a relación de activante. Rendimientos globales.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

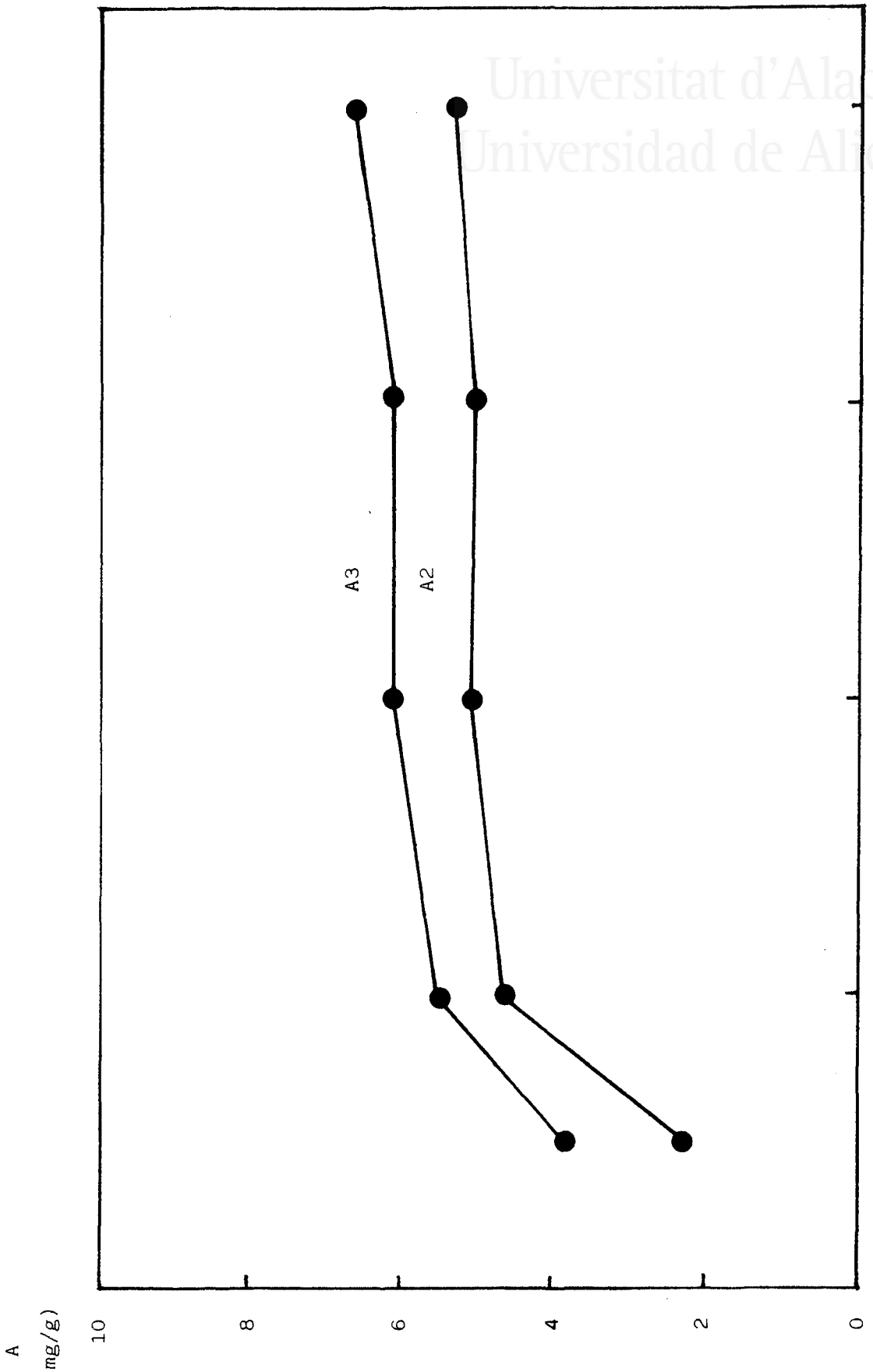


Figura6.5.21. Números de azul de metileno (A2 y A3) frente a relación de activante. Rendimientos globales.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

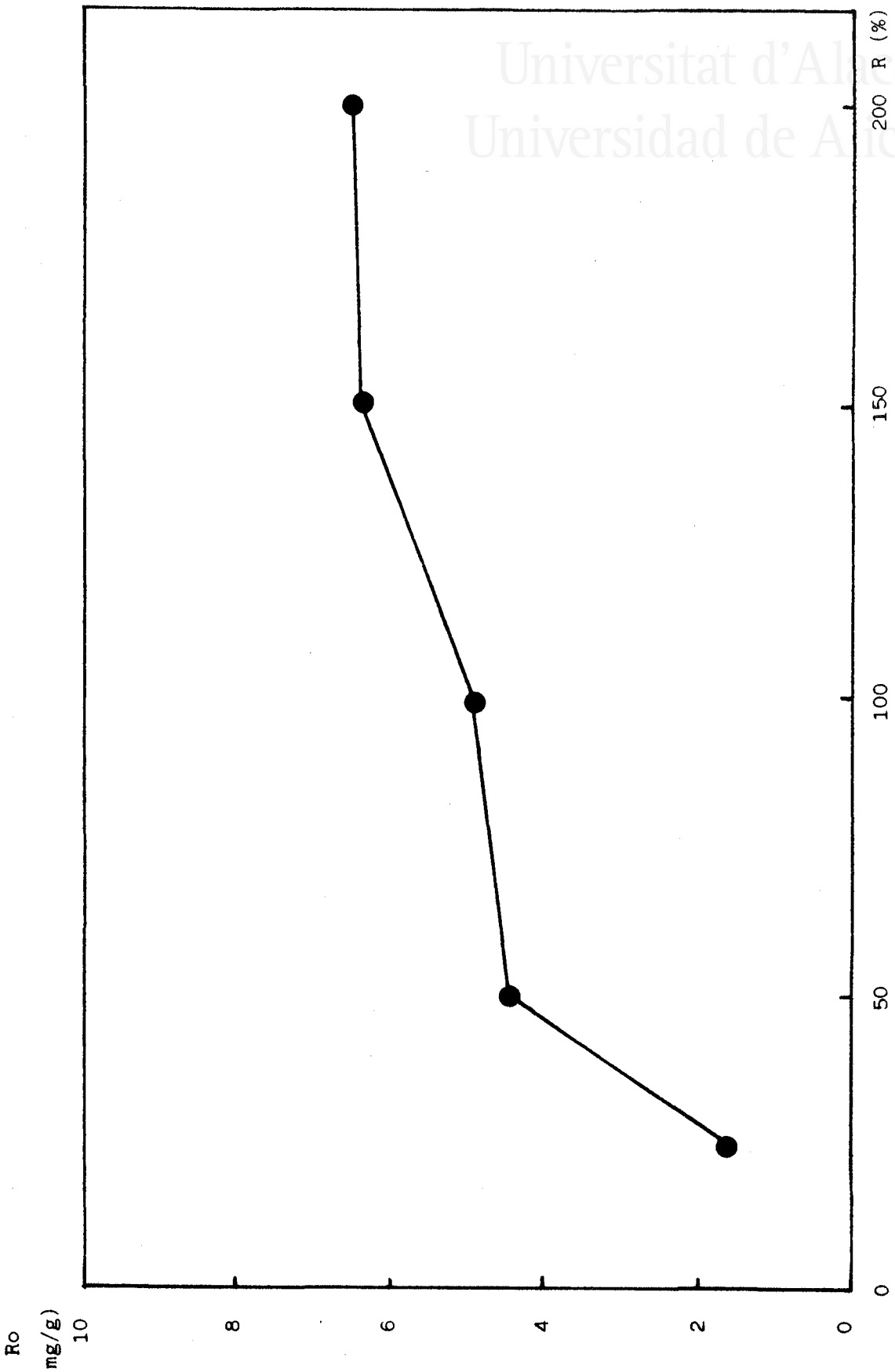


Figura 6.5.22. Número de rodamina-B frente a relación de activante. Rendimientos globales.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

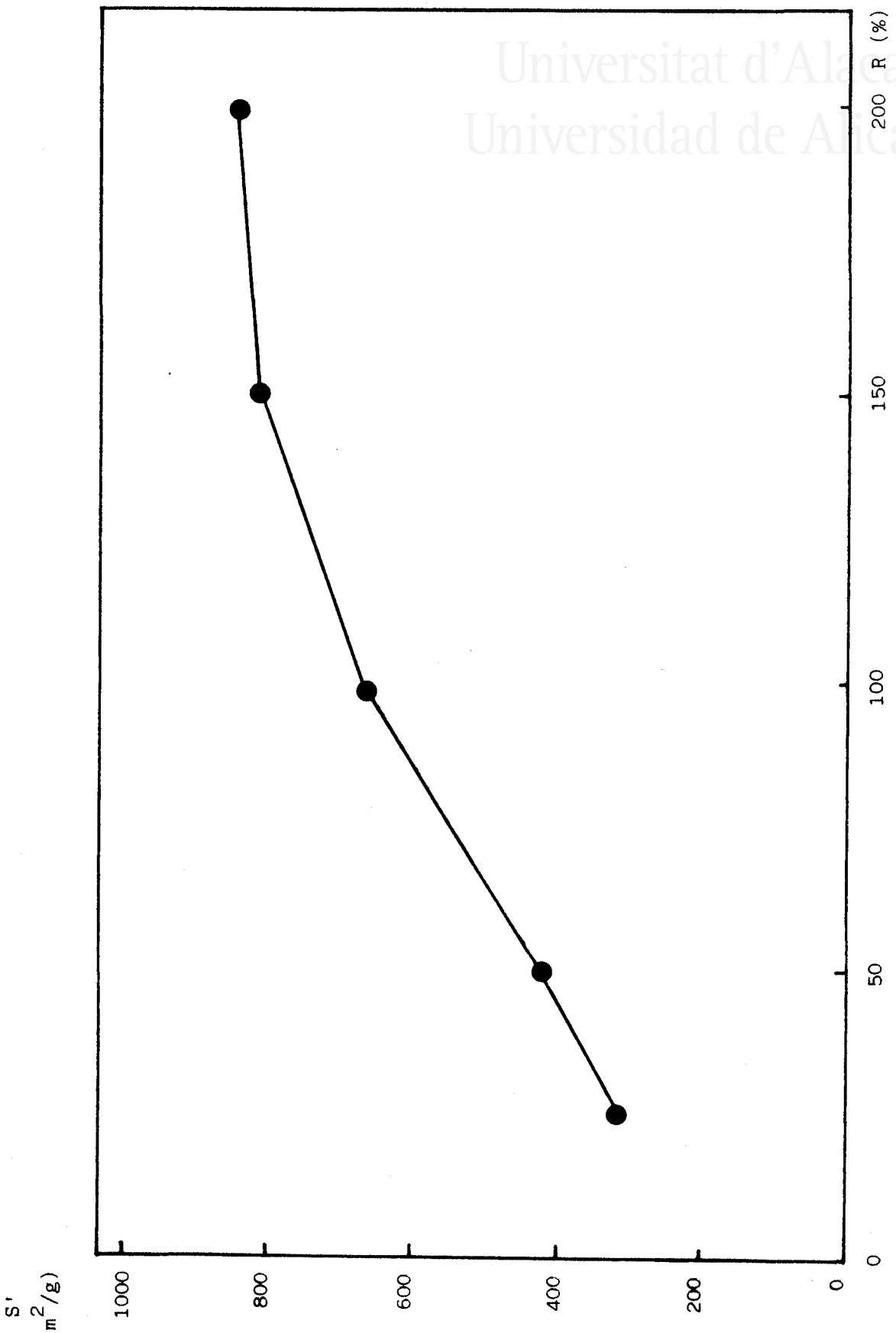


Figura 6.5.23. Superficie especifica frente a relación de activante. Rendimientos globales.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

6.5.3 INFLUENCIA DEL TIEMPO DE ACTIVACION.

Se realizaron cuatro experimentos variando el tiempo de activación. El resto de las variables se mantuvieron constantes en toda la serie en: T = 600ºC, R = 25% y D = 0.50-0.84mm. Los tiempos utilizados fueron de 80, 240, 360 y 480 minutos, que junto con el experimento AD3 (120 min.) completan la serie del estudio de la influencia del tiempo en la activación.

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.5.3 y se representan en las figuras 6.5.25 a 32.

En la figura 6.5.25 se representa la pérdida de peso frente al tiempo de activación. Se puede observar que prácticamente se mantiene constante; resultados análogos han sido encontrados por otros autores estudiando la reacción sólo a tiempos de 30 y 60 minutos (Nacco, 1978).

En la figura 6.5.26 se representa el tanto por ciento de cloruro de cinc que acompaña al producto, que lógicamente disminuye con el tiempo, como consecuencia de la evaporación del activante, volátil a estas temperaturas. Por lo tanto el tiempo de reacción vuelve a ser un factor decisivo a la hora de realizar un proyecto económico, debiéndose tender a la utilización de tiempos reducidos.

En las figuras 6.5.27 , 28 y 32 se representan el número de yodo, de fenol y las superficies específicas de los

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 6.5.3

INFLUENCIA DEL TIEMPO EN LA ACTIVACION

T = 600ºC R = 25% D = 0.50-0.84mm

Experimento	t (min)	%M	%Z	%C	NI (mg/g)	NF (mg/g)	NA (mg/g)			NR (mg/g)	s (m^2/g)
							1	2	3		
At1	80	56.2	65.7	1.1	653	15.0	49.2	7.1	8.1	0.4	664
AD3	120	57.2	58.8	2.1	664	17.6	41.2	5.3	8.8	4.1	705
At2	240	57.4	32.6	0.9	607	14.7	41.0	6.2	7.1	4.2	645
At3	360	57.7	21.1	0.8	651	16.6	60.1	7.3	11.3	5.2	667
At4	480	58.1	19.4	0.6	693	18.6	54.0	8.1	9.3	5.3	796

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mediante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

productos obtenidos en función del tiempo de activación. Se puede observar que se mantienen las correlaciones entre estos índices. En todas las curvas se puede apreciar un comportamiento prácticamente lineal a partir de las dos horas de reacción, con una ligera depresión entre 2 y 6 horas.

Las figuras 6.5.29, 30 y 31 representan los números de azul de metileno y rodamina-B; se puede apreciar un comportamiento similar, y en cualquier caso parece ser que a las dos horas de reacción se ha alcanzado una aceptable capacidad de adsorción, que parece disminuir a tiempos más largos de reacción. A 8 horas se vuelven a observar elevadas capacidades de adsorción.

El contenido en cenizas disminuye considerablemente con el tiempo de activación (Tabla - 6.5.3) alcanzándose un 0.6% a las 8 horas de activación.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

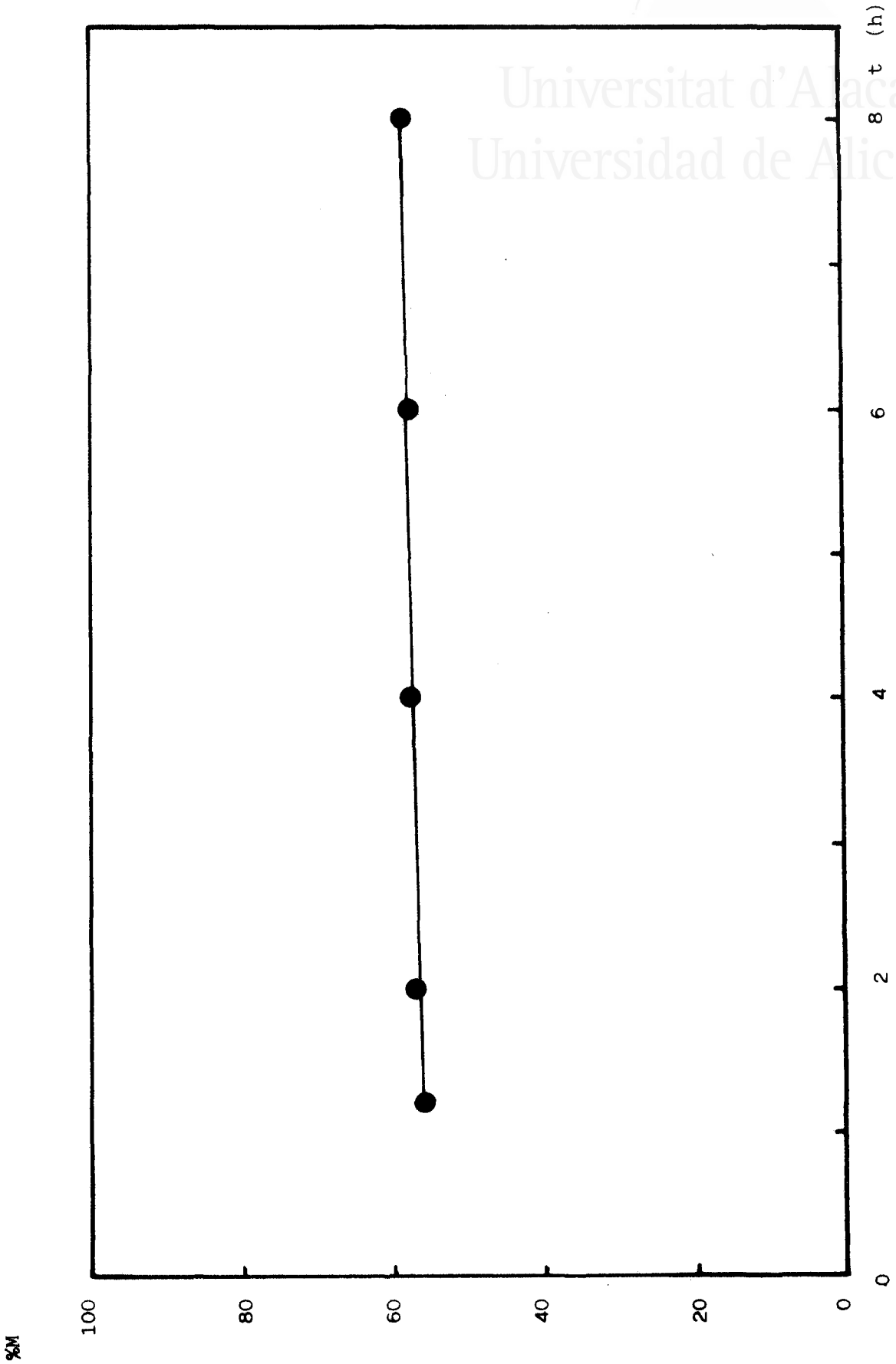


Figura 6.5.25. Pérdida de peso en base seca frente a tiempo de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

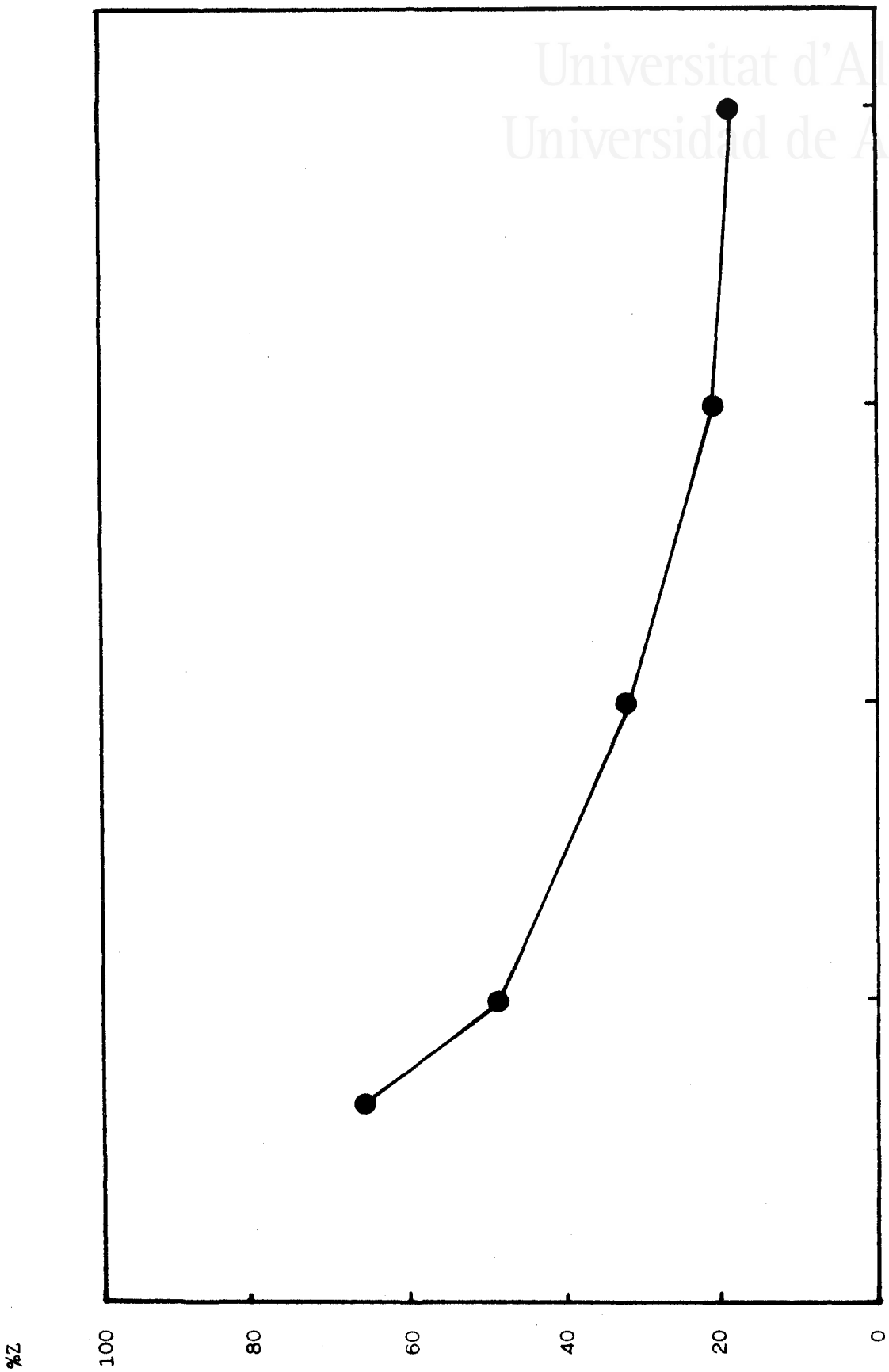


Figura 6.5.26. Recuperación de activante frente a tiempo de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

BIBLIOTECA
ALICANTE

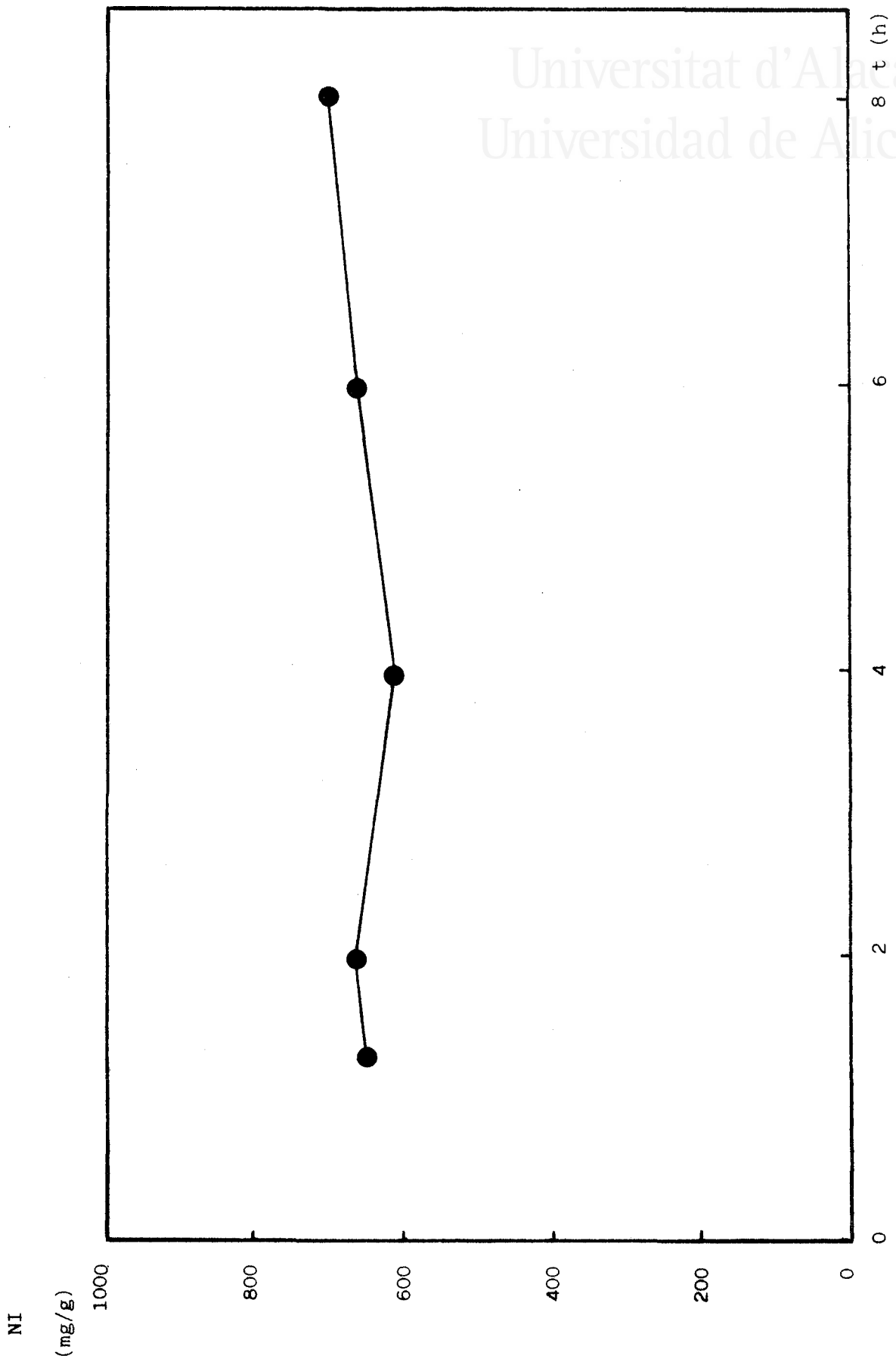


Figura 6.5.27. Número de yodo frente a tiempo de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

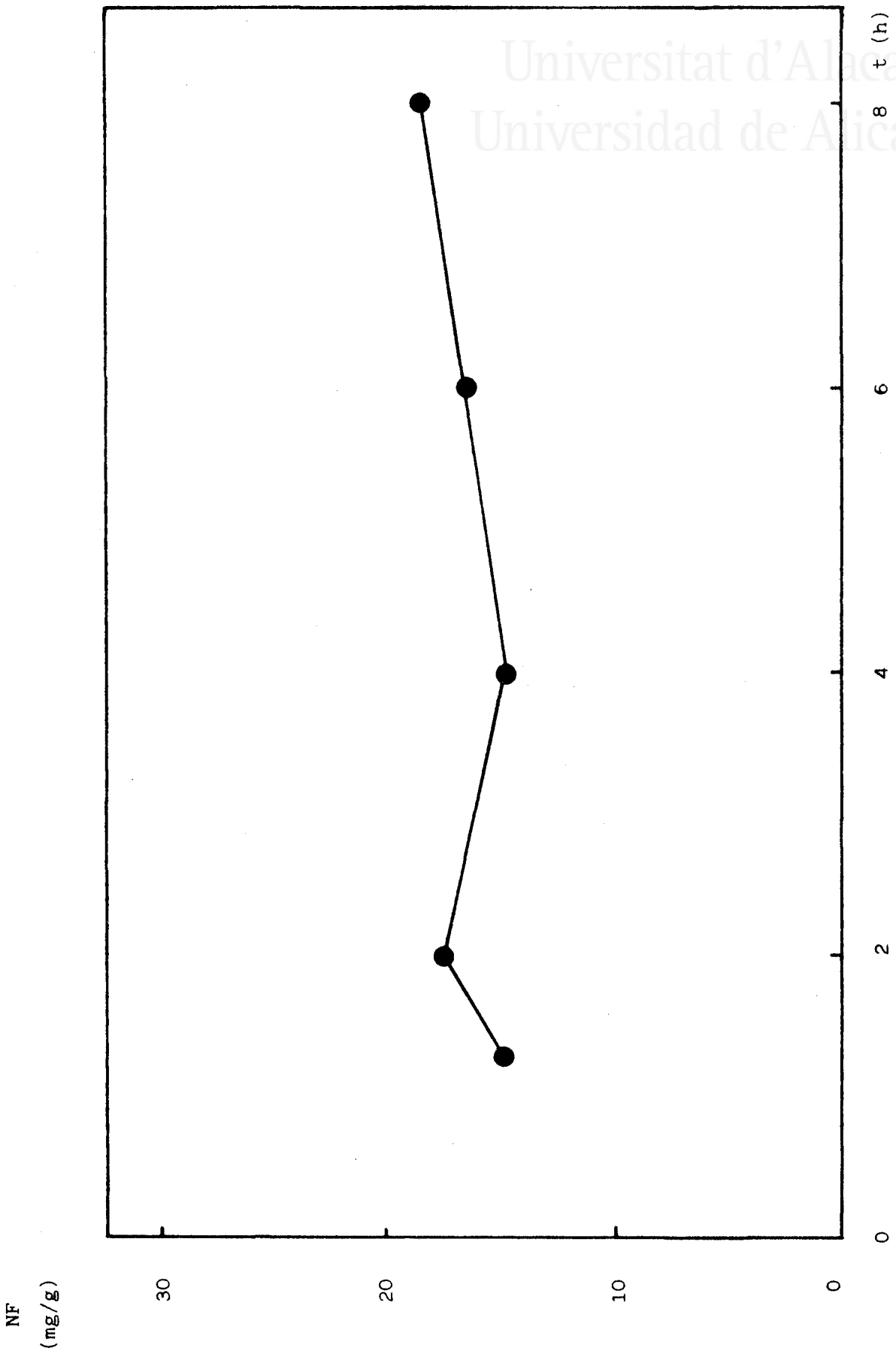


Figura 6.5.28. Número de fenol frente a tiempo de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

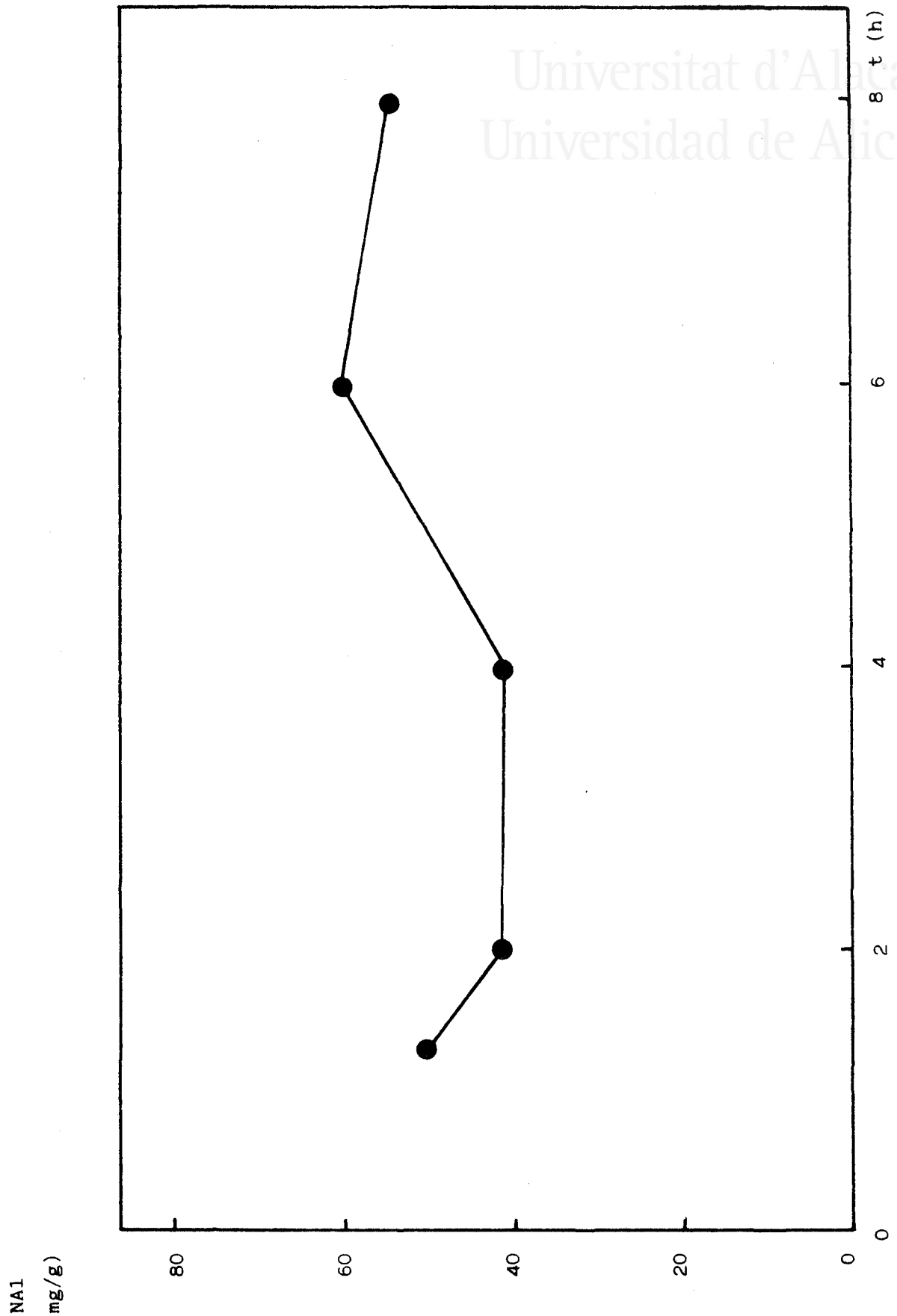


Figura 6.5.29. Número de azul de metileno (NA1) frente a tiempo de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

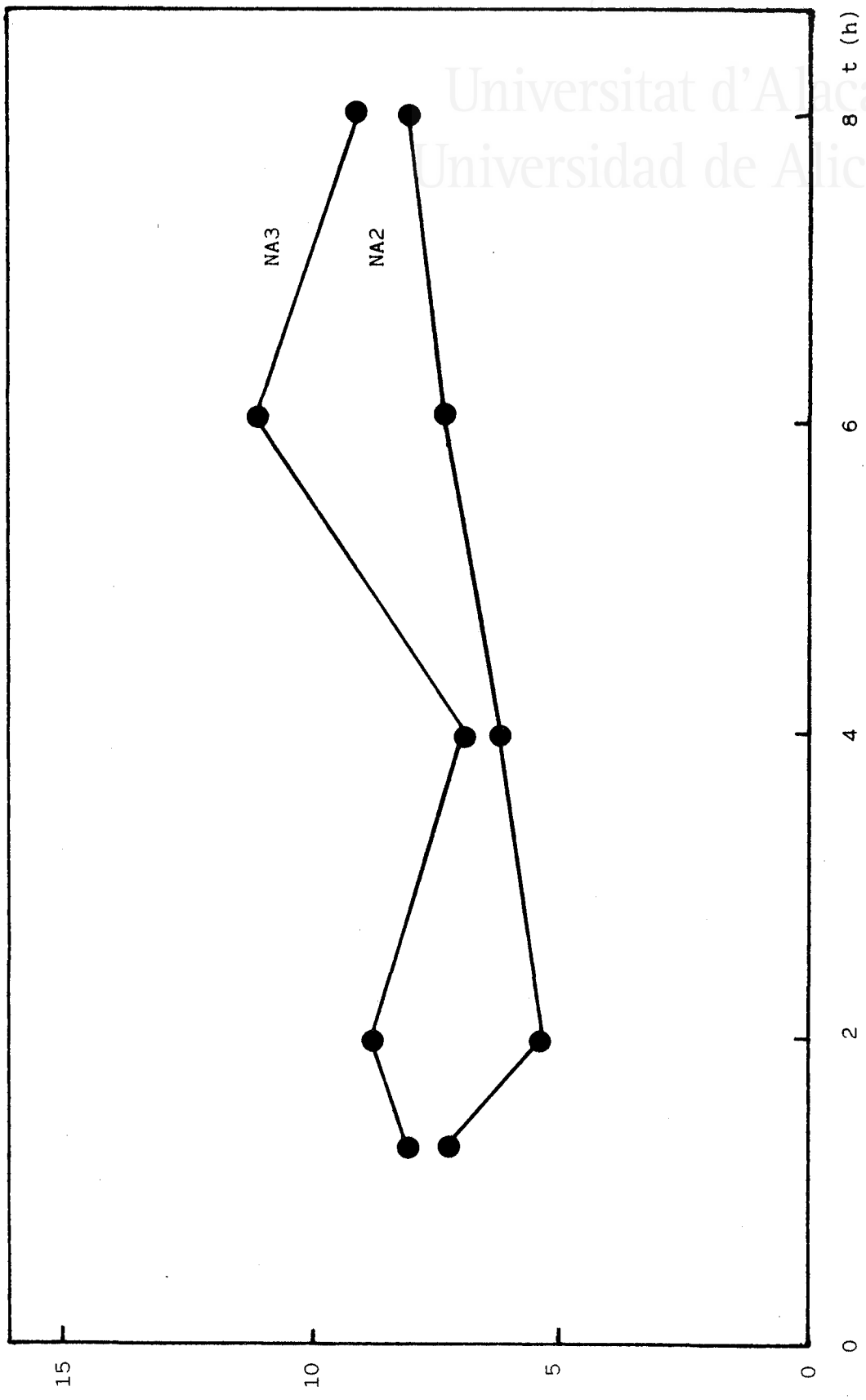


Figura 6.5.30. Números de azul de metileno (NA2 y NA3) frente a tiempo de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

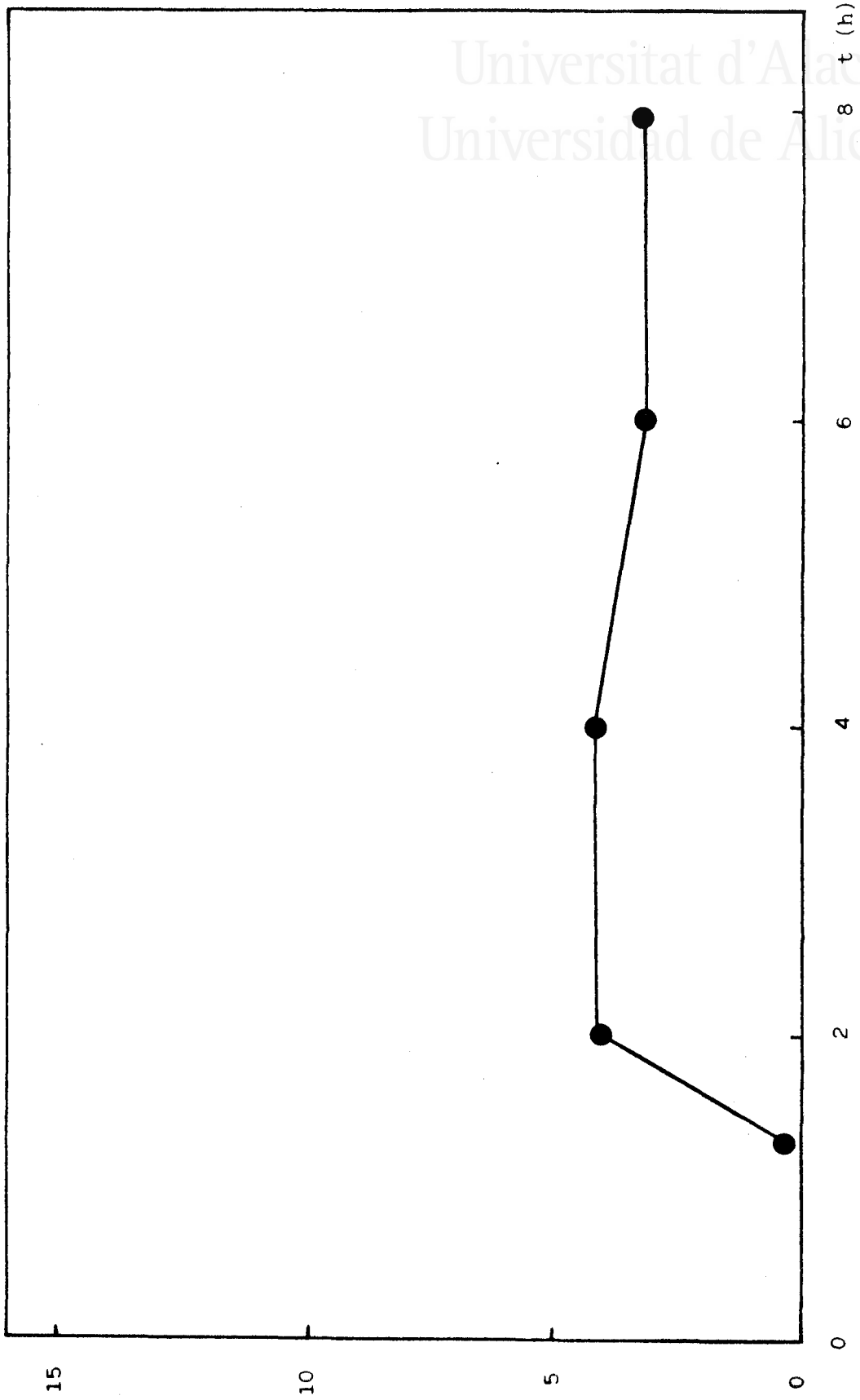


Figura 6.5.31. Número de rodamina-B frente a tiempo de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

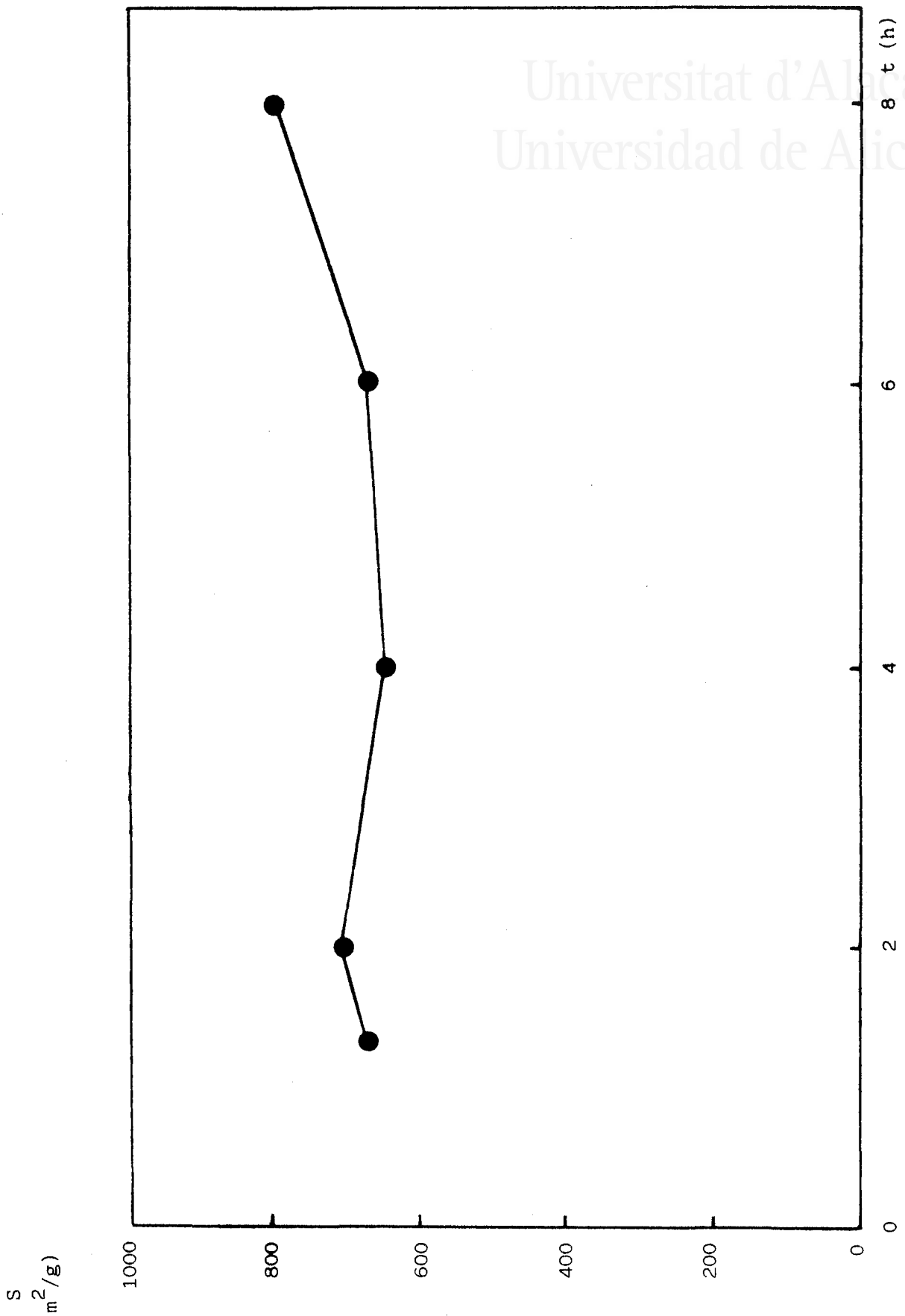


Figura 6.5.32. Superficie específica frente a tiempo de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

FACULTAD DE CIENCIAS * BIBLIOTECA * ALICANTE

6.5.4 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE ACTIVACION.

Se realizaron en principio tres experimentos utilizando 400, 500 y 700ºC respectivamente. El resto de las condiciones se mantuvieron constantes en D = 0.50-0.84mm., t = 2h., y R = 25%. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.5.4 y se representan an las figuras 6.5.33 a 37, donde aparece el experimento AD3, que completa la serie con T = 600ºC.

Se puede observar un comportamiento un tanto inesperado de las capacidades de adsorción con la temperatura. Se presenta un máximo a temperaturas alrededor de los 500ºC.

Con el fin de confirmar la existencia del máximo observado a 500ºC se procedió a la realización de nuevos experimentos repitiendo varias veces, según los casos, las temperaturas utilizadas y añadiendo las de 450 y 550ºC con vistas a encuadrar mejor el citado máximo. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 6.5.4.a y se representan gráficamente en las figuras 6.5.34 a 40 , curvas "a". En estas figuras se han representado, así mismo los resultados obtenidos al variar el tamaño de partícula en el estudio de la influencia de la temperatura, como se comentará más adelante en este mismo Apartado (curvas "b" y "c").

Se puede comprobar que se repiten muy aceptablemente los resultados obtenidos en la primera serie, poniéndose de nuevo de manifiesto la buena reproducibilidad de resultados

TABLA - 6.5.4

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA ACTIVACION

Experimento	T (ºC)	%M	%Z	%C	NI (mg/g)	NF (mg/g)	NA (mg/g)			NR (mg/g)	S (m^2/g)
							1	2	3		
AT1	400	51.4	83.8	1.5	654	13.6	29.0	7.0	8.2	3.1	567
AT2	500	55.0	80.4	1.6	708	18.6	41.3	6.6	8.1	4.0	703
AD3	600	57.2	58.8	2.1	664	17.6	38.9	5.8	8.8	4.1	695
AT4	700	58.2	22.3	1.2	720	16.4	36.3	4.6	7.0	2.2	742

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mediante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

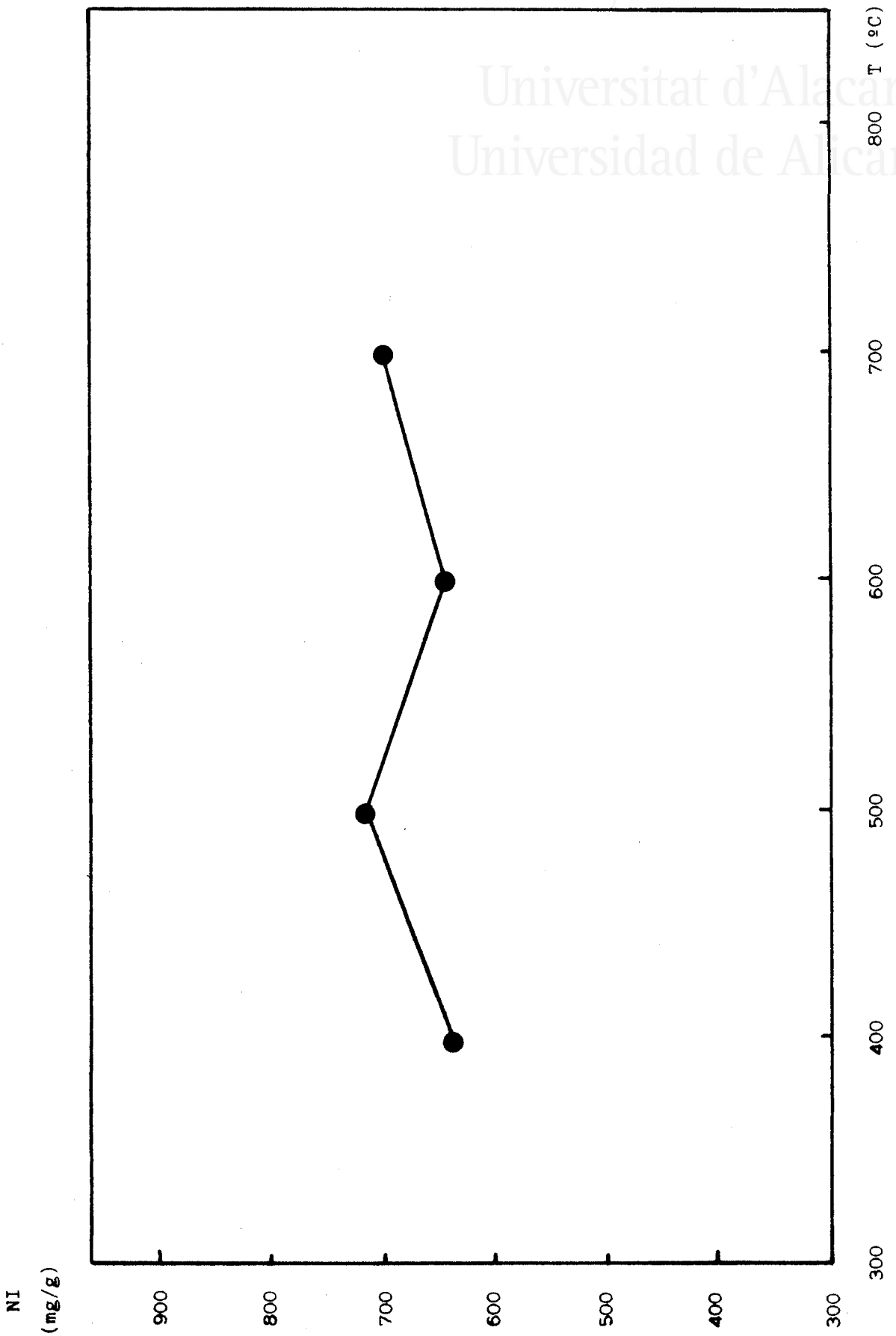


Figura 6.5.33. Número de yodo frente a temperatura de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

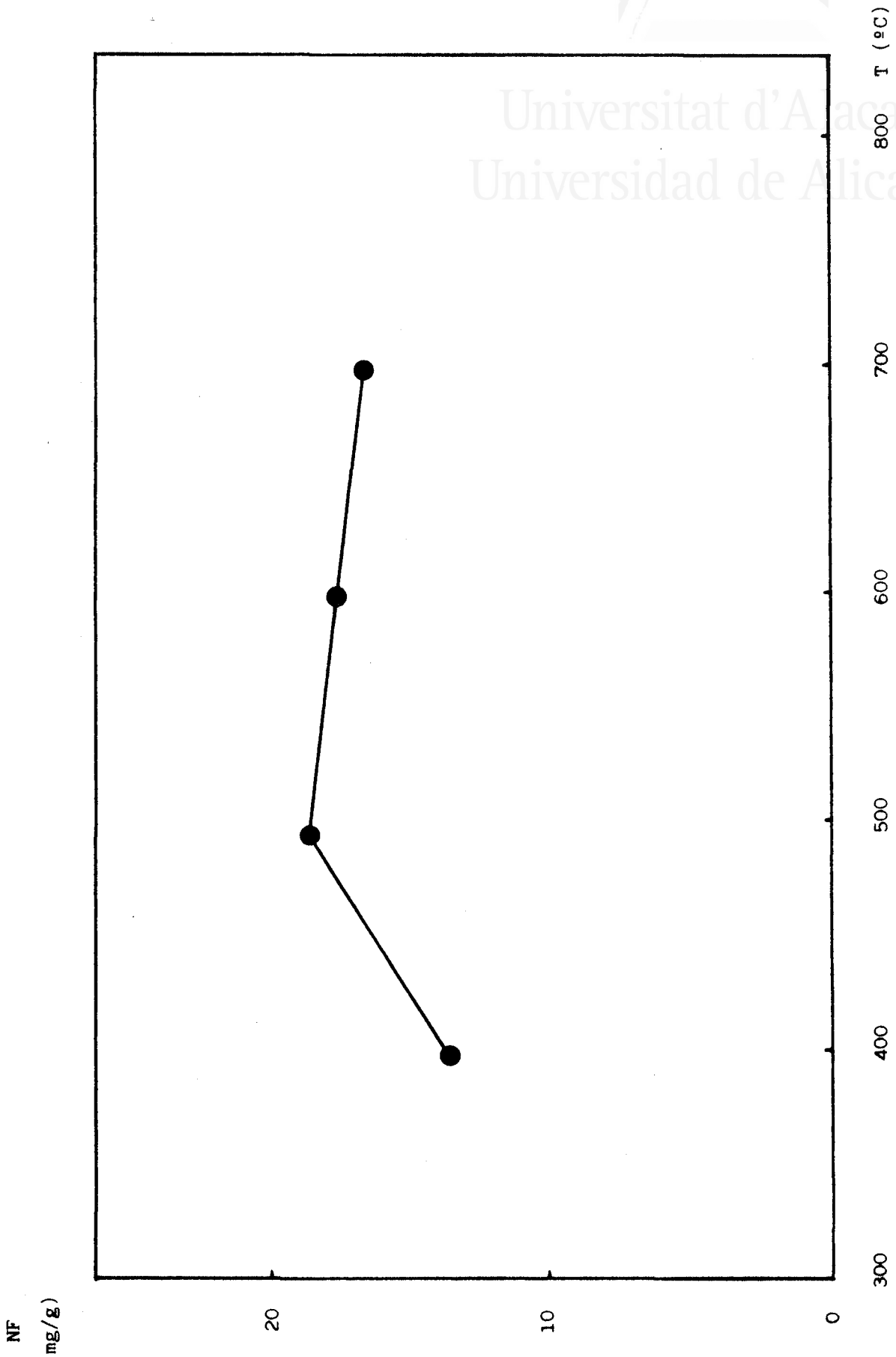


Figura 6.5.34. Número de fenol frente a temperatura de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

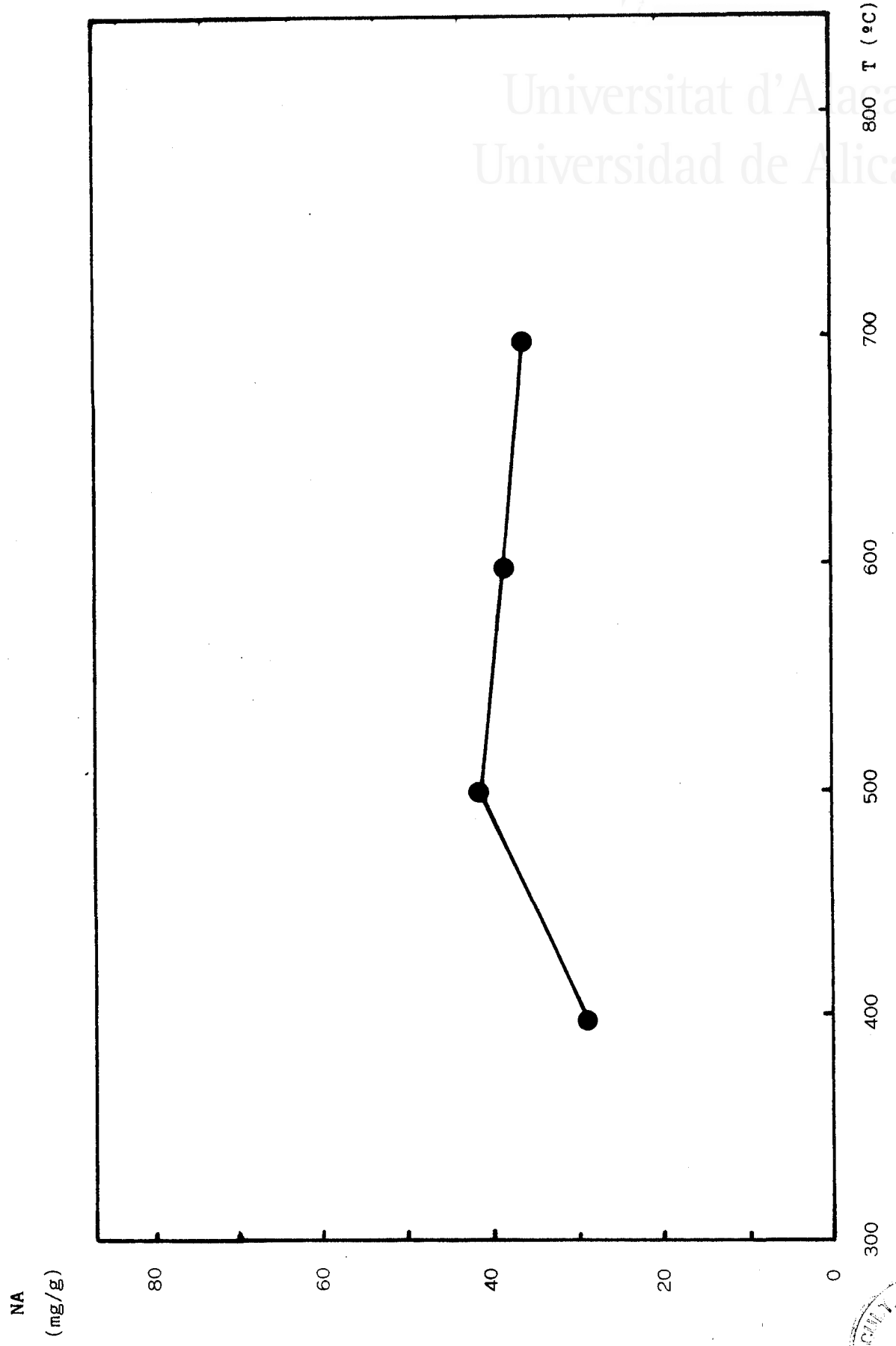


Figura 6.5.35. Número de azul de metileno (NA1) frente a temperatura de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

FACULTAD DE CIENCIAS
BIBLIOTECA
ALICANTE

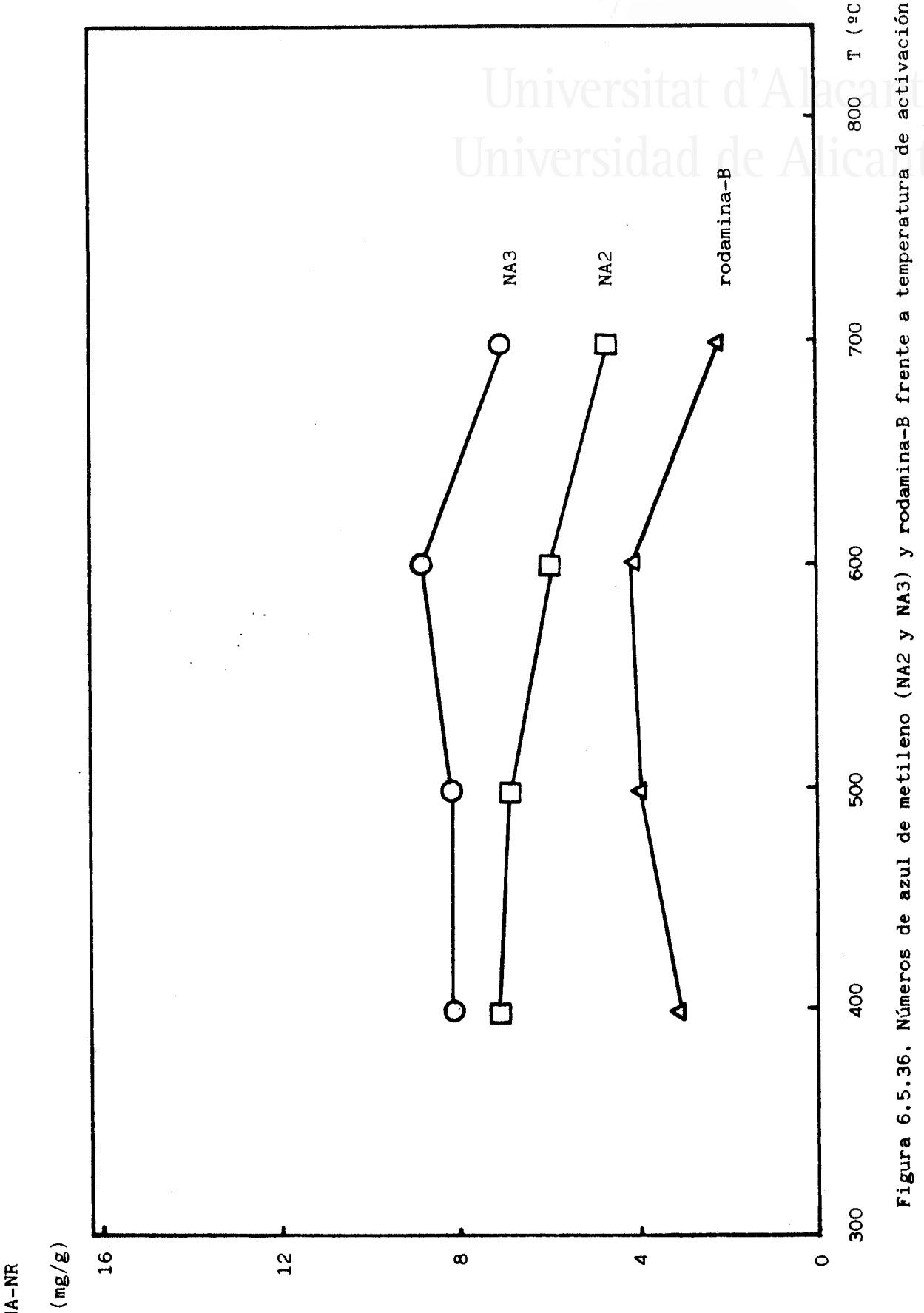


Figura 6.5.36. Números de azul de metileno (NA2 y NA3) y rodamina-B frente a temperatura de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

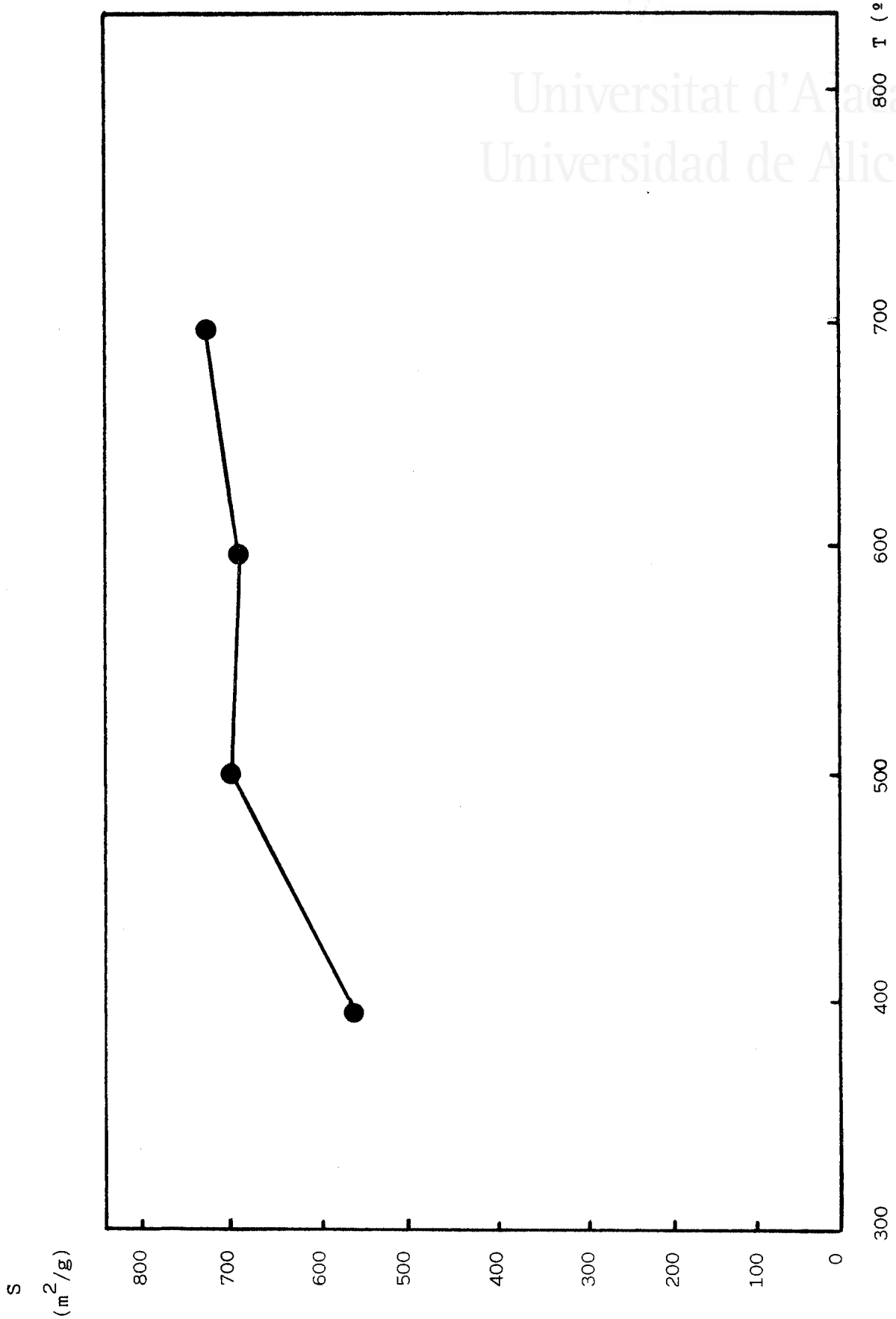


Figura 6.5.37. Superficie específica frente a temperatura de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 6.5.4.a

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE ACTIVACION

Experimento	T (ºC)	%M	%Z	%C	NI (mg/g)	NF (mg/g)	NA (mg/g)			NR (mg/g)	S (m^2/g)
							1	2	3		
AT1	400	51.4	83.8	1.4	634	13.6	29.1	7.0	8.2	3.1	567
AT5	400	51.0	83.1	1.3	645	14.0	-	6.3	8.3	5.9	-
AT6	450	53.5	85.0	0.7	651	15.0	-	6.2	9.5	4.6	621
AT7	450	53.0	81.4	1.1	676	14.3	39.0	5.8	9.0	5.9	-
AT2	500	55.0	80.4	1.6	708	18.6	40.8	6.6	8.1	4.0	703
AT8	500	55.3	80.4	1.2	732	19.3	-	7.2	8.4	5.2	-
AT9	500	55.3	76.5	1.6	697	18.6	-	7.8	8.6	3.1	-
AT10	550	55.9	73.2	1.6	637	16.0	-	5.2	7.6	5.1	657
AT11	550	56.1	70.2	1.2	634	16.4	-	4.6	7.0	4.1	-
AT12	550	55.7	67.2	1.2	652	16.0	-	4.7	7.4	2.2	-
AT13	550	55.7	71.2	1.1	654	15.7	36.2	5.3	7.3	2.1	-
AD3	600	57.2	58.8	2.1	664	17.6	38.9	5.8	8.8	4.1	695
AT14	600	57.2	54.4	1.4	655	16.9	-	6.1	7.7	2.1	711
AT15	600	57.4	56.1	1.4	670	16.6	-	5.5	7.4	6.2	-
AT16	600	57.0	52.1	1.3	678	16.2	41.0	5.6	7.2	3.3	-
AT4	700	58.2	22.3	1.2	720	16.4	36.3	4.6	7.0	2.2	742
AT17	700	58.1	24.3	1.4	695	17.2	-	7.8	9.0	-	
AT18	700	58.5	27.1	1.1	685	16.9	-	8.0	9.9	3.2	-

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

del sistema experimental, así como los métodos de medida, exceptuando los casos del número de yodo y rodamina-B, en los que se obtuvo una dispersión considerable.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

La pérdida de peso (figura 6.5.38) presenta el comportamiento esperado (curva "a") aumentando con la temperatura, siendo mucho mayor la pendiente hasta los 400ºC que a partir de ellos, haciéndose prácticamente horizontal a temperaturas superiores, estando siempre comprendidas entre el 51.0 y el 58.5% (700ºC).

Los contenidos en cenizas se mantienen por debajo del 2%, que como ya se ha dicho en repetidas ocasiones es bastante reducido, si se tiene encuenta que la materia prima no ha sido sometida a un severo tratamiento de acondicionamiento.

La cantidad de activante recuperable por lavado muestra la tendencia lógica de disminuir conforme aumenta la temperatura, como resultado de la evaporación del activante, significativa a altas temperaturas. Por lo tanto, este es un factor importante a tener en cuenta y que señala a la utilización de bajas temperaturas, aparte del ahorro energético que esta circunstancia conlleva.

En las figuras 6.5.40 a 43(lineas "a") se representan los diversos índices determinados. Se puede observar, como en casos anteriores, una correlación entre los números de yodo, fenol y superficies específicas. Las tres curvas muestran un aumento hasta 500ºC, una disminución a 600ºC y un aumento poste-

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

rior a 700ºC.

La figura 6.5.42 muestra los índices de azul de metileno que muestran una tendencia similar, aunque el máximo aparece sobre los 450ºC. Los números de rodamina-B se mantienen por lo general muy bajos.

Se puede , por tanto, concluir que la temperatura óptima debe encontrarse en la zona de 450-500ºC. Este hecho representa una gran ventaja en el caso de la cáscara de almendra como materia prima, ya que el intervalo óptimo encontrado en la bibliografía, para este tipo de procesos, es en general de 600-700ºC (Smicek y Cerny, 1970; Yamada, 1958; Abram, 1974). Así pués, se podría conseguir una considerable disminución del consumo energético utilizando este material como materia prima, aparte de las ventajas, en cuanto a recuperación del activante se refiere, del uso de temperaturas no muy elevadas. Nacco al estudiar la activación con cloruro de cinc de levaduras encontró un máximo de superficie específica a 550ºC (Nacco, 1978)

Con objeto de ratificar de un modo definitivo los anteriores resultados se realizaron dos nuevas series de experimentos, variando en cada una la temperatura, y de una a otra el tamaño de partícula. Se ha utilizado en la primera la fracción de 0.21-0.50mm (curvas "b" en las anteriores representaciones) y en la segunda la de 1.41-2.00mm (curvas "c"). Los resultados se muestran en las Tablas 6.5.4.b y c y se representan en las figuras 6.5.38 a 43, conjuntamente con la primera serie del estudio de la temperatura.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 6.5.4.b

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA ACTIVACION

Experimento	T (ºC)	%M	%Z	%C	NI (mg/g)	NF (mg/g)	NA (mg/g)			NR (mg/g)	S (m^2/g)
							1	2	3		
AT19	300	42.9	85.3	0.7	415	14.2	22.9	6.1	5.6	3.0	255
AT20	400	52.5	83.8	0.5	735	20.8	40.1	3.6	13.0	1.9	664
AT21	500	56.4	80.3	1.0	775	23.4	48.2	5.4	11.5	2.8	757
AT22	600	58.5	60.0	0.7	694	20.7	29.8	7.8	11.5	7.4	722
AD2	600	58.0	61.6	1.3	710	20.3	36.0	7.7	10.9	5.3	716
AT23	700	58.8	27.1	1.4	767	20.8	37.1	7.8	13.1	4.0	745
AT24	800	60.2	11.9	0.2	869	22.3	43.2	9.5	14.5	3.2	762

Tamaño de partícula: 0.21-0.50mm.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

TABLA - 6.5.4.c

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LA ACTIVACION

Experimento	T (ºC)	%M	%Z	%C	NI (mg/g)	NF (mg/g)	NA (mg/g)			NR (mg/g)	S (m^2/g)
							1	2	3		
AT25	300	43.8	79.9	1.4	256	7.6	19.8	0.3	2.1	4.0	112
AT26	400	49.3	80.6	1.7	514	10.2	28.3	0.3	7.4	7.2	507
AT27	500	53.4	75.8	1.3	589	14.8	36.8	3.9	5.5	5.2	570
AT28	600	55.2	47.5	1.0	469	13.0	25.1	5.6	6.5	4.1	520
AD5	600	55.4	45.7	1.0	487	13.2	24.3	6.2	6.0	2.2	520
AT29	700	56.7	23.4	0.8	536	15.0	25.7	6.3	7.4	3.1	526

Tamaño de partícula: 1.41-2.00mm.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Se puede comprobar una aceptable concordancia de todos los resultados, repitiéndose totalmente las formas de las curvas, poniéndose de nuevo de manifiesto la reproducibilidad de resultados del sistema de operación. Por otra parte los resultados obtenidos concuerdan perfectamente desde el punto de vista del tamaño de partícula con los obtenidos en aquel Apartado. Es decir, la capacidad de adsorción, la pérdida de peso y la cantidad de activante recuperable por lavado aumentan al disminuir el tamaño de partícula, lo que se deduce de comparar en las figuras 6.4.38 a 43las lineas "a", "b" y "c".

FACULTAD DE CIENCIAS * BIBLIOTECA * ALICANTE

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

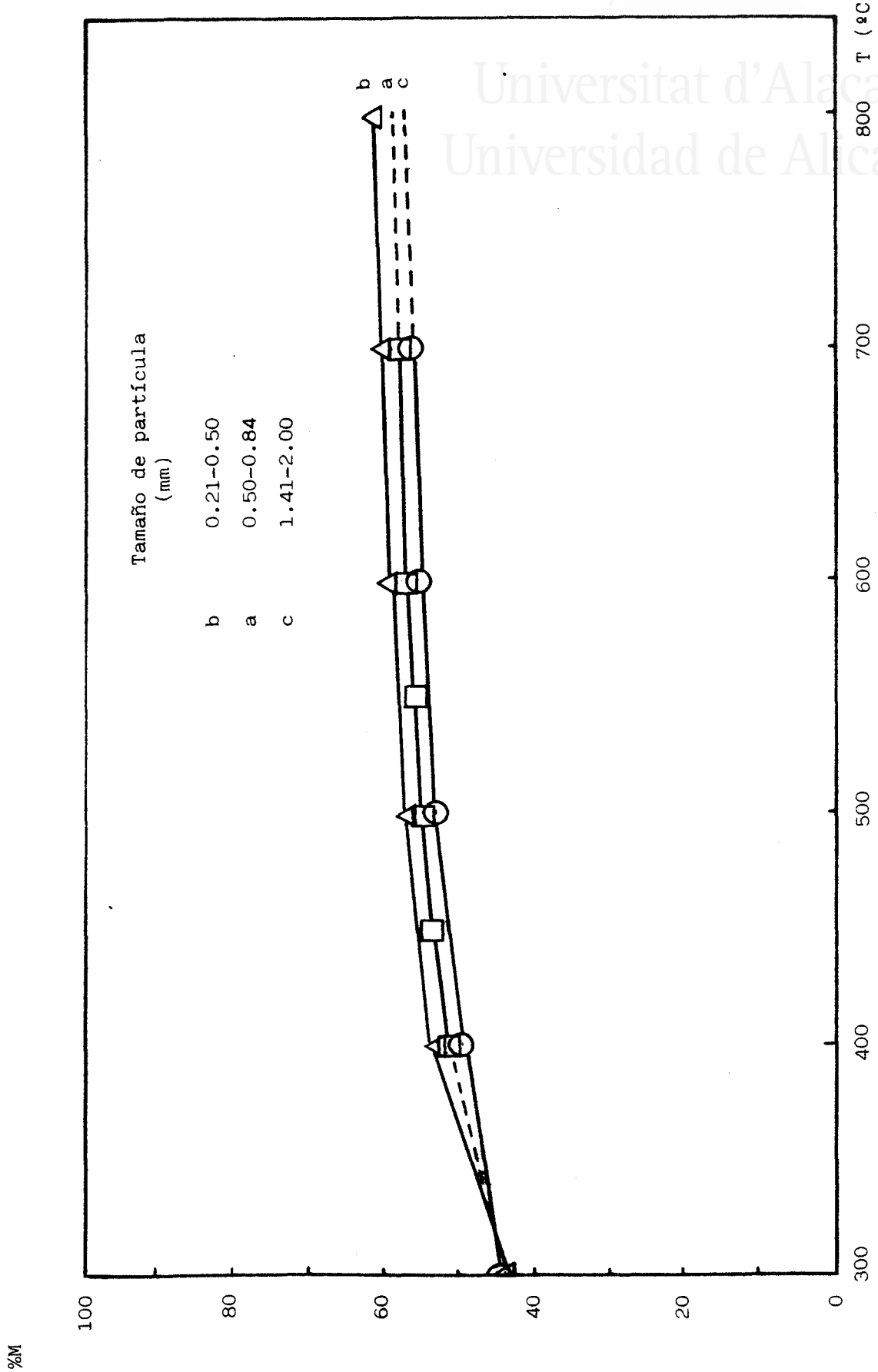


Figura 6.5.38. Perdida de peso en base seca frente a temperatura de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

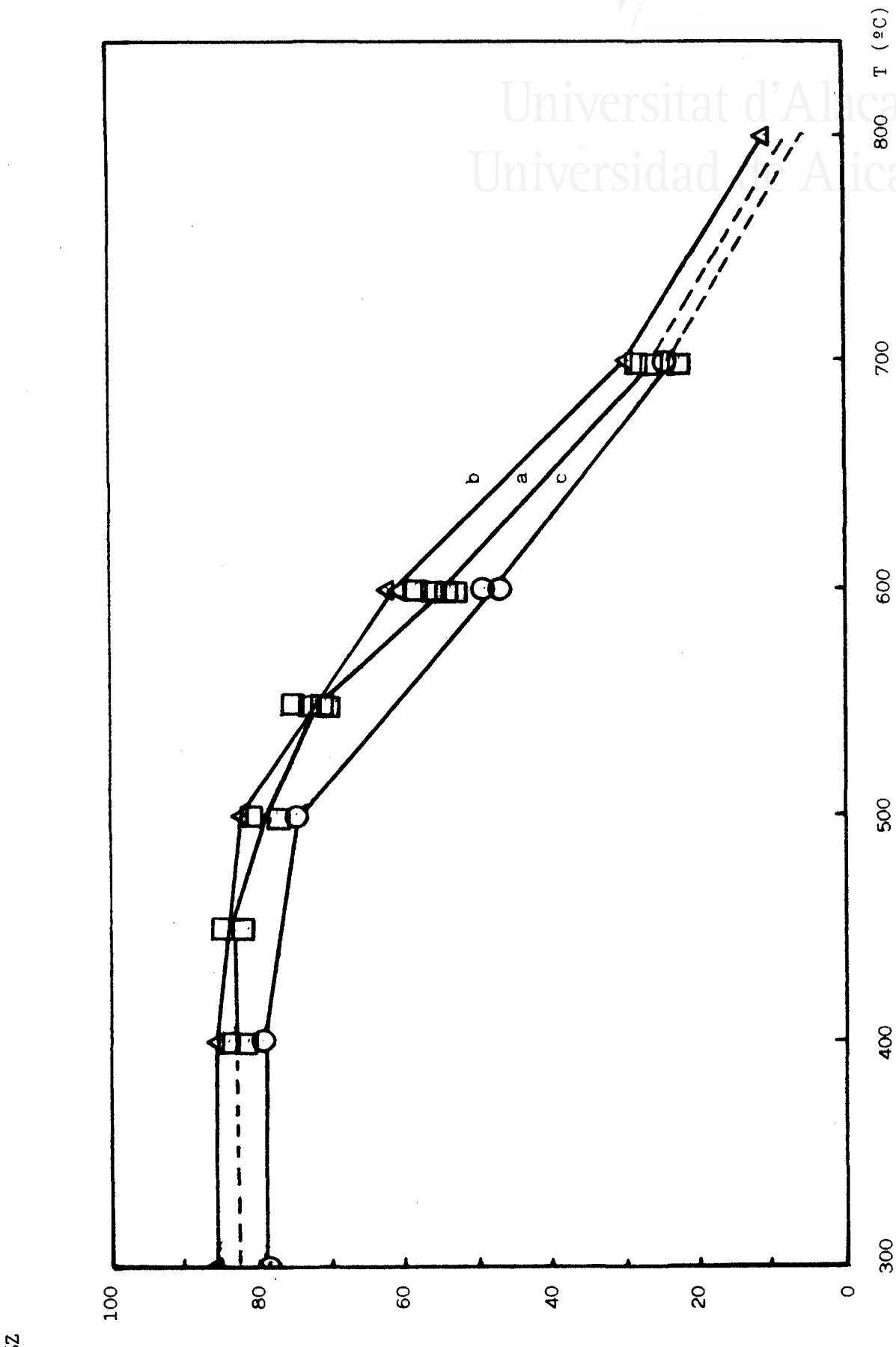


Figura 6.5.39. Recuperación de activante frente a temperatura de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

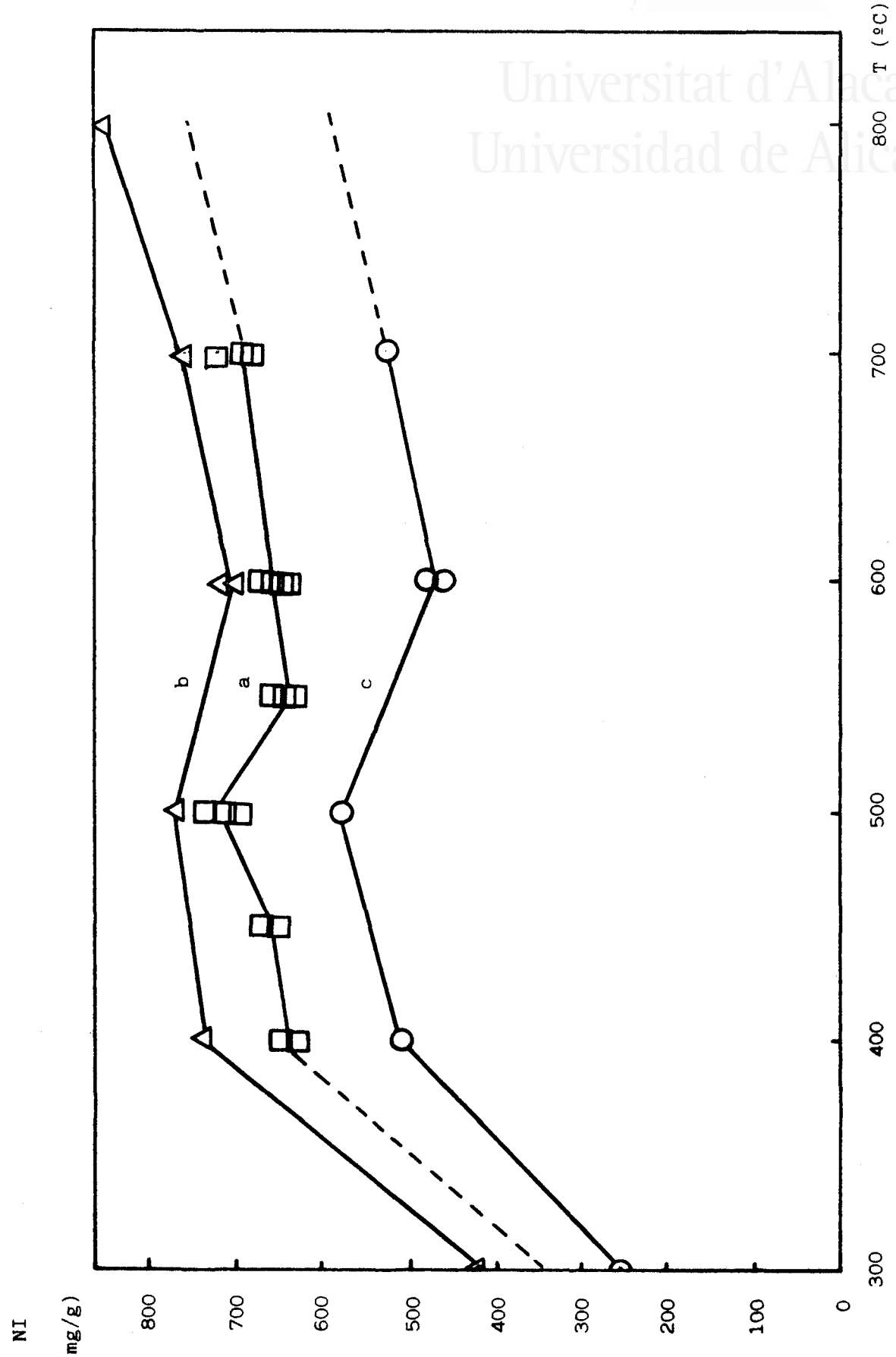


Figura 6.5.40. Número de yodo frente a temperatura de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

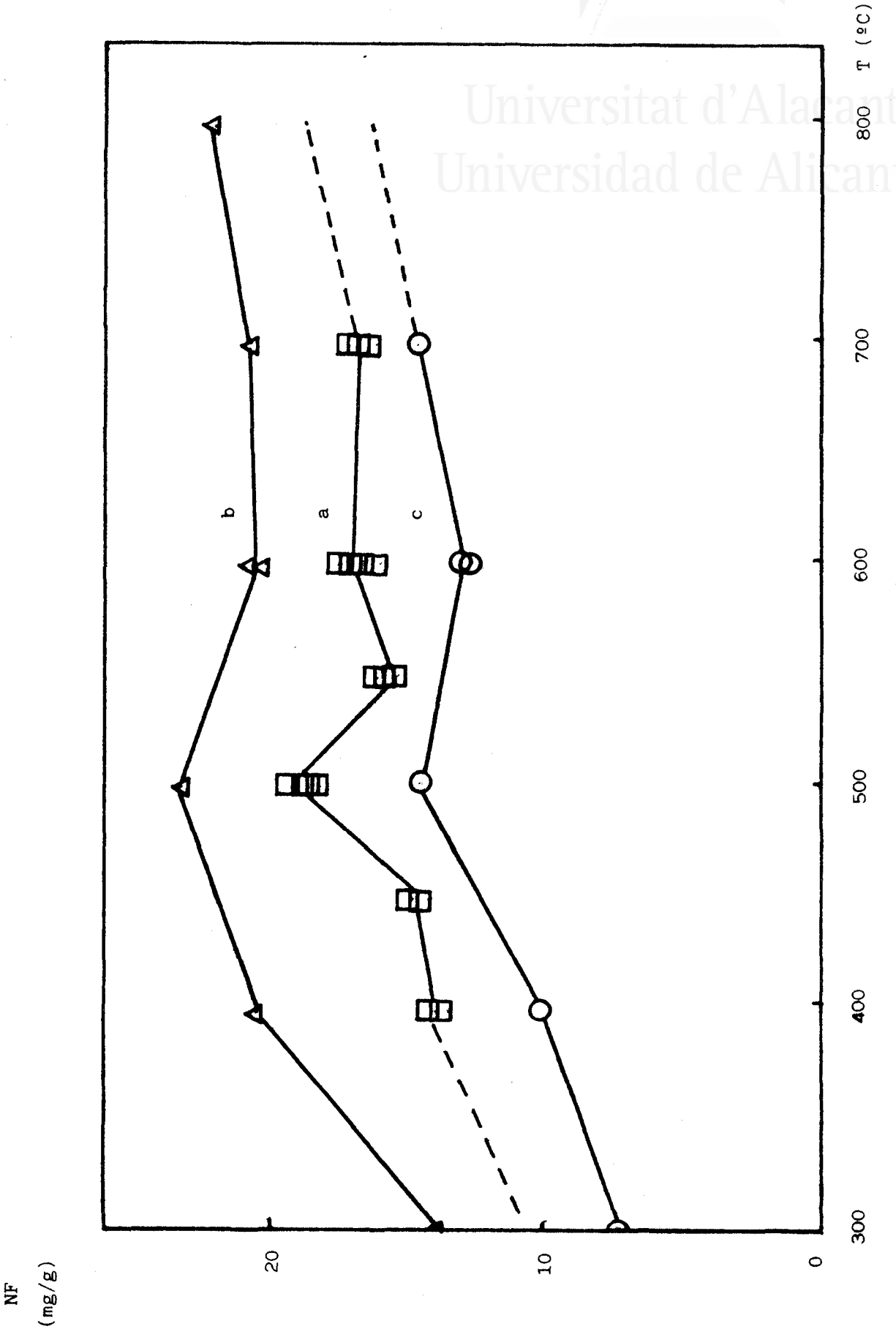


Figura 6.5.41. Número de fenol frente a temperatura de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

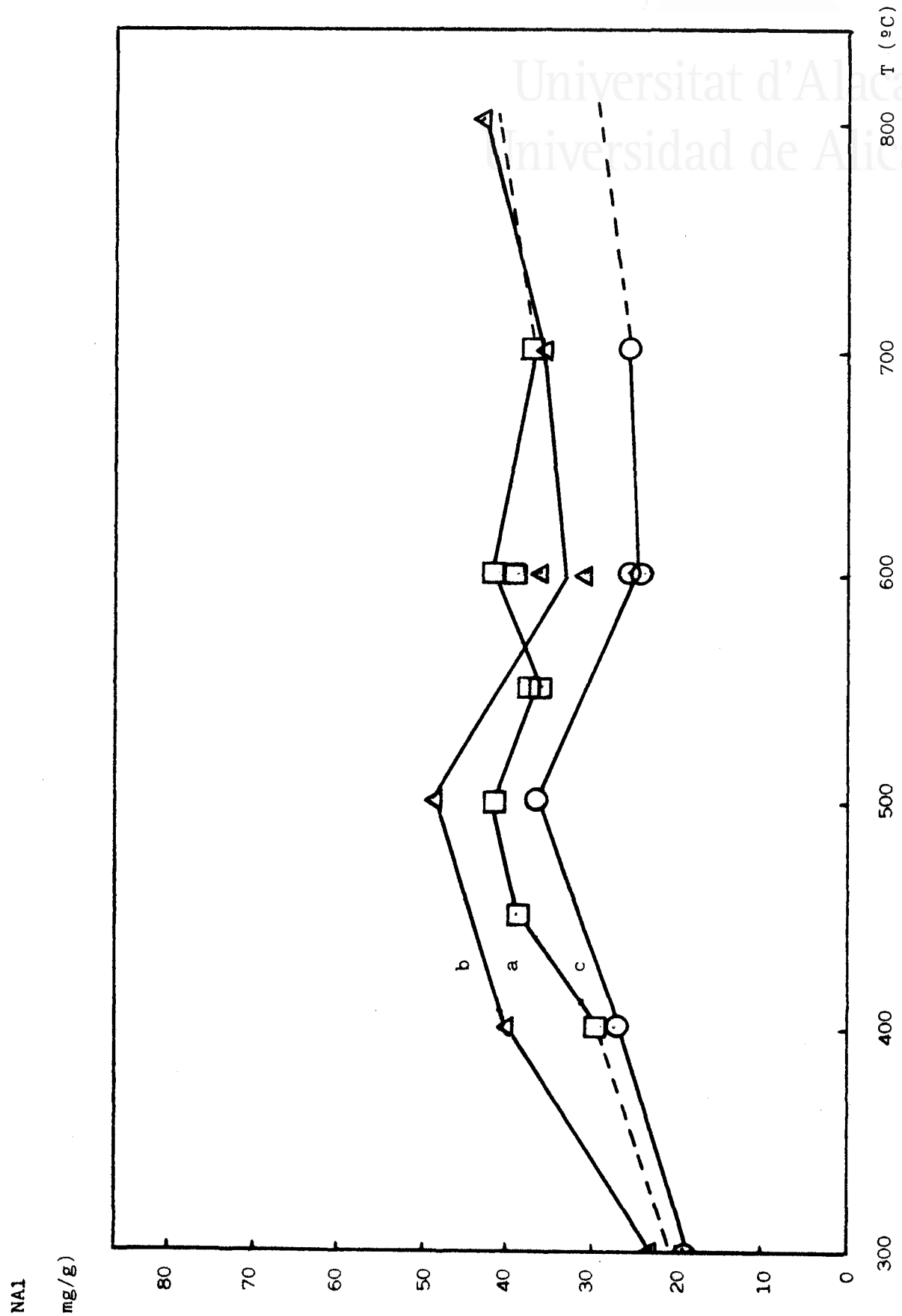


Figura 6.5.42. Número de azul de metileno (NA1) frente a temperatura de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

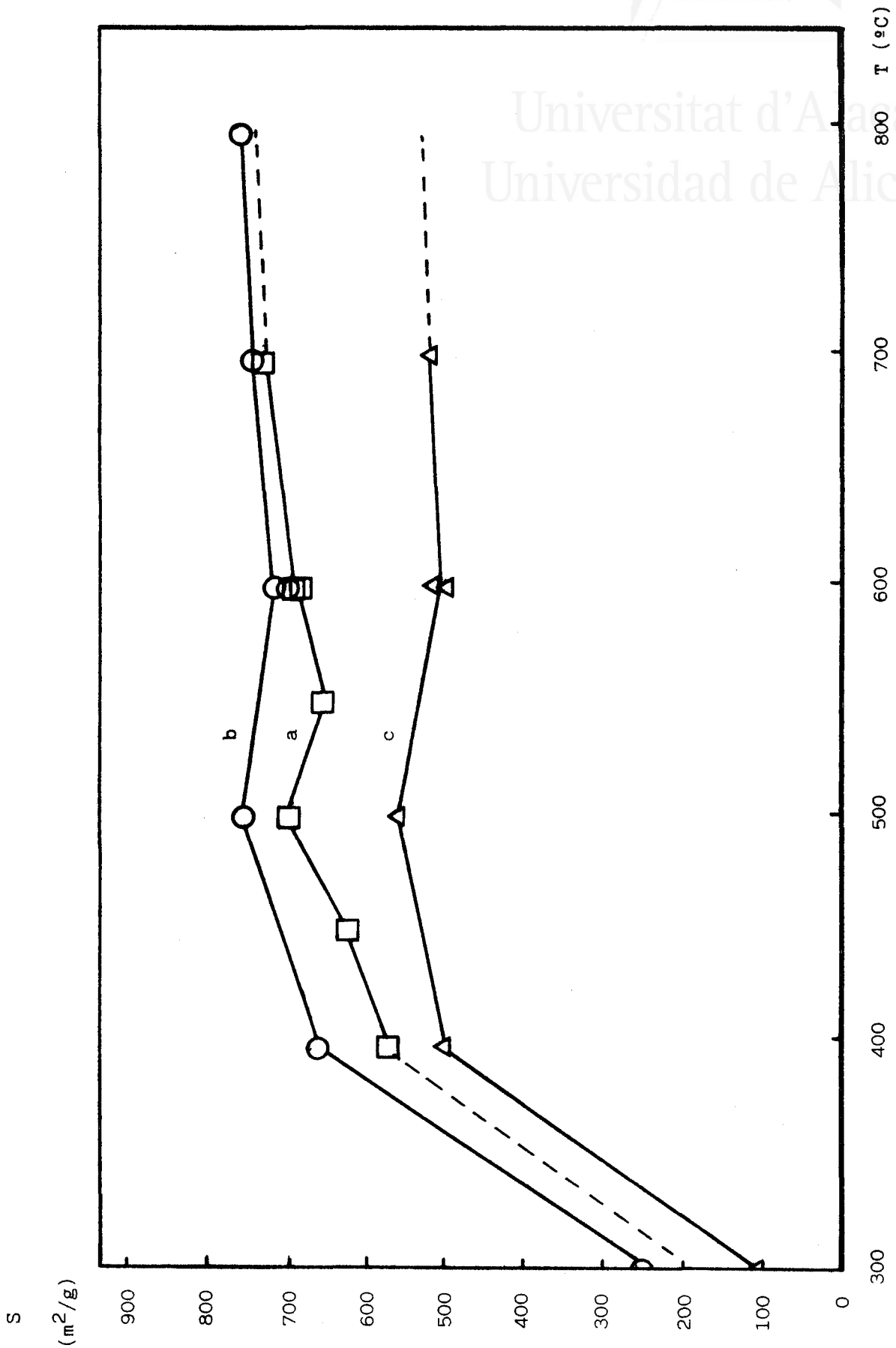


Figura 6.5.43. Supreficie específica frente a temperatura de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

6.5.5 ESTIMACION DE LAS CONDICIONES OPTIMAS.

Se han preparado dos carbones activados en las condiciones estimadas como mas favorables a la vista de los resultados obtenidos en el desarrollo del presente estudio.

Por las razones indicadas en los anteriores apartados se han seleccionado las siguientes condiciones:

D = 0.21-0.50 mm.

R = 100%

t = 2 h.

T = 500ºC

Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 6.5.5 . Se puede observar que presentan un excelente comportamiento, tanto en cuanto a los números de yodo, fenol y superficie específica, como en cuanto a los números de azul de metileno y rodamina-B. El rendimiento del proceso es del orden del 46% en cuanto a la materia prima, y sólo un 18% del activante escapa con los gases destilados. El contenido en cenizas es muy bajo. La reproducibilidad de resultados, como ya se ha comprobado en repetidas ocasiones, es aceptable.

Sin embargo, no se trata de un óptimo real sino sólo de una estimación de la zona óptima. Se está ahora en condiciones de programar una serie de experimentos de acuerdo con alguno de los métodos de optimación existentes. Ahora bién, sería necesario previamente delimitar las características del

TABLA - 6.5.5

ACTIVACION CON CLORURO DE CINC. CONDICIONES OPTIMAS

D = 0.21-0.50mm t = 2h R = 100% T = 500ºC

Experimento	%M	%Z	%C	NI (mg/g)	NF (mg/g)	NA (mg/g)			NR (mg/g)	S (m^2/g)
						1	2	3		
OP1	53.8	81.5	0.6	986	25.8	82.1	11.3	15.3	15.5	1648
OP2	53.5	83.2	0.5	997	27.2	79.9	12.3	16.5	16.2	1654

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mediante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

producto que se desea obtener, es decir, si se pretende un carbón para adsorción de fase gaseosa o líquida, el grado de activación que se requiere, así como otros datos necesarios para la realización de un proyecto económico donde se puedan utilizar los conocimientos adquiridos en en el presente estudio. Sin embargo todas estas posibilidades escapan a los objetivos del presente trabajo, que sólo pretende centrar las bases para la realización de ese posible estudio.

Comparando con la activación física, los rendimientos alcanzados en nuestro caso, activación con $ZnCl_2$, son considerablemente superiores. Se ha de tener en cuenta que si se quiere activar, por ejemplo, los carbonizados obtenidos en el presente trabajo por acción de un activante físico, a la pérdida de peso del orden del 75% en los carbonizados, habría que sumar la producida en la activación. Como consecuencia, se obtienen unos rendimientos globales del orden del 10-20% (Berenguer, M.C., 1980; Linares Solano, A., 1980) considerablente inferiores a los obtenidos en el presente trabajo, que como ya se ha indicado, son del orden del 46%. Comparando con otros activantes químicos también resultan mayores rendimientos en el caso del cloruro de cinc; así, al comparar los rendimientos producidos al utilizar el carbonato potásico, por ejemplo, se obtuvieron en el presente trabajo, rendimientos del orden del 27%. Otros autores informan de rendimientos del orden del 10 al 20% al utilizar este activante (Nacco, R., 1978).

Por otra parte se obtienen considerables ventajas en cuanto a la aplicabilidad de los productos, con elevados

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

poderes de adsorción de fase líquida, pudiéndose controlar la evolución de la estructura porosa, y todo ello a temperaturas mucho menores y con tiempos de tratamiento más reducidos. El principal inconveniente desde un punto de vista industrial lo constituye loa necesidad de recuperar el activante; sin embargo, esta dificultad se puede superar mediante un adecuado diseño.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

6.5.6 ISOTERMAS DE ADSORCION.

Se han obtenido nueve isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K. Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 6.5.6.1 a 9, y se representan gráficamente en las figuras 6.5.44 y 45. De los puntos de las isotermas a presiones reducidas menores de 0.1 se han obtenido las superficies específicas según la ecuación de BET (Brunauer, 1938), que se presentan al final de las tablas junto con las constantes de la citada ecuación y la superficie específica obtenida por el método simplificado de un punto. Las ordenadas de la representación BET necesarias para el cálculo se muestran en las tablas anteriores en la columna $Y(BET) = P/(P - P_o)$

Las determinaciones se realizaron en Departamento de Catálisis del Consejo Superior de Investigaciones Científicas y en la Catedra de Físico-Química de los Procesos Industriales de la Universidad Complutense de Madrid, que amablemente nos cedieron el equipo. Algunas muestras se determinaron por repetido utilizando ambos aparatos, obteniendo resultados muy aceptablemente concordantes.

Las isotermas obtenidas son del tipo I y IV de la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller, (Brunauer, 1940). Los datos de adsorción se trataron según el método Model Less de Brunauer, Mikhail y Bodor (Brunauer, 1967). En el Apéndice 1 figura un listado del programa de cálculo

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

que resume el modelo. Los resultados de la distribución de tamaños de poro se muestran en las Tablas 6.5.6.10 a 17 , y se representan gráficamente en las figuras 6.5.46 y 47.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

En la Tabla 6.5.6 se especifican las muestras sobre las que se determinaron las isotermas, así como las condiciones de obtención de los carbones activados correspondientes.

Se puede observar, tanto en las isotermas, como en las derivadas correspondientes, que la reproducibilidad es muy elevada, teniendo en cuenta que las isotermas que se repitieron fué sobre muestras distintas. En las figuras 6.5.44 y 46 se representan los datos correspondientes a las muestras AT20, AA1, AA2, AA2 y AA3, que cubren la serie del estudio de la relación de activante, aunque la muestra AT21 se obtuvo a 500ºC en lugar de 600ºC como el resto; sin embargo, de acuerdo con las medidas de adsorción, la correspondiente al 25% de activante obtenida a 600ºC debe presentar menores ordenadas (como también se puede deducir de la comparación de las isotermas correspondientes a las muestras OP1 y AA2 obtenidas respectivamente a 500 y 600ºC, presentando siempre la OP1 mayores cantidades adsorbidas). Por lo tanto, se puede concluir que la acción del activante consiste en incrementar las cantidades adsorbidas cambiando a su vez la forma o tipo de las isotermas, produciendo a partir de R = 50% una considerable variación de la pendiente a presiones relativas en el rango de mesoporos. Es decir, hasta valores de la relación de

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 6.5.6

CONDICIONES DE OBTENCION DE LAS MUESTRAS SOBRE LAS QUE SE HAN DETERMINADO ISOTERMAS DE ADSORCION DE NITROGENO

Muestra	Número isotermas	D (mm)	t (min)	T (ºC)	R (%)
AT20	2	0.21-0.50	120	400	25
AT21	1	0.21-0.50	120	500	25
AA1	1	0.50-0.84	120	600	50
AA2	2	0.50-0.84	120	600	100
AA3	1	0.50-0.84	120	600	150
OP1	2	0.21-0.50	120	500	100

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

activante del orden del 50%, parece ser que el efecto consiste en incrementar el volumen de microporos, comenzando a partir de esa relación de activante a desarrollar la contribución de los mesoporos alcanzando en al caso de la muestra AA3 un porcentaje del orden del 45% a presiones relativas superiores a 0.1 (Tabla 6.5.18).

En la figura 6.5.45 se representan las isotermas correspondientes a las muestras AT20, AT20, AT21, OP1, OP1 y la que mayores ordenadas presentó de las AA2. Se puede observar que a R = 25% el incremento de temperatura de 400 a 500ºC en la activación, produce una translación vertical de la isoterma, dejando prácticamente inalterada su forma, es decir, parece ser que el efecto de la temperatura coniste en incrementar el volumen de microporos. Otro tanto se puede observar a R = 100% sólo que ahora el efecto es opuesto, la isoterma de la muestra OP1, activado obtenido a 500ºC aparece sobre la correspondiente a la AA2 (600ºC); parece pués, de este modo confirmarse los resultados obtenidos de las medidas de adsorción de solución y superficies específicas: aparece un máximo de adsorción a 500ºC.

Hubiera sido deseable obtener las isotermas correspondientes a todos los productos preparados y completar el estudio desde este punto de vista; ahora bién esta circunstancia escapa, realmente, de nuestras posibilidades y se considera que como técnica de apoyo en el presente trabajo, al igual que la porosimetría de mercurio y microscopía electrónica

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almèndra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

de barrido, ha cumplido el objetivo que se pretendía confirmando y aclarando los resultados de adsorción de solución y superficies específicas, técnicas en las que se ha basado fundamentalmente el desarrollo del presente estudio.

En cuanto a las superficies específicas determinadas por el método de BET se puede observar que siguen la tendencia observada por las superficies determinadas por el método de un punto, presentando lógicamente una dispersión con respecto a estas. Los elevados valores obtenidos para la constante "C" de la ecuación de B.E.T. posibilitan la utilización del citado método simplificado. En cualquier caso, como se indicó en el Apartado 2.5.1., se pretenden medidas comparativas de las capacidades de adsorción, considerándose, desde este punto de vista, válidos los resultados de estas determinaciones simplificadas.

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 6.5.6.1

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K SOBRE LA MUESTRA AT20

V (cm^3/g)	P/Po	Y(BET)
218.23	0.073	3.94 EE-4
220.60	0.083	4.62 EE-4
221.56	0.091	4.83 EE-4
221.84	0.097	5.15 EE-4
222.51	0.102	
224.76	0.128	
227.35	0.165	
228.74	0.210	
231.14	0.259	
233.46	0.312	
236.28	0.433	
238.21	0.495	
239.67	0.557	
241.06	0.612	
243.53	0.685	
244.32	0.750	
245.13	0.815	
245.89	0.881	
245.58	0.948	
276.16	0.994	
377.42	0.994	

SUPERFICIE ESPECIFICA (BET) DE LA MUESTRA AT20

Ordenada: 1.97 EE-5

Pendiente: 5.11 EE-3

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

SUPERFICIE ESPECIFICA (BET) DE LA MUESTRA AT20. (Continuación)

Coeficiente de correlación:	0.999
Vm:	195.62 cm^3/g
C:	259.53 g/cm^3
Superficie específica:	852 m^2/g
Superficie específica un punto:	757 m^2/g

FACULTAD DE CIENCIAS
BIBLIOTECA
ALICANTE

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 6.5.6.2

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K SOBRE LA MUESTRA AT20a

V (cm^3/g)	P/Po	Y(BET)
120.06	4.02 EE-5	3.35 EE-7
206.64	0.021	1.04 EE-4
212.96	0.037	1.82 EE-4
224.73	0.138	
229.92	0.262	
232.81	0.391	
235.04	0.521	
236.52	0.650	
237.46	0.786	
237.69	0.916	
350.78	0.975	
527.84	0.977	

SUPERFICIE ESPECIFICA (BET) DE LA MUESTRA AT20a

Ordenada:	1.03 EE-6
Pendiente:	4.90 EE-3
Coeficiente de correlación:	0.999
Vm:	240.1 cm^3/g
C:	4757 g/cm^3
Superficie específica:	888 m^2/g
Superficie específica un punto:	664 m^2/g

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - 6.5.6.3

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K SOBRE LA MUESTRA AT 21

V (cm^3/g)	P/Po	Y(BET)
161.52	2.07 EE-4	1.28 EE-6
232.27	0.041	1.83 EE-4
235.76	0.056	2.49 EE-4
237.82	0.068	3.07 EE-4
245.30	0.155	
248.89	0.250	
251.62	0.349	
254.53	0.453	
255.07	0.552	
255.28	0.653	
257.91	0.748	
258.63	0.856	
258.52	0.951	
337.62	0.986	

SUPERFICIE ESPECIFICA (BET) DE LA MUESTRA AT21

Ordenada:	4.17 EE-8
Pendiente:	4.50 EE-3
Coefieciente de correlación:	0.999
Vm:	222.2 cm^3/g
C:	1.08 EE5
Superficie específica:	967 m^2/g
Superficie específica un punto:	757 m^2/g

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - 6.5.6.4

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K SOBRE LA MUESTRA AA1 (R = ½)

V (cm^3/g)	P/Po	Y(BET)
173.75	1.77 EE-4	1.02 EE-6
288.56	0.026	9.25 EE-5
299.19	0.039	1.35 EE-4
307.40	0.051	1.51 EE-4
335.59	0.146	
347.01	0.249	
352.72	0.345	
358.56	0.549	
359.49	0.658	
360.18	0.763	
363.89	0.867	
364.59	0.943	
465.17	0.981	

SUPERFICIE ESPECIFICA (BET) DE LA MUESTRA AA1

Ordenada	1.49 EE-6
Pendiente:	3.40 EE-3
Coeficiente de correlación:	0.999
Vm:	294.1 cm^3/g
C:	2282 g/cm^3
Superficie específica	1280 m^2/g
Superficie específica un punto:	998 m^2/g

TABLA - 6.5.6.5

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K SOBRE LA MUESTRA AA2 (R = 1)

V (cm^3/g)	P/Po	Y(BET)
144.11	1.20 EE-4	8.31 EE-7
275.01	7.69 EE-3	2.82 EE-5
294.73	0.014	4.76 EE-5
311.68	0.022	7.14 EE-5
326.19	0.031	9.79 EE-5
401.59	0.104	
457.42	0.208	
496.43	0.321	
518.25	0.444	
529.28	0.565	
534.87	0.698	
539.29	0.801	
541.75	0.940	
639.84	0.984	

SUPERFICIE ESPECIFICA (BET) DE LA MUESTRA AA2

Ordenada:	2.67 EE-6
Pendiente:	3.13 EE-3
Coeficiente de correlación:	0.999
Vm:	319.5 cm^3/g
C:	1172 g/cm^3
Superficie específica:	1391 m^2/g
Superficie específica un punto:	1644 m^2/g

TABLA - 6.5.6.6

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K SOBRE LA MUESTRA AA2a(R = 1)

V (cm^3/g)	P/Po	Y(BET)
152.85	1.39 EE-4	9.10 EE-7
289.26	8.74 EE-3	3.05 EE-5
309.09	0.016	5.25 EE-5
325.92	0.025	7.90 EE-5
401.18	0.096	2.65 EE-4
461.67	0.193	
508.68	0.314	
523.54	0.438	
534.91	0.587	
540.39	0.718	
545.38	0.839	
547.20	0.949	
634.71	0.985	

SUPERFICIE ESPECIFICA (BET) DE LA MUESTRA AA2a

Ordenada:	6.64 EE-6
Pendiente:	2.71 EE-3
Coeficiente de correlación:	0.999
Vm:	369.0 cm^3/g
C:	408.1 g/cm^3
Superficie específica:	1602 m^2/g
Superficie específica un punto:	1644 m^2/g

TABLA - 6.5.6.7

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K SOBRE LA MUESTRA AA3 (R = 3/2)

V (cm^3/g)	P/Po	Y(BET)
360.59	0.024	6.93 EE-5
383.81	0.037	9.88 EE-5
401.93	0.048	1.26 EE-4
416.79	0.059	1.50 EE-4
520.06	0.155	
630.4	0.279	
724.52	0.420	
768.53	0.573	
784.03	0.721	
799.09	0.862	
806.28	0.966	

SUPERFICIE ESPECIFICA (BET) DE LA MUESTRA AA3

Ordenada:	1.38 EE-5
Pendiente:	2.30 EE-3
Coeficiente de correlación:	0.999
Vm:	432.2 cm^3/g
C:	167.7 g/cm^3
Superficie específica:	1881 m^2/g
Superficie específica un punto:	2018 m^2/g

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - 6.5.6.8

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K SOBRE LA MUESTRA OP1

V (cm^3/g)	P/Po	Y(BET)
230.16	7.19 EE-4	3.13 EE-6
271.05	1.85 EE-3	6.84 EE-6
407.86	0.031	7.95 EE-5
425.19	0.041	1.00 EE-4
441.24	0.050	1.19 EE-4
507.76	0.108	
569.25	0.195	
607.82	0.301	
626.17	0.417	
634.20	0.529	
641.09	0.642	
644.71	0.760	
647.65	0.877	
651.31	0.969	
825.21	0.988	

SUPERFICIE ESPECIFICA (BET) DE LA MUESTRA OP1

Ordenada:	2.45 EE-6
Pendiente:	2.38 EE-3
Coeficiente de correlación:	0.999
Vm:	420.2 cm^3/g
C:	971.4 g/cm^3
Superficie específica:	1829 m^2/g
Superficie específica un punto:	1650 m^2/g

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - 6.5.6.9

DATOS DE ADSORCION DE NITROGENO A 77K SOBRE LA MUESTRA OP1a

V (cm^3/g)	P/Po	Y(BET)
380. 27	0.047	1.31 EE-4
391.51	0.056	1.52 EE-4
400.76	0.064	1.71 EE-4
421.76	0.084	
446.99	0.114	
473.09	0.151	
497.26	0.198	
516.72	0.254	
529.69	0.317	
537.13	0.387	
542.11	0.457	
545.79	0.523	
548.95	0.596	
549.50	0.666	
549.43	0.735	
551.07	0.801	
553.35	0.868	
554.47	0.935	
566.83	0.993	
644.69	0.994	

SUPERFICIE ESPECIFICA(BET) DE LA MUESTRA OP1a

Ordenada: 1.90 EE-5

Pendiente: 2.37 EE-3

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

SUPERFICIE ESPECIFICA (BET) DE LA MUESTRA OP1a (Continuación)

R:	0.999
Vm:	419.2 cm^3/g
C:	125.8 g/cm^3
Superficie específica:	1825 m^2/g
Superficie específica un punto:	1650 m^2/g

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

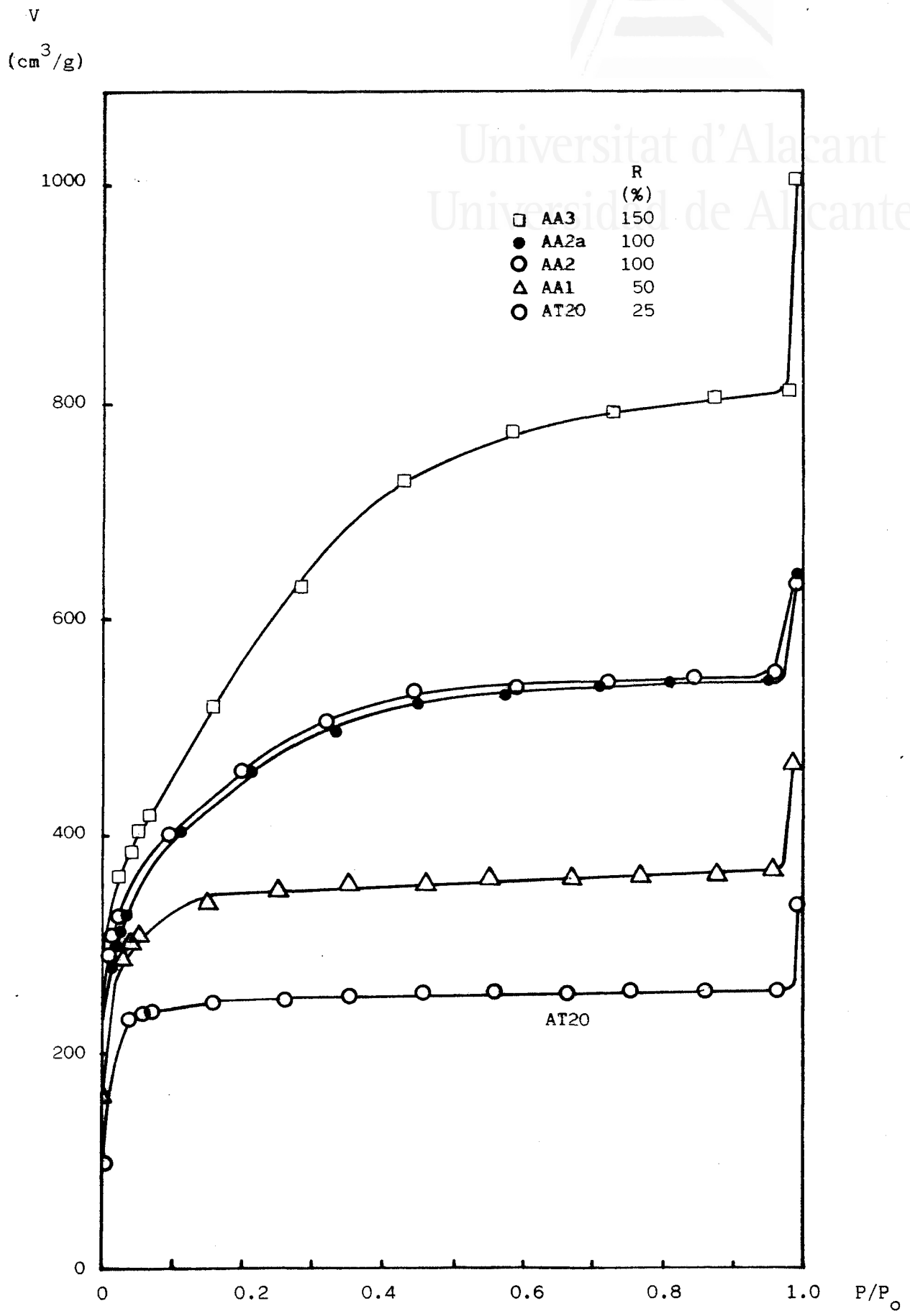


Figura 6.5.44. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K.

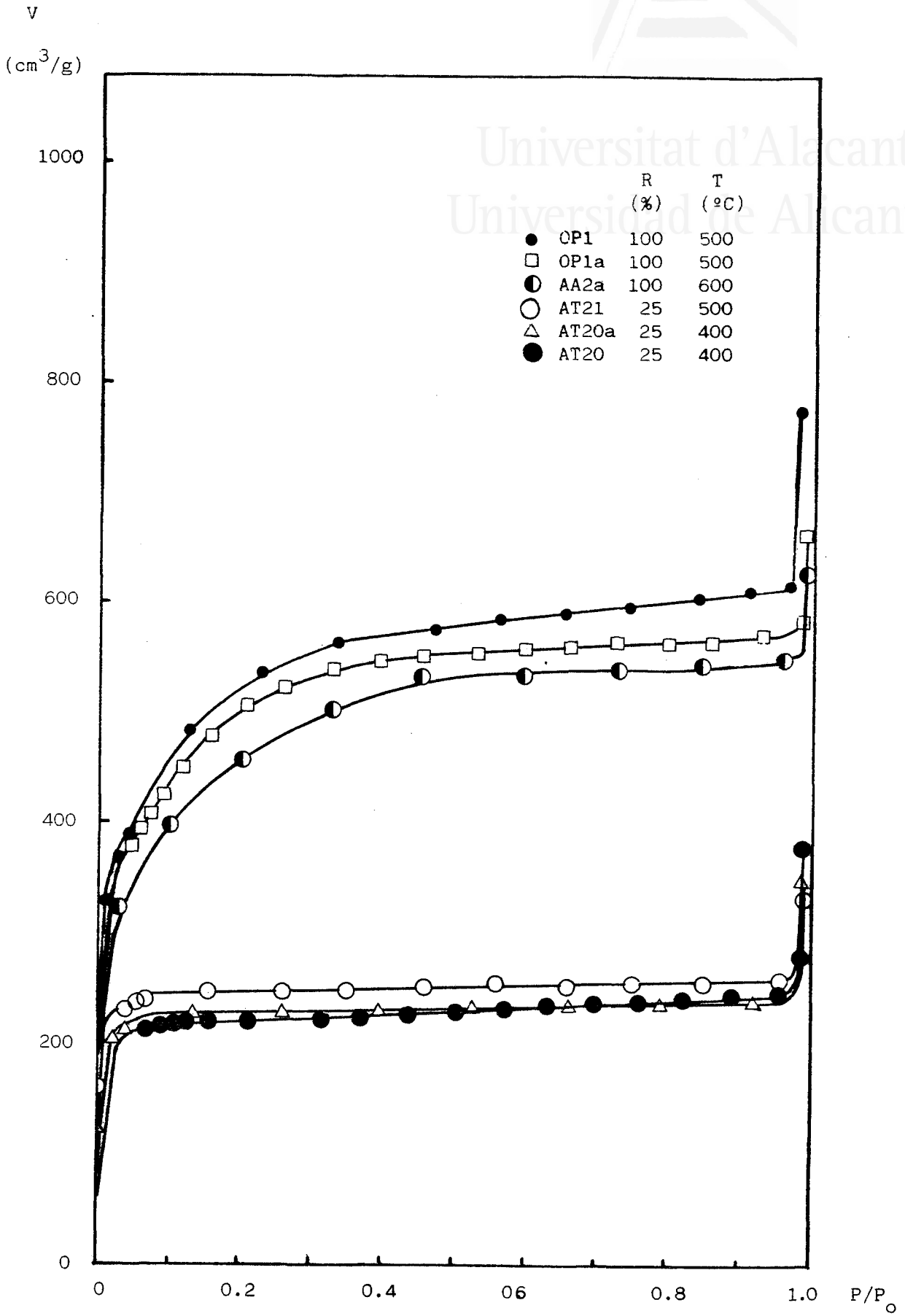


Figura 6.5.45. Isotermas de adsorción de N_2 a 77 K.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

TABLA - 6.5.10

DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PORO (METODO MODEL LESS) DE LA MUESTRA AT2O

POROS CILINDRICOS

RADIO MEDIO	DS/DR (m^2/A)	DV/DR xl EE3 (cm^3/A)
135.8	0.000	0.0
89.1	0.000	0.0
66.9	0.001	0.0
53.7	0.002	0.0
44.9	0.003	0.0
38.5	0.005	0.0
33.8	0.008	0.0
30.0	0.012	0.0
27.0	0.034	0.1
24.6	0.045	0.1
22.5	0.058	0.1
20.8	0.157	0.2
19.2	0.196	0.2
17.9	0.242	0.2
16.8	0.295	0.2
15.8	0.356	0.2
14.8	0.425	0.2
14.0	0.504	0.2
13.3	0.591	0.2
12.6	0.688	0.2
12.0	1.260	0.3
11.4	1.440	0.3
10.8	1.633	0.3
10.3	1.839	0.3
9.9	2.059	0.3

Nota: El radio medio se mide en A. DS/DR representa la derivada de la superficie acumulada con respecto al radio, y DV/DR la derivada del volumen acumulado.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 6.5.11

DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PORO (METODO MODEL LESS) DE LA MUESTRA AT 21

POROS CILINDRICOS

RADIO MEDIO	DS/DR (m^2/A)	DV/DR x1 EE3 (cm^3/A)
135.8	0.000	0.1
89.1	0.001	0.1
66.9	0.002	0.1
53.7	0.004	0.1
44.9	0.014	0.1
38.5	0.022	0.1
33.8	0.033	0.2
30.0	0.047	0.2
27.0	0.065	0.2
24.6	0.087	0.2
22.5	0.113	0.2
20.8	0.146	0.2
19.2	0.184	0.2
17.9	0.228	0.2
16.8	0.280	0.2
15.8	0.340	0.2
14.8	0.407	0.2
14.0	0.484	0.2
13.3	0.570	0.2
12.6	0.664	0.2
12.0	0.768	0.2
11.4	0.881	0.2
10.8	1.628	0.3
10.3	1.834	0.3
9.9	3.695	0.6

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - 6.5.12

DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PORO (METODO MODEL LESS) DE LA MUESTRA AA1

POROS CILINDRICOS

RADIO MEDIO	DS/DR (m^2/A)	DV/DR x1 EE3 (cm^3/A)
135.8	0.001	0.2
89.1	0.003	0.2
66.9	0.004	0.1
53.7	0.012	0.2
44.9	0.021	0.2
38.5	0.033	0.2
33.8	0.049	0.2
30.0	0.070	0.2
27.0	0.096	0.2
24.6	0.129	0.2
22.5	0.168	0.2
20.8	0.216	0.2
19.2	0.273	0.2
17.9	0.210	0.2
16.8	0.421	0.3
15.8	0.510	0.3
14.8	0.850	0.4
14.0	1.006	0.4
13.3	1.181	0.4
12.6	1.773	0.5
12.0	2.510	0.6
11.4	2.868	0.6
10.8	3.253	0.6
10.3	3.665	0.6
9.9	4.102	0.6

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 6.5. 13

DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PORO (METODO MODEL LESS) DE LA MUESTRA AA2

POROS CILINDRICOS

RADIO MEDIO	DS/DR (m^2/A)	DV/DR x1 EE3 (cm^3/A)
135.8	0.001	0.1
89.1	0.003	0.2
66.9	0.006	0.2
53.7	0.010	0.2
44.9	0.017	0.2
38.5	0.057	0.4
33.8	0.084	0.4
30.0	0.144	0.5
27.0	0.162	0.4
24.6	0.265	0.5
22.5	0.473	0.7
20.8	0.603	0.7
19.2	0.758	0.7
17.9	1.069	0.8
16.8	1.146	0.7
15.8	1.583	0.8
14.8	2.132	0.9
14.0	2.808	1.0
13.3	3.631	1.2
12.6	3.820	1.1
12.0	5.806	1.4
11.4	8.263	1.8
10.8	9.995	1.9
10.3	11.972	2.0
9.9	13.392	2.0

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

TABLA - 6.5. 14

DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PORO (METODO MODEL LESS) DE LA MUESTRA AA2a

POROS CILINDRICOS

RADIO MEDIO	DS/DR (m^2/A)	DV/DR x1 EE3 (cm^3/A)
135.8	0.002	0.4
89.1	0.005	0.3
66.9	0.011	0.3
53.7	0.020	0.4
44.9	0.034	0.4
38.5	0.054	0.4
33.8	0.081	0.4
30.0	0.115	0.4
27.0	0.159	0.4
24.6	0.214	0.4
22.5	0.280	0.4
20.8	0.442	0.5
19.2	0.452	0.4
17.9	0.563	0.4
16.8	0.692	0.4
15.8	1.431	0.7
14.8	1.709	0.7
14.0	1.737	0.6
13.3	3.056	1.0
12.6	2.751	0.8
12.0	4.575	1.1
11.4	5.771	1.2
10.8	8.424	1.6
10.3	8.762	1.5
9.9	11.445	1.7

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

TABLA - 6.5.15

DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PORO (METODO MODEL LESS) DE LA MUESTRA AA3

POROS CILINDRICOS

RADIO MEDIO	DS/DR (m^2/A)	DV/DR x1 EE3 (cm^3/A)
135.8	0.002	0.5
89.1	0.007	0.5
66.9	0.023	0.8
53.7	0.058	1.0
44.9	0.120	1.2
38.5	0.200	1.3
33.8	0.333	1.5
30.0	0.473	1.5
24.6	0.869	1.6
22.5	1.137	1.6
20.8	1.458	1.6
19.2	1.839	1.7
17.9	2.286	1.7
16.8	4.415	2.7
15.8	3.361	1.7
14.8	4.036	1.7
14.0	10.499	3.9
13.3	8.900	2.8
12.6	10.353	2.9
12.0	21.282	5.1
11.4	24.298	5.2
10.8	33.810	6.4
10.3	38.052	6.4
9.9	50.770	7.6

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

TABLA - 6.5.16

DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PORO (METODO MODEL LESS) DE LA MUESTRA OP1

POROS CILINDRICOS

RADIO MEDIO	DS/DR (m^2/A)	DV/DR x1 EE3 (cm^3/A)
135.8	0.003	0.7
89.1	0.009	0.7
66.9	0.010	0.3
53.7	0.009	0.2
44.9	0.016	0.2
38.5	0.025	0.2
33.8	0.038	0.2
30.0	0.157	0.5
27.0	0.251	0.6
24.6	0.406	0.7
22.5	0.275	0.4
20.8	0.518	0.6
19.2	0.756	0.7
17.9	1.002	0.7
16.8	1.225	0.7
15.8	1.580	0.8
14.8	2.128	0.9
14.0	2.519	0.9
13.7	3.295	1.0
12.6	4.030	1.1
12.0	4.880	1.2
11.4	5.311	1.1
10.8	0.082	0.0
10.3	15.224	2.6
9.9	8.799	1.3

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

TABLA - 6.5.17

DISTRIBUCION DE TAMAÑO DE PORO (METODO MODEL LESS) DE LA MUESTRA OP1a

POROS CILINDRICOS

RADIO MEDIO	DS/DR (m^2/A)	DV/DR x1 EE3 (cm^3/A)
135.8	0.008	2.0
89.1	0.013	1.0
66.9	0.051	1.7
53.7	0.089	1.5
44.9	0.081	0.8
38.5	0.129	0.9
33.8	0.088	0.4
30.0	0.193	0.6
27.0	0.234	0.6
24.6	0.150	0.3
22.5	0.300	0.4
20.8	0.473	0.5
19.2	0.654	0.6
17.9	1.014	0.7
16.8	1.568	1.0
15.8	2.095	1.1
14.8	3.816	1.7
14.0	1.659	0.6
13.3	5.689	1.8
12.6	6.804	1.9
12.0	8.536	2.1
11.4	5.415	1.2
10.8	11.488	2.2
10.3	13.659	2.3
9.9	7.894	1.2

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

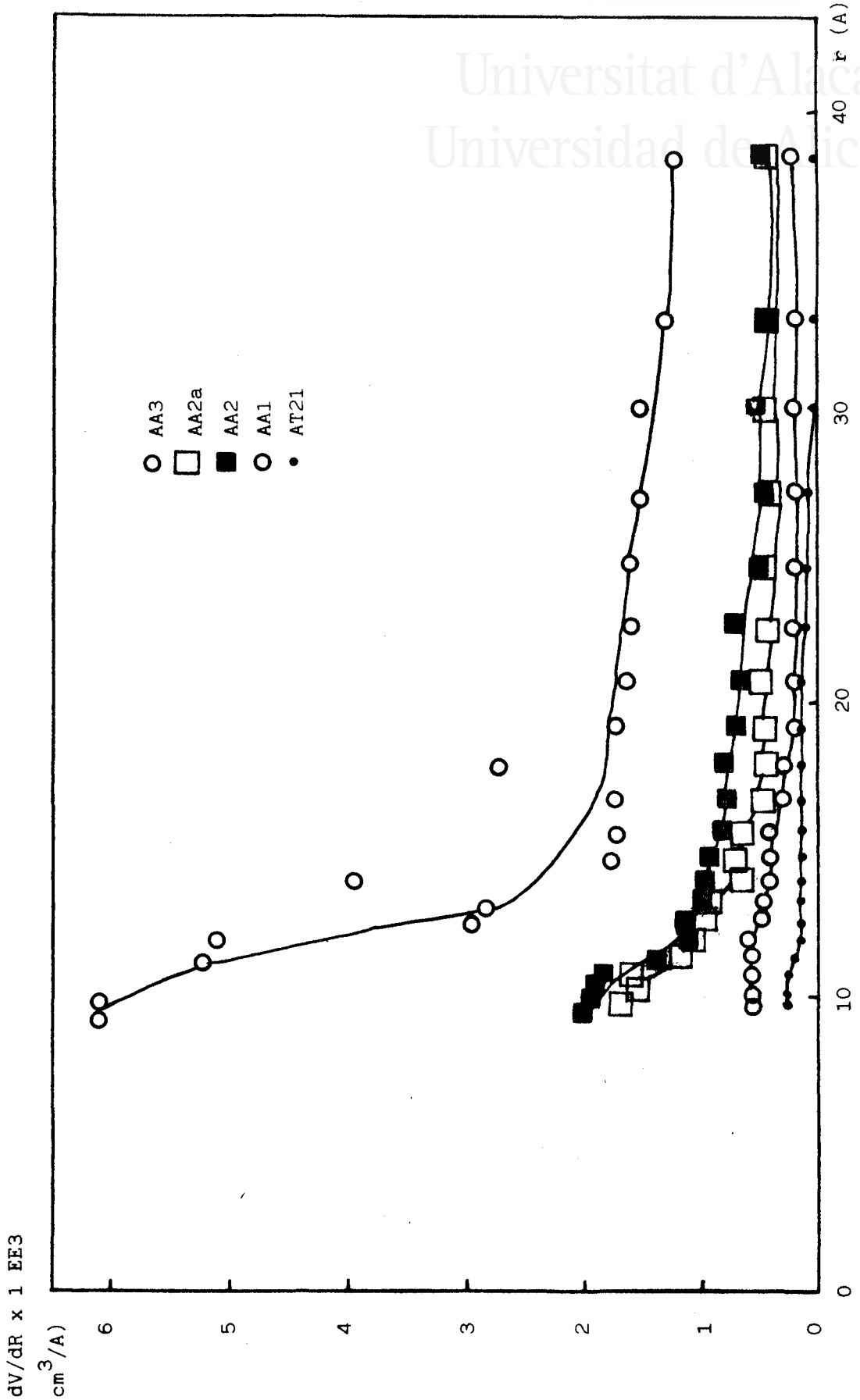


Figura 5.5.46. Distribución de tamaños de poro (10-40 A).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

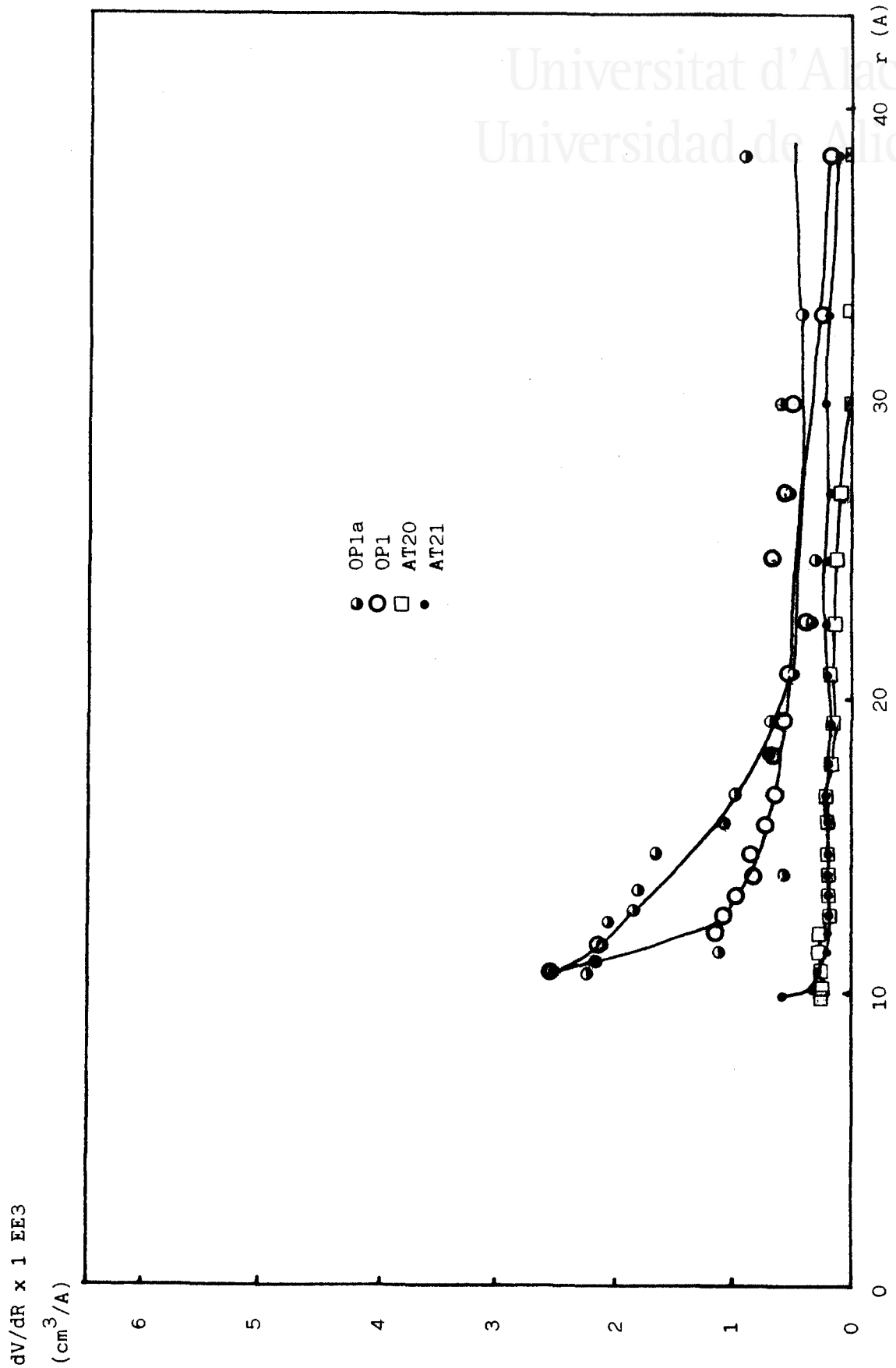


Figura 6.5.47. Distribución de tamaños de poro (10-40 A).

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - 6.5.18

VOLUMENES ADSORBIDOS A LAS PRESIONES RELATIVAS DE 0.1 y 0.95.

CONTRIBUCION RELATIVA DE MICRO Y MESOPOROS.

Muestra	Volumen adsorbido a P/Po = 0.1 (cm^3/g)	% Micro	Volumen adsorbido a P/Po = 0.95 (cm^3/g)	% Meso
AT20	220	91.7	240	8.3
AT20	215	91.8	245	8.2
AT21	240	90.4	265	10.8
AA1	330	89.2	370	10.8
AA2	400	72.7	550	27.3
AA2	395	73.1	540	26.9
AA3	450	55.9	805	44.1
OP1	450	74.4	605	25.6
OP1	430	76.1	565	23.9

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

6.5.7 POROSIMETRIA DE MERCURIO.

Se pudieron determinar (en los laboratorios del C.S.I.C.) seis medidas de porosimetría de mercurio cubriendo la serie del estudio de la influencia de la temperatura correspondiente al tamaño de partícula de 0.21-0.50mm. Las condiciones de obtención de estas muestras aparecen en la Tabla 6.5.19.

Los resultados obtenidos se muestran en las Tablas 6.5.20 a 25 y se representan en las figuras 6.5.48 y 49.

Se puede observar una aceptable reproducibilidad de resultados en las dos determinaciones sobre carbones activados obtenidos a 600ºC (AT22 y AD2).

La curva correspondiente a la muestra obtenida a 500ºC es la que mayores valores de volumen penetrado proporciona, hecho que concuerda con las determinaciones de superficie específica y los datos de adsorción de solución.

Si se observa la tabla 6.5.26 y las figuras 6.5.50 y 51, donde se representan el volumen total de poros (Vtp) y la superficie acumulada (Sacum) para poros mayores de 35A de radio se puede apreciar una secuencia que concuerda aceptablemente con los datos de superficie específica y de adorción de solución, con un máximo de volumen de poros y superficie acumulada a 500ºC, confirmando los resultados obtenidos anteriormente

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

TABLA - 6.5.19

CONDICIONES DE OBTENCION DE LAS MUESTRA SOBRE LAS QUE SE APLICO LA TECNICA DE POROSIMETRIA DE MERCURIO

Muestra	D (mm)	t (min)	R (%)	T (ºC)
AT19	0.21-0.50	120	25	300
AT20	0.21-0.50	120	25	400
AT21	0.21-0.50	120	25	500
AT22	0.21-0.50	120	25	600
AD2	0.21-0.50	120	25	600
AT23	0.21-0.50	120	25	700

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mediante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

TABLA - 6.5.20

POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA AT19

Peso de muestra = 0.0806g

P (psia)	V_p (cm^3)	R (A)	logR	V (cm^3/g)	$\Delta V/\Delta logR$ (cm^3/g)	dV_p/dR (cm^3/A)	Sacum (m^2/g)
2.06	0.006	424597	-	0.0744	-	-	3.452 EE-3
8.96	0.026	97619	4.989	0.3226	0.3884	7.589 EE-7	5.350 EE-2
113.50	0.032	7710	3.887	0.3970	0.0675	8.280 EE-7	2.436 EE-1
513.50	0.036	1704	3.231	0.4467	0.0757	8.264 EE-6	8.170 EE-1
1013.50	0.038	863	2.936	0.4715	0.0841	2.952 EE-5	1.383
3000.00	0.039	292	2.467	0.4839	0.0264	2.170 EE-5	2.220
9000.00	0.040	97	1.990	0.4963	0.0260	6.381 EE-5	4.733
46000.00	0.041	19	1.282	0.5087	0.0175	1.587 EE-4	1.757 EE 1
57000.00	0.042	15	1.188	0.5211	0.1319	3.380 EE-3	3.349 EE 1
59000.00	0.043	15	1.173	0.5335	0.8267	2.384 EE-2	4.996 EE 1
60000.00	0.044	15	1.166	0.5459	1.7714	5.019 EE-2	6.671 EE 1

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 6.5.21

POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA AT20

Peso de muestra 0.0732g

P (psia)	V_p (cm^3)	R (A)	logR	V (cm^3/g)	$\Delta V/\Delta logR$ (cm^3/g)	dV_p/dR (cm^3/A)	Scaum (m^2/g)
2.06	0.012	424436	-	0.1639	-	-	7.604 EE-3
8.96	0.038	97602	4.989	0.5191	0.5559	1.087 EE-6	7.925 EE-2
513.16	0.046	1704	3.231	0.6284	0.0622	1.140 EE-6	1.342
1013.50	0.048	863	2.936	0.6557	0.0925	3.250 EE-5	1.965
2000.00	0.050	438	2.643	0.6831	0.0935	6.426 EE-5	3.195
3000.00	0.051	292	2.467	0.6987	0.0772	9.368 EE-5	4.112
40000.00	0.052	22	1.342	0.7104	0.0121	5.064 EE-5	1.641 EE 1
49000.00	0.054	18	1.254	0.7204	0.1545	3.400 EE-3	3.147 EE 1
55000.00	0.054	16	1.204	0.7377	0.2720	7.013 EE-3	4.838 EE 1
57000.00	0.055	15	1.188	0.7514	0.0850	2.447 EE-2	6.590 EE 1
59000.00	0.056	15	1.173	0.7650	0.9067	2.625 EE-2	8.463 EE 1
60000.00	0.057	15	1.166	0.7787	1.9429	5.527 EE-2	1.025 EE 2

Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 6.5.22

POROSIMETRIA DE MERCURIO SOBRE LA MUESTRA AT21

Peso de muestra = 0.0809g

P (psia)	V_p (cm^3)	R (A)	logR	V (cm^3/g)	$\Delta V/\Delta logR$ (cm^3/g)	dV_p/dR (cm^3/A)	Sacum (m^2/g)
2.07	0.048	423475	-	0.5933	-	-	2.758 EE-2
8.97	0.064	95566	4.989	0.7911	0.3095	6.068 EE-7	6.749 EE-2
113.44	0.068	7710	3.887	0.8405	0.0448	5.503 EE-7	1.937 EE-1
513.50	0.073	1704	3.231	0.9023	0.0942	1.029 EE-6	9.078 EE-1
1013.50	0.075	863	2.936	0.9271	0.0841	2.941 EE-6	1.472
3000.00	0.076	292	2.467	0.9394	0.0262	2.162 EE-5	2.306
7000.00	0.077	125	2.099	0.9518	0.0337	7.417 EE-5	4.253
11000.00	0.078	80	1.903	0.9642	0.0633	2.719 EE-4	7.312
16000.00	0.079	55	1.740	0.9765	0.0755	4.973 EE-4	1.176 EE 1
18000.00	0.081	49	1.689	1.0082	0.4843	1.017 EE-3	2.344 EE 1
26000.00	0.082	34	1.529	1.0136	0.0775	4.408 EE-3	3.067 EE 1
39000.00	0.083	22	1.353	1.0260	0.0756	1.102 EE-3	4.152 EE 1
47000.00	0.084	19	1.272	1.0383	0.1519	3.237 EE-3	5.459 EE 1
50000.00	0.086	18	1.245	1.0630	0.9148	2.213 EE-2	8.240 EE1
52000.00	0.087	17	1.228	1.0754	0.7294	1.836 EE-2	9.687 EE 1
57000.00	0.090	15	1.188	1.1125	0.9275	3.338 EE-2	1.609 EE 2

Universidad de Alicante

TABLA - 6.5.23

POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA AT22

Peso de muestra = 0.0841g

P (psia)	V_p (cm^3/g)	R (A)	logR	V (cm^3/g)	$\Delta V/\Delta logR$ (cm^3/g)	dV_p/dR (cm^3/A)	Sacum (m^2/g)
6.60	0.045	424403	-	0.5350	-		2.521 EE-2
13.50	0.064	96556	4.989	0.7609	0.3535	6.911 EE-7	7.152 EE-2
100.00	0.068	7710	3.887	0.8086	0.0433	5.309 EE-7	1.953 EE-1
500.00	0.071	1704	3.231	0.8442	0.0543	5.927 EE-6	6.131 EE-1
1000.00	0.073	863	2.936	0.8680	0.0807	2.830 EE-5	1.165
4000.00	0.075	219	2.342	0.8917	0.0399	3.680 EE-5	3.329
18000.00	0.078	49	1.689	0.9275	0.0548	1.956 EE-4	1.798 EE 1
25000.00	0.079	35	1.546	0.9394	0.0825	8,692 EE-4	2.475 EE 1
39000.00	0.080	22	1.353	0.9512	0.0611	9.347 EE-4	3.521 EE 1
46000.00	0.081	19	1.282	0.9631	0.1662	3.469 EE-3	4.766 EE 1
52000.00	0.082	17	1.228	0.9750	0.2185	5.385 EE-3	6.173 EE 1
58000.00	0.083	15	1.181	0.9862	0.2511	6.437 EE-3	7.650 EE 1
60000.00	0.084	15	1.166	0.9988	0.7867	2.471 EE-3	9.369 EE 1

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Universitat d'Alacant Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 6.5.24

POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA AD2

Peso de muestra = 0.0930g

P (psia)	V_p (cm^3)	R (A)	logR	V (cm^3/g)	$\Delta V/\Delta logR$ (cm^3/g)	dV_p/dR (cm^3/A)	Sacum (M^2/g)
2.07	0.050	423421	-	0.5376	-	-	2.500 EE-2
8.97	0.070	97557	4.989	0.7527	0.3366	6.599 EE-7	6.840 EE-2
113.49	0.075	7710	3.887	0.8065	0.0488	5.984 EE-7	2.057 EE-1
513.50	0.079	1704	3.231	0.8495	0.0655	7.161 EE-6	7.026 EE-1
1013.50	0.081	863	2.936	0.8710	0.0729	2.558 EE-4	1.193
2000.00	0.083	438	2.643	0.8925	0.0734	5.050 EE-5	2.161
4000.00	0.084	219	2.342	0.9032	0.0356	4.916 EE-5	3.129
10000.00	0.085	88	1.944	0.9140	0.0269	8.193 EE-5	5.543
25000.00	0.086	35	1.546	0.9247	0.0269	2.048 EE-4	1.160 EE 1
32000.00	0.087	27	1.439	0.9355	0.1000	1.404 EE-3	1.934 EE 1
38000.00	0.088	23	1.365	0.9462	0.1446	2.491 EE-3	2.855 EE 1
47000.00	0.089	19	1.272	0.9570	0.1151	2.439 EE-3	3.990 EE 1
56000.00	0.090	16	1.196	0.9677	0.1408	3.594 EE-3	5.345 EE 1
59000.00	0.091	15	1.173	0.9785	0.4652	1.353 EE-2	6.773 EE 1
60000.00	0.092	15	1.166	0.9892	1.5285	4.350 EE-2	8.224 EE 1

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

TABLA - 6.5.25

POROSIMETRIA DE MERCURIO DE LA MUESTRA AT23

Peso de muestra = 0.0797g

P (psia)	V_p (cm^3)	R (A)	logR	V (cm^3/g)	$\Delta V/\Delta logR$ (cm^3/g)	dV_p/dR (cm^3/A)	Sacum (m^2/g)
2.07	0.053	423422	-	0.6650	-	-	3.140 EE-2
8.97	0.065	97557	4.989	0.8156	0.2357	4.621 EE-7	6.227 EE-2
113.49	0.068	7710	3.887	0.8532	0.0341	4.185 EE-7	1.598 EE-1
513.50	0.069	1704	3.231	0.8657	0.0191	2.081 EE-6	3.056 EE-1
1013.50	0.072	863	2.936	0.9034	0.1278	4.483 EE-5	1.179
3000.00	0.073	292	2.467	0.9159	0.0266	2.189 EE-5	2.035
7000.00	0.075	125	2.099	0.9410	0.0682	2.261 EE-4	8.019
18000.00	0.077	49	1.689	0.9661	0.0612	3.268 EE-4	1.829 EE 1
25000.00	0.078	35	1.546	0.9787	0.0881	9.204 EE-4	2.344 EE 1
38000.00	0.079	23	1.365	0.9912	0.0696	1.039 EE-3	3.625 EE 1
47000.00	0.080	19	1.272	1.0038	0.1355	2.838 EE-3	4.972 EE 1
52000.00	0.081	17	1.228	1.0163	0.2864	6.944 EE-3	6.450 EE 1

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

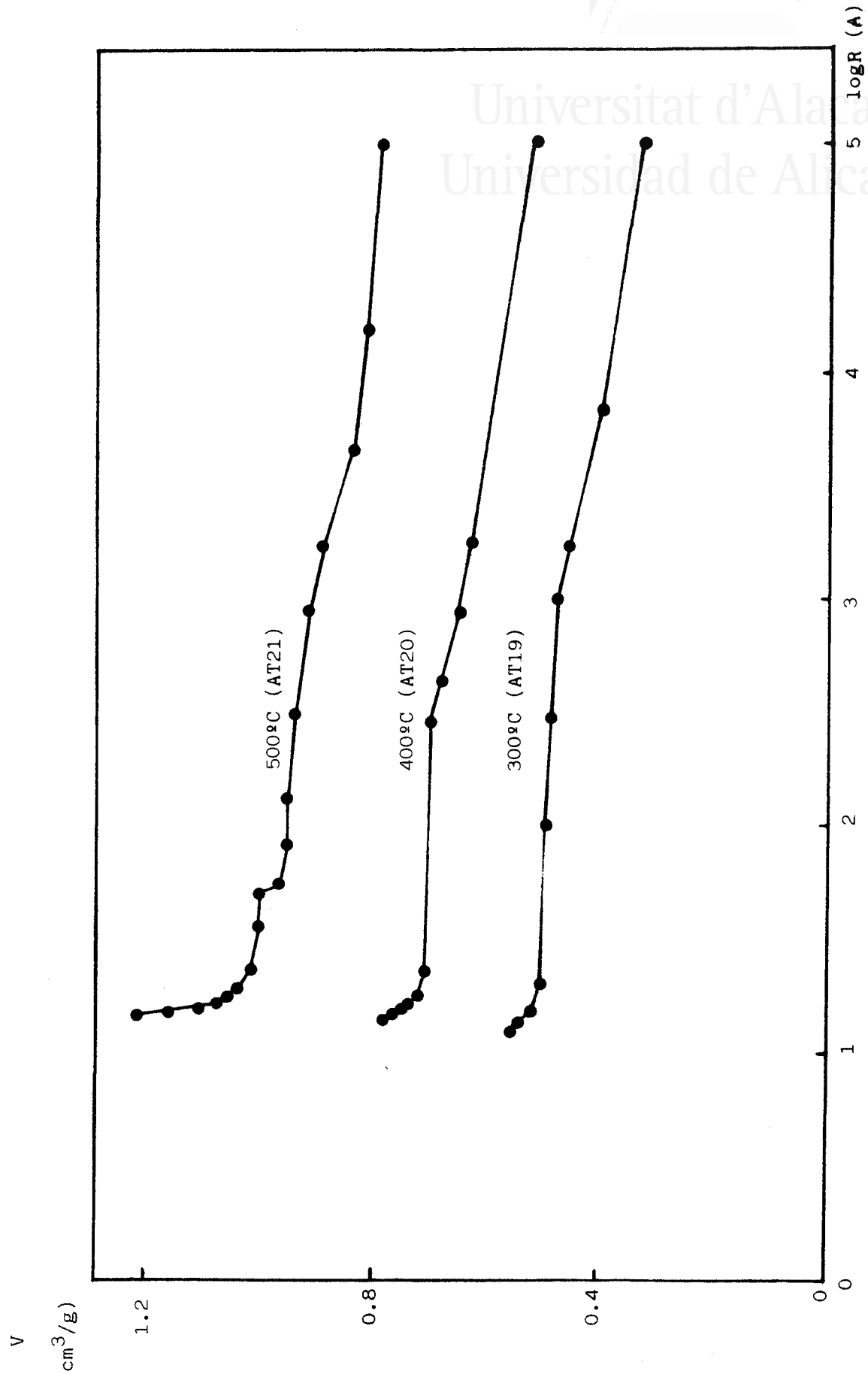


Figura 6.5.48. Porosimetría de mercurio.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

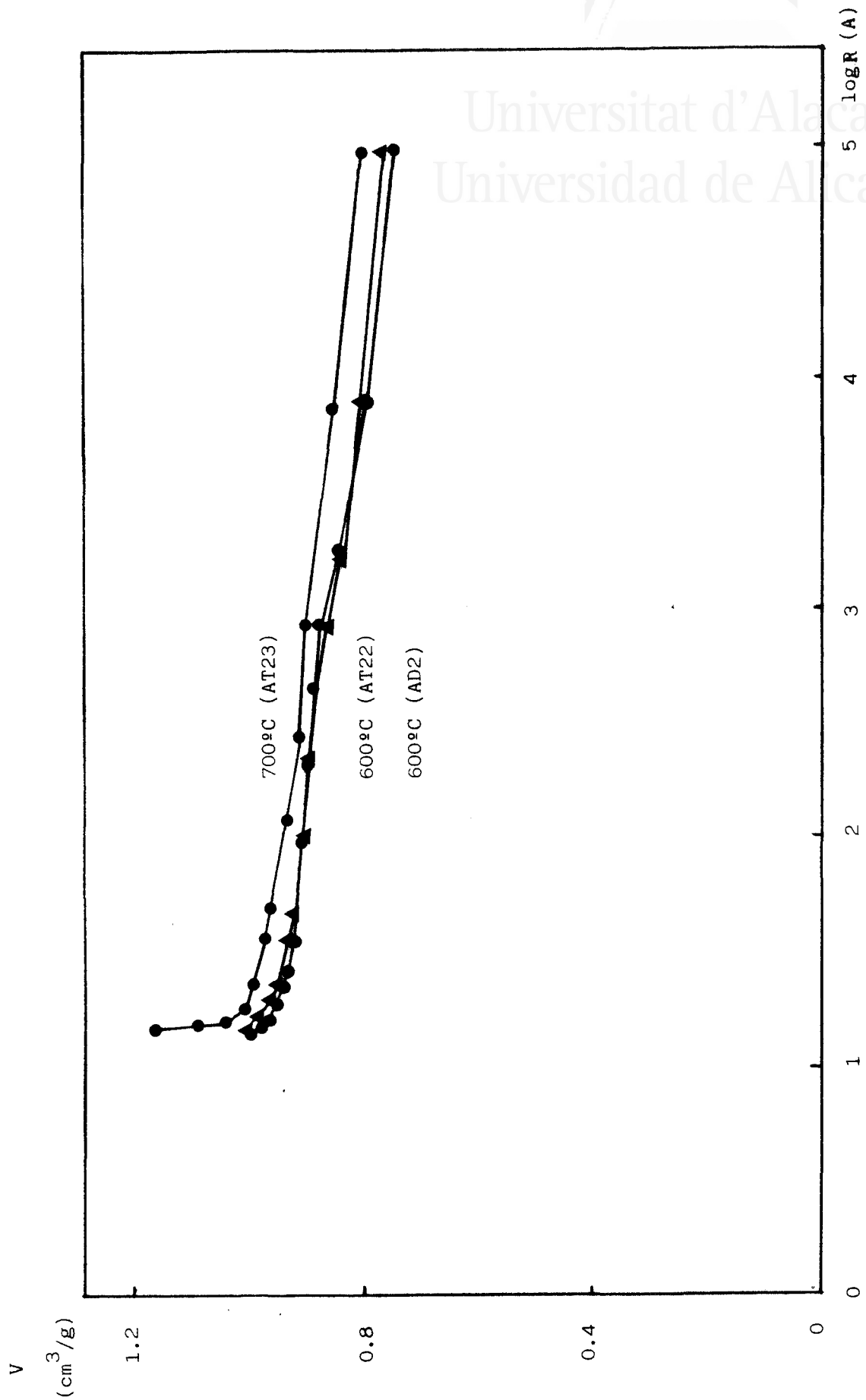


Figura 6.6.49. Porosimetria de mercurio.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

TABLA - 6.5.26

VOLUMEN TOTAL DE PORO Y SUPERFICIE ACUMULADA FRENTE A TEMPERATURA DE ACTIVACION.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Muestra	T (ºC)	Vtp (cm^3/g)	Sacum (m^2/g)
AT19	300	0.500	9.00
AT20	400	0.700	12.00
AT21	500	1.014	30.67
AT22	600	0.939	24.75
AD2	600	0.924	11.60
AT23	700	0.979	23.44

FACULTAD DE CIENCIAS
BIBLIOTECA
ALICANTE

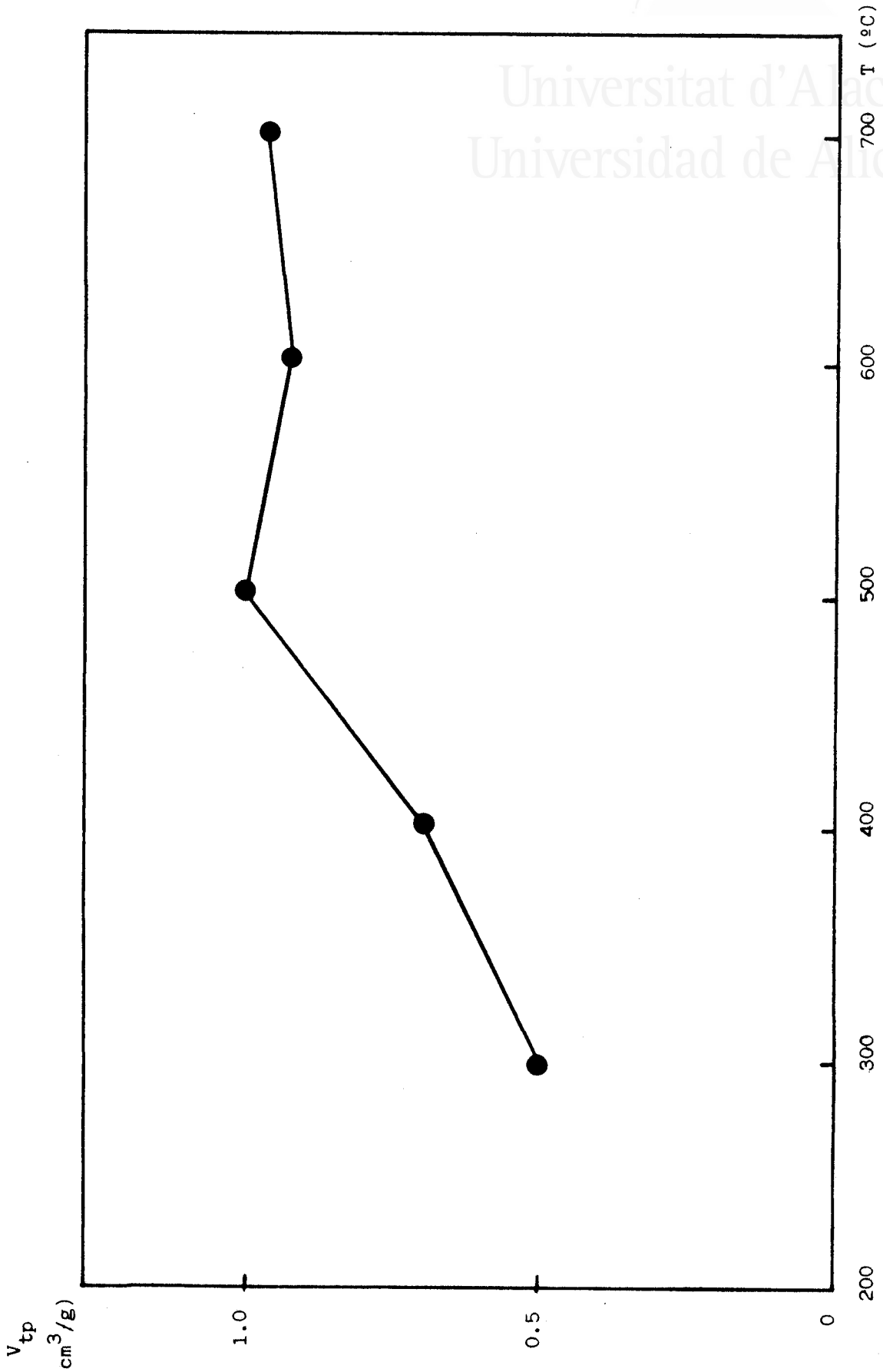


Figura 6.5.50. Volumen total de poros frente a temperatura de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

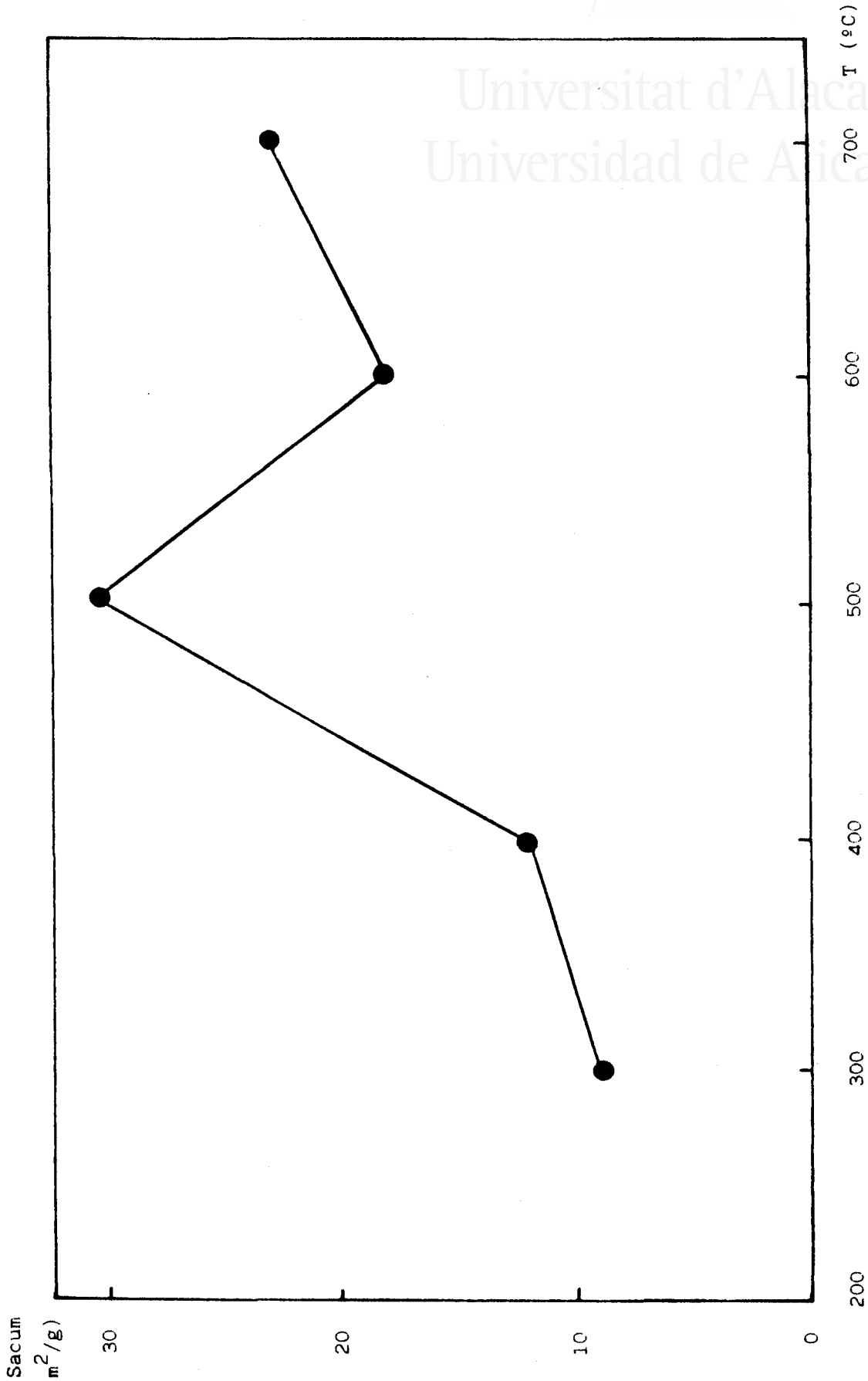


Figura 6.5.51. Superficie acumulada frente a temperatura de activación.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

6.5.8 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO.

Se analizaron por este procedimiento tres muestras correspondientes a tres grados de activación que cubren el rango estudiado. Las condiciones de obtención de estas muestras son las siguientes:

Muestra	D (mm)	t (min)	T (ºC)	R (%)
AT20	0.21-0.50	120	400	25
AT21	0.21-0.50	120	500	25
OP1	0.21-0.50	120	500	100

Se tomaron micrografías a distintos aumentos, y se presentan en series de tres, en las figuras 6.5.52 , 5.5. 53 y 6.5.54 correspondiéndose cada serie a los aumentos a que fueron tomadas. En la figura 6.5.55 se presentan otras tres micrografías en las que se pueden observar distintas zonas de la muestra más activada OP1. La micrografía 6.5.55.c corresponde a un detalle de la zona estudiada en la 6.5.55.b.

Se puede observar una gran diferencia entre todas las series conforme aumenta el grado de activación (la temperatura entre las AT20 y AT21 y la relación de activante entre las AT21 y OP1). Se observa una gran diferencia de textura que va complicándose conforme a la activación. Al incrementar

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

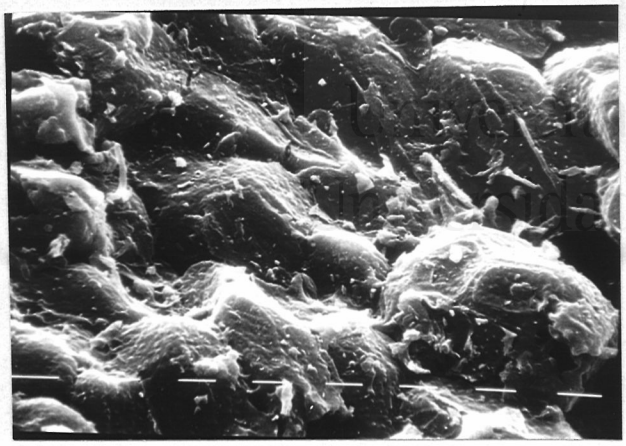
el número de aumentos se van aclarando las diferencias, la muestra menos activada (AT20) presenta una textura macroporosa menos desarrollada que las otras dos. A 800 aumentos (figura 6.5.52) se puede observar una estratificación considerable en la muestra OP1.

Por último en las micrografías obtenidas al mayor número de aumentos, directamente en el microscopio (figura 6.5.54), y enfocando zonas que aparecen lisas en las micrografías anteriores, se observa claramente que la que corresponde al menor grado de activación (figura 6.5.54.a) presenta una textura lisa. En la micrografía 6.5.54.b , se observan una serie de grietas. En al última de las micrografías (figura 6.5.54.c), se puede apreciar un "rayado" total y con una dirección preferencial, que podría ser debido a un ataque selectivo del activante sobre los enlaces laterales entre las fibras de la celulosa, dando como resultado el caracter direccional observado. Las micrografías mostradas en la figura 6.5.55 , confirman este "rayado" total y direccional en distintas zonas examinadas de la muestra OP1.

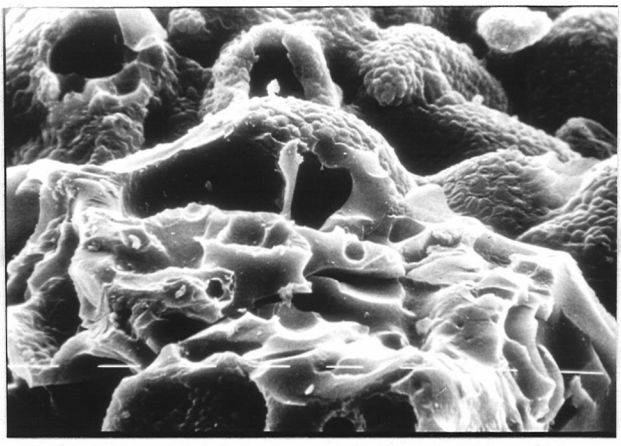
En las siguientes series, conseguidas por ampliación fotográfica sobre los clichés obtenidos en el microscopio, se pueden observar con mayor detalle los anteriores comentarios.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

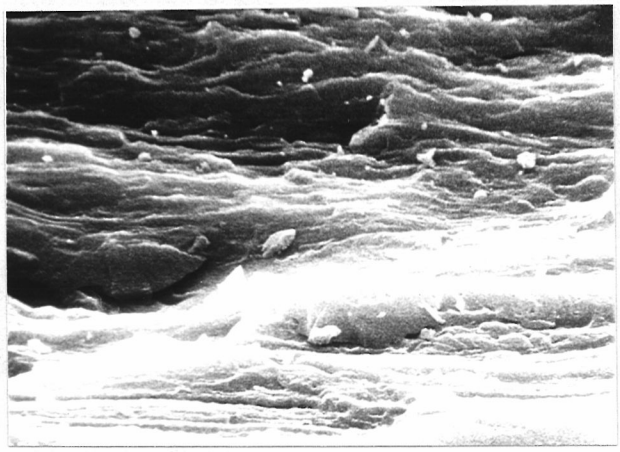
Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.



a) Muestra AT20, R = 25%, T = 400ºC



b) Muestra AT21, R = 25 %, T = 500ºC

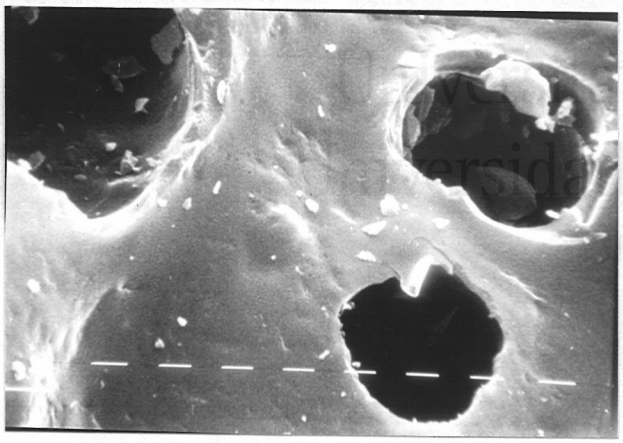


c) Muestra OP1, R = 100%, T = 500ºC

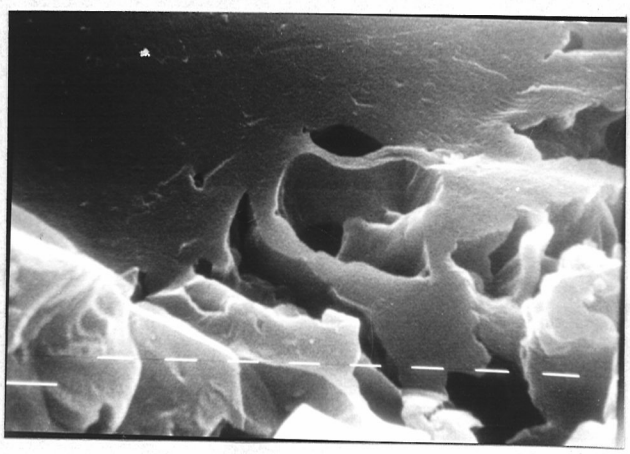
Figura 6.5.52. Microscopía electrónica de barrido de muestras de carbón con diferentes grados de activación. (x800). Trazadores de 10 μ.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

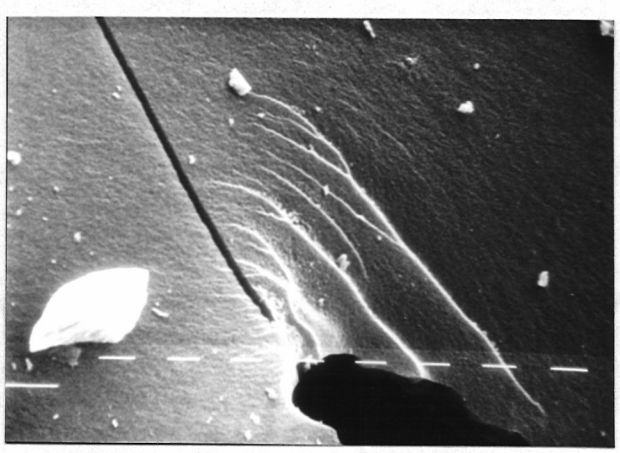
Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.



a) Muestra AT20, R = 25%, T = 400ºC



b) Muestra AT21, R = 25%, T = 500ºC

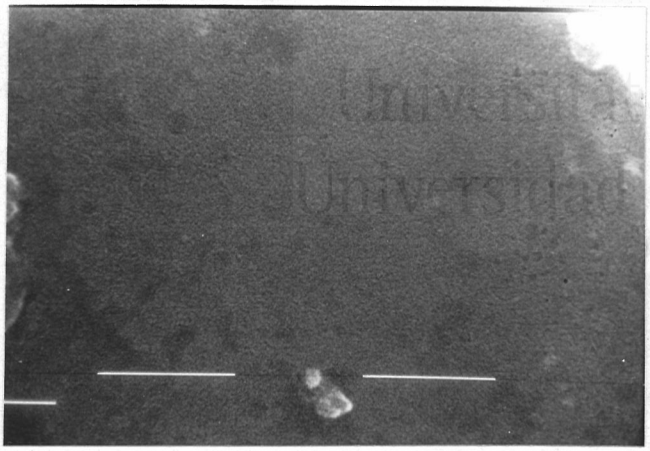


c) Muestra OP1, R = 100%, T = 500ºC

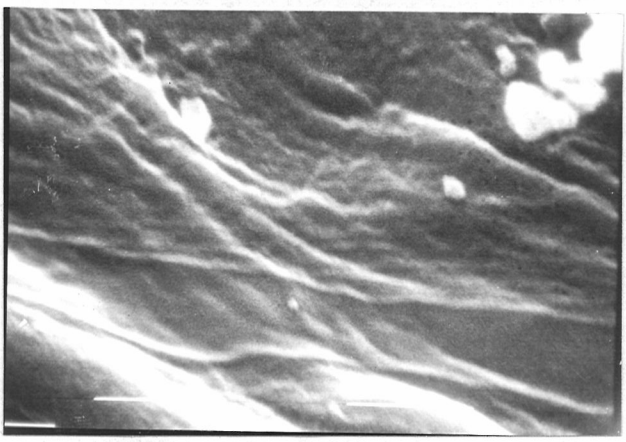
Figura 6.5.53. Microscopía electrónica de barrido de muestras de carbón con diferentes grados de activación. (x6400). Trazadores de 1μ.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

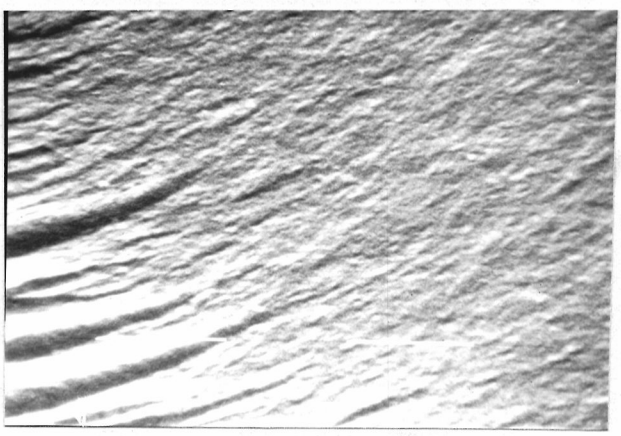
Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.



a) Muestra AT20, R = 25%, T = 400ºC



b) Muestra AT21, R = 25%, T = 500ºc

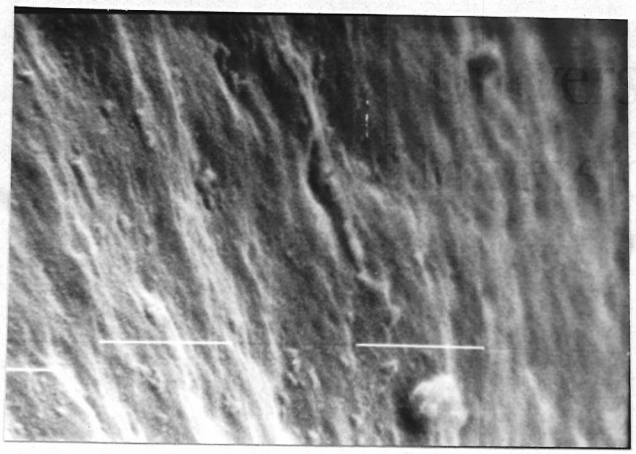


c) Muestra OP1, R = 100%, T = 500ºC

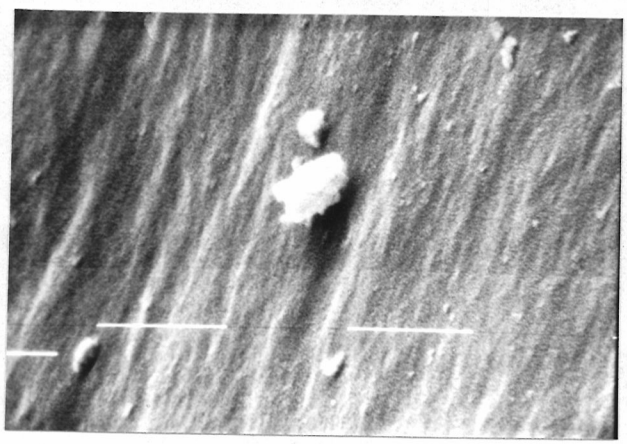
Figura 6.5.54. Microscopía electrónica de barrido de muestras de carbón con diferentes grados de activación. (x25000) Trazadores de 1μ.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

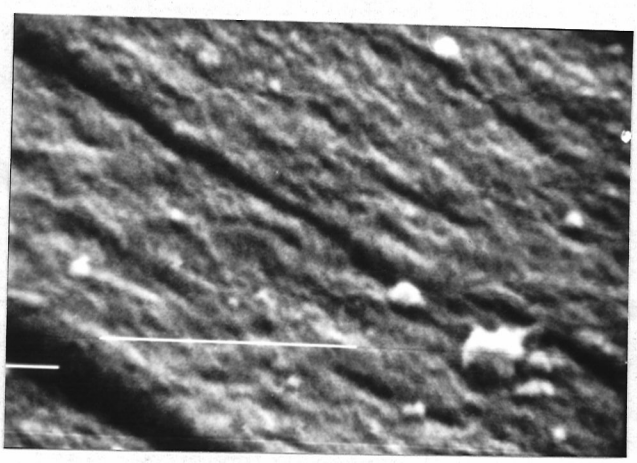
Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.



a) x 20000 aumentos



b) x 20000 aumentos



c) x 40000 aumentos.

Figura 6.5.55. Microscopía electrónica de barrido de la muestra OP1. Trazadores de 1μ.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

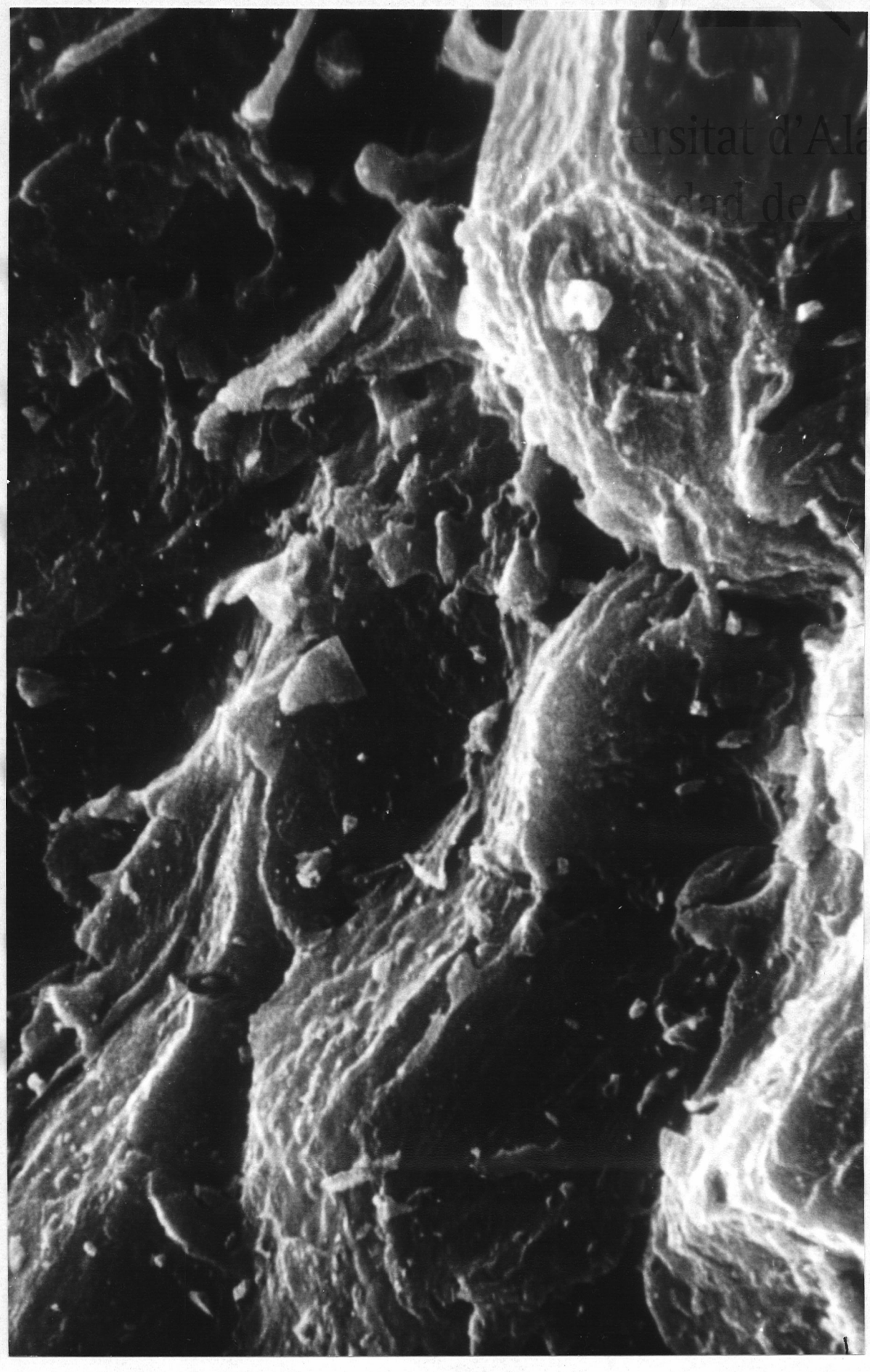


Figura 6.5.56. Microscopía electrónica de barrido . Ampliación fotográfica (x5.2) de un detalle de la micrografía 6.5.52.a. Muestra AT20

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

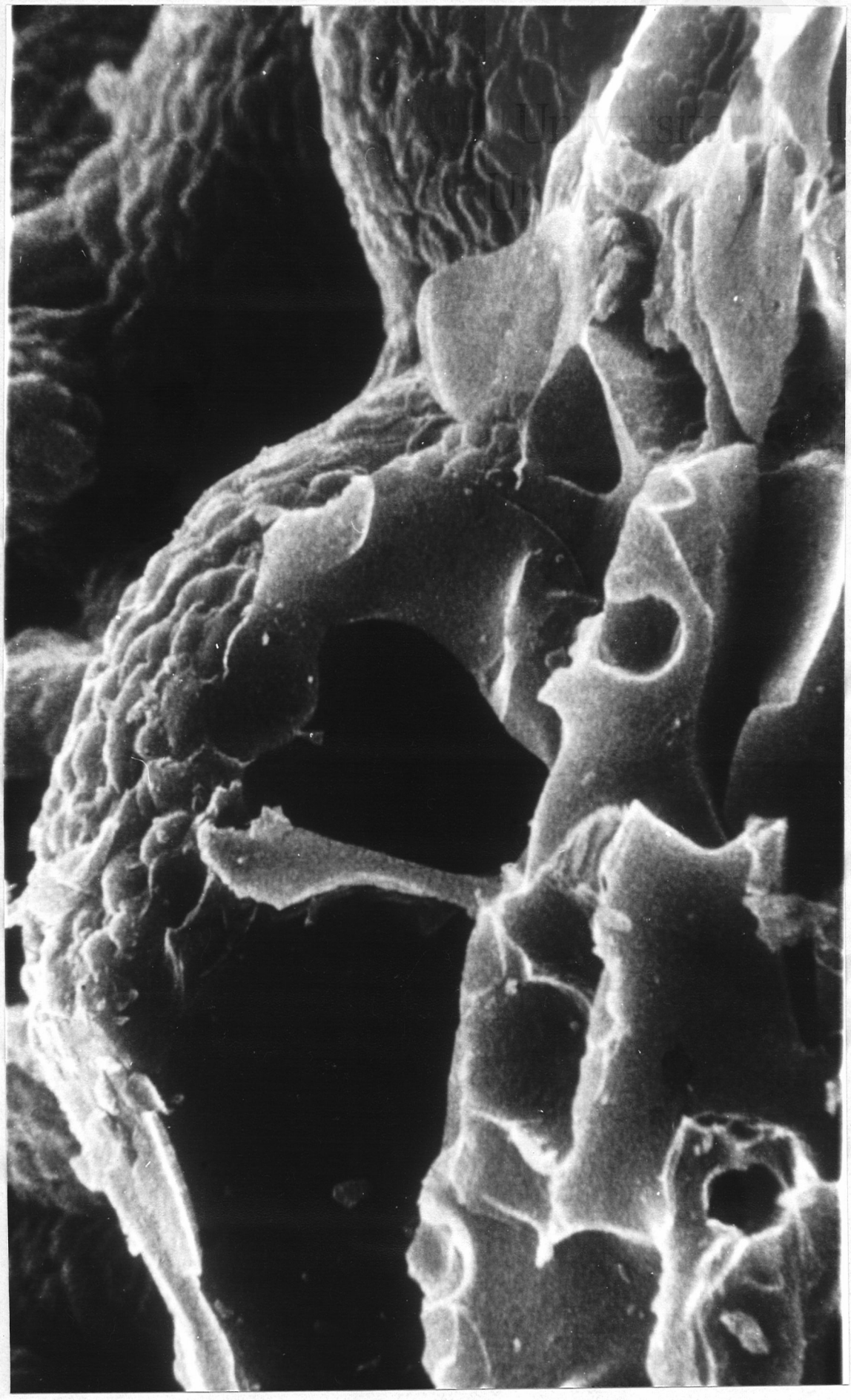


Figura 6.5.57. Microscopía electrónica de barrido. Ampliación fotográfica (x4.7) de un detalle de la micrografía 6.5.52.b. Muestra AT21

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

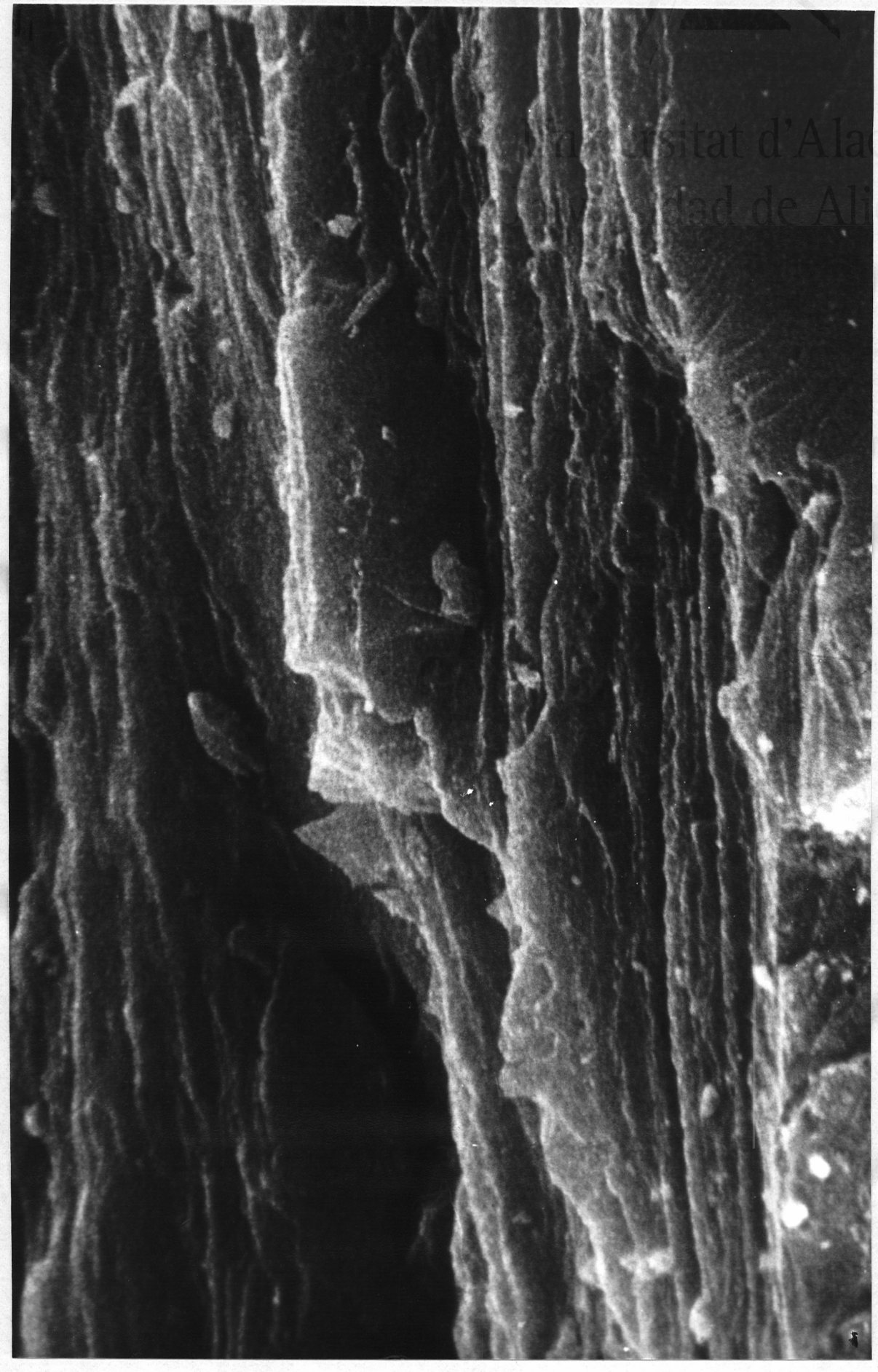


Figura 6.5.58. Microscopía electrónica de barrido. Ampliación fotográfica (x5.3) de un detalle de la micrografía 6.5.12.c. Muestra OP1.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

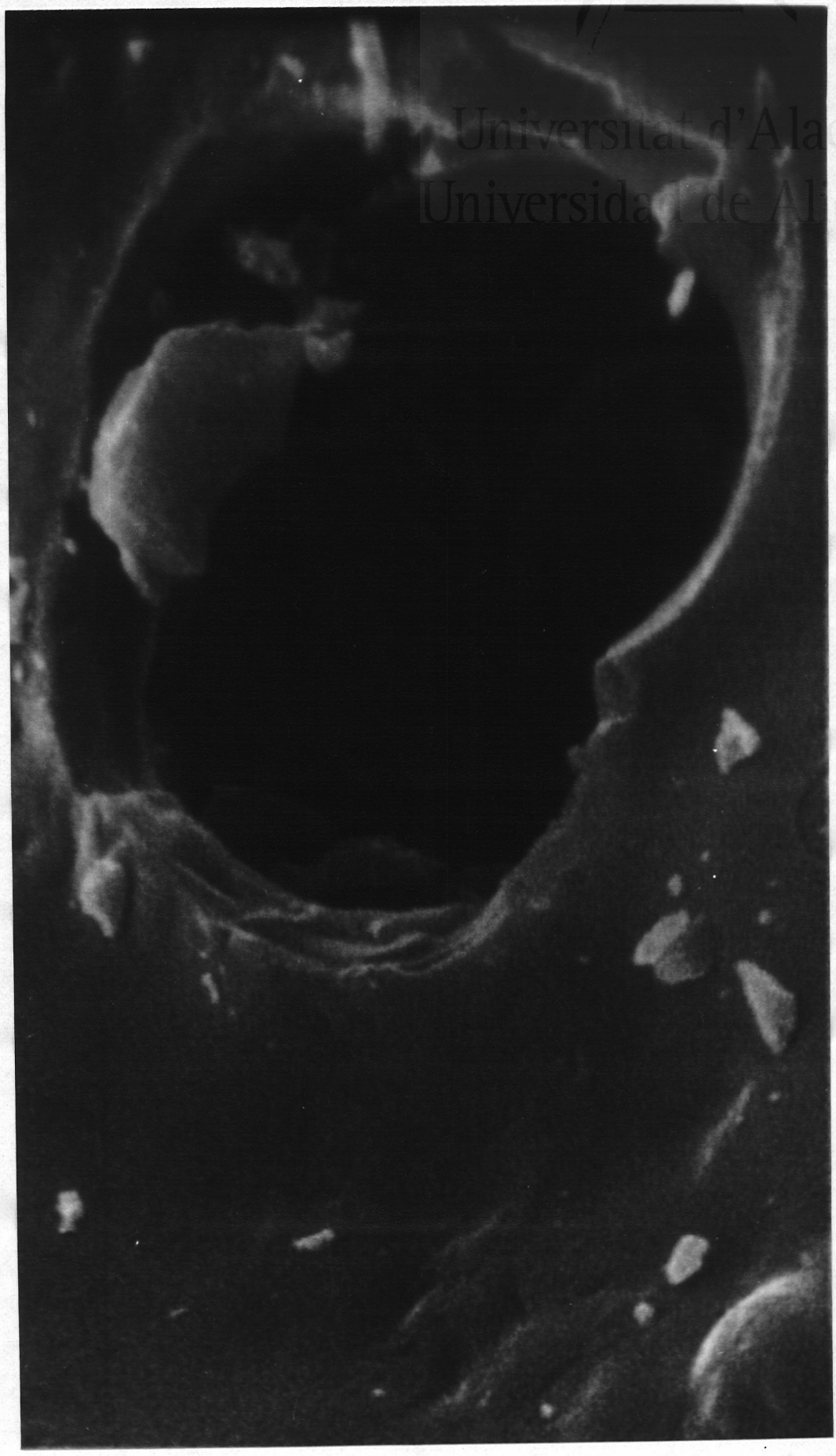


Figura 6.5.59. Microscopía electrónica de barrido. Ampliación fotográfica (x4.8) de un detalle de la micrografía 6.5.53.a. Muestra AT2O

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

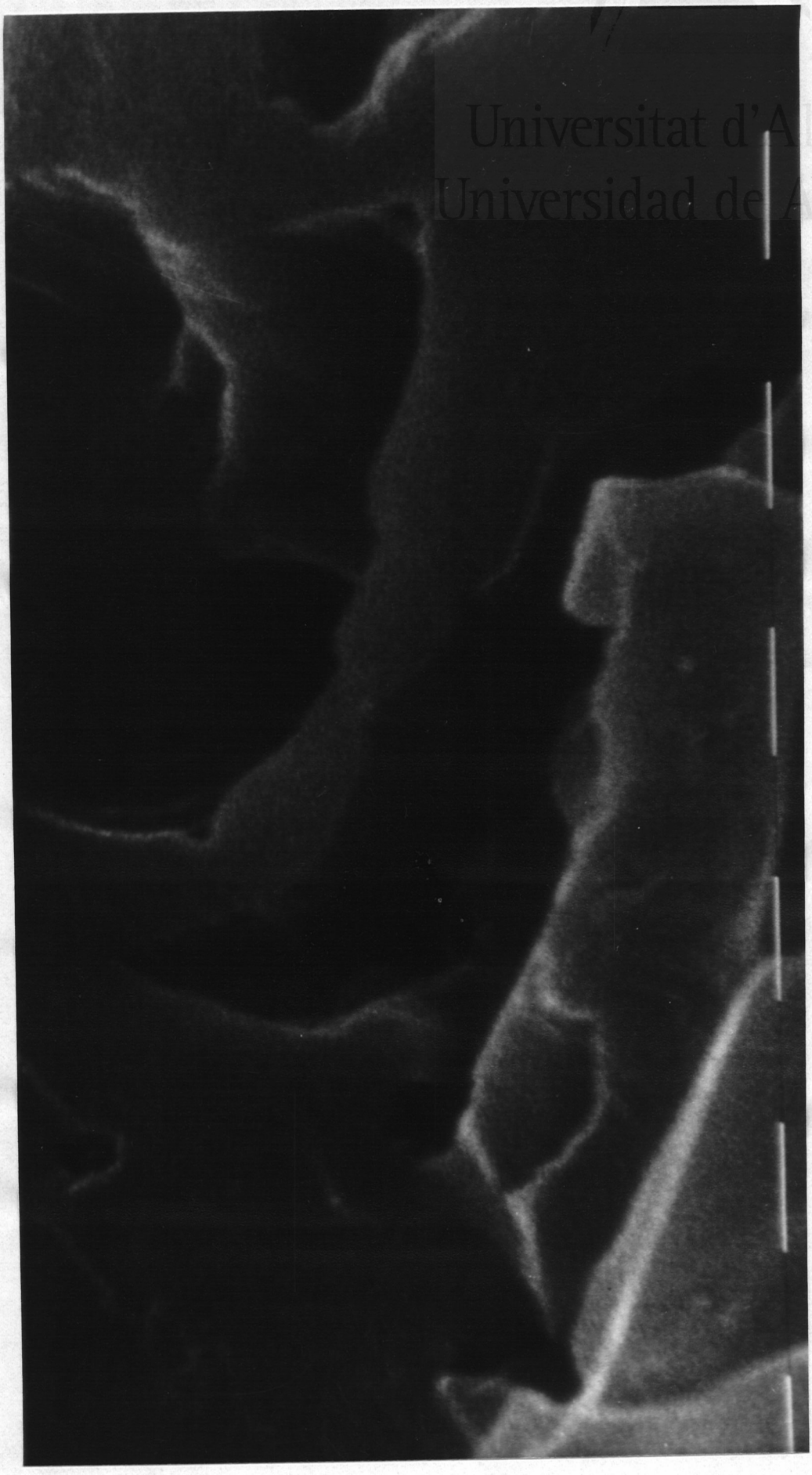


Figura 6.5.60. Microscopía electrónica de barrido. Ampliación fotográfica (x4.6) de un detalle de la micrografía 6.5.53.b. Muestra AT21

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Volver al índice/ Tornar a l'índex

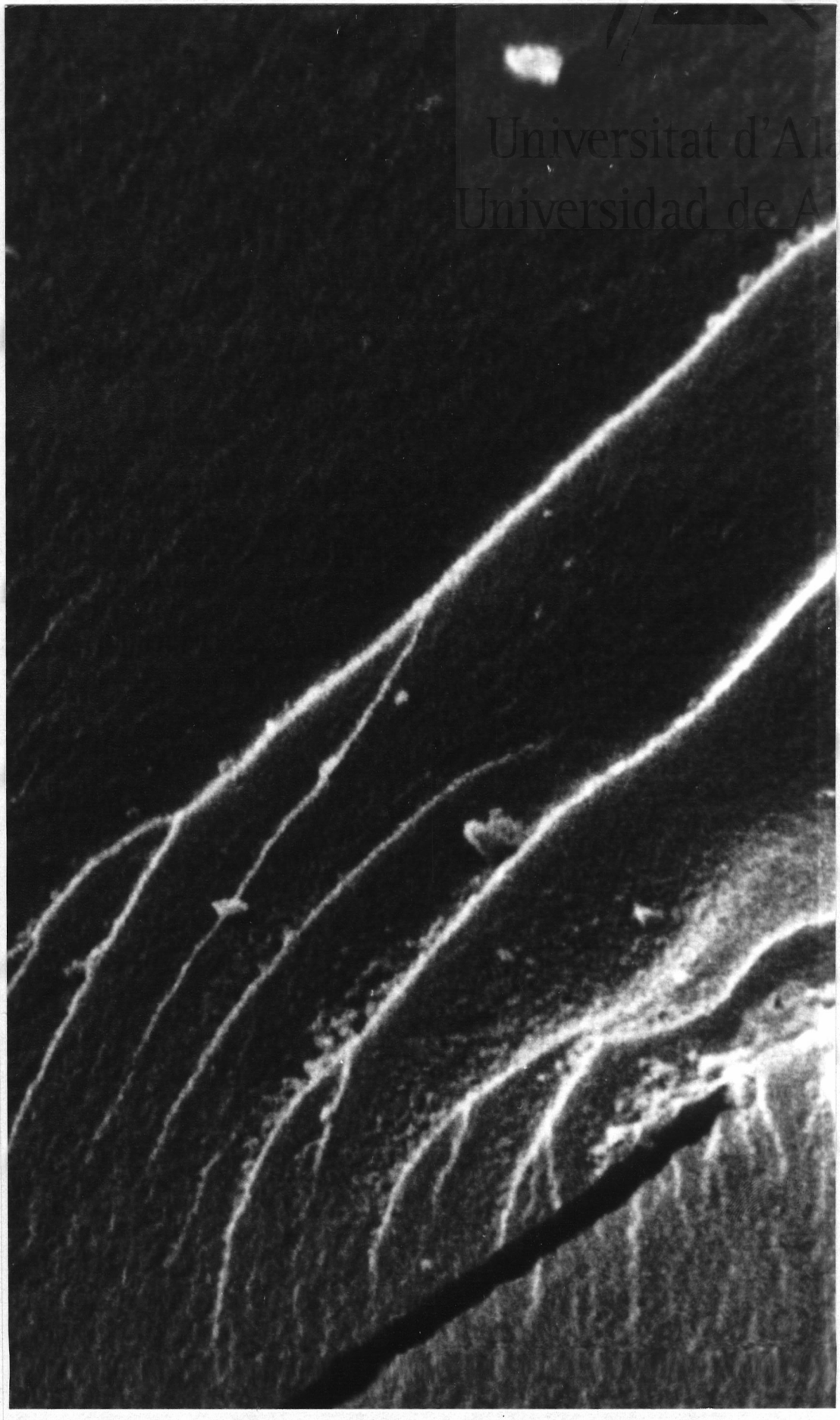


Figura 6.5.61. Microscopía electrónica de barrido. Ampliación fotográfica (x5.0) de un detalle de la micrografía 6.5.53.c. Muestra OP1

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

C O N C L U S I O N E S

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

7. CONCLUSIONES.

Como consecuencia del estudio realizado sobre la cáscara de almendra como materia prima para la obtención de carbón activado químicamente se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1) Se ha puesto a punto un sistema experimental donde llevar a cabo las reacciones de carbonización y activación de la cáscara de almendra, con una aceptable reproducibilidad de resultados.

2) Se han puesto a punto una serie de métodos comparativos de caracterización para los carbones activados producidos. Se ha determinado el rendimiento del proceso, contenido en cenizas y recuperación de activante. Se ha medido el número de yodo, fenol, azul de metileno y rodamina-B. Así mismo se ha determinado la superficie específica "nominal", así como en algunos casos representativos, la distribución de tamaños de poro deducida de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K, y porosimetría de mercurio. También se han obtenido micrografías de algunos carbones activados por microscopía electrónica de barrido.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

3) Se ha realizado un estudio de la influencia de las variables tamaño de partícula, tiempo y temperatura en la carbonización, con el fín de obtener una base de referencia con la que poder apreciar posteriormente el efecto del activante. En general se han obtenido unos poderes de adsorción muy bajos, indicando la ausencia de una porosidad interna desarrollada.

4) Se ha realizado una selección previa del activante entre los más frecuentemente utilizados en la activación química, cloruro de cinc, ácido fosfórico, carbonato potásico y carbonato sódico, siendo el $ZnCl_2$ y el K_2CO_3 los que mayores capacidades de adsorción desarrollaron. Las pésimas propiedades mecánicas de los carbones activados con carbonato potásico decidieron el empleo del cloruro de cinc como activante en el presente trabajo.

5) Se ha estudiado la influencia de la variable tamaño de partícula de la materia prima en la activación con cloruro de cinc. La capacidad de adsorción aumenta al disminuir el tamaño de partícula. A partir de tamaños de partícula menores de 0.50-0.84 mm. el efecto es considerablemente menor.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

6) Se ha estudiado el efecto de la relación de activante en el proceso de activación con cloruro de cinc. La capacidad de adsorción de los carbones obtenidos aumenta según lo hace la relación de activante, siendo el efecto mucho más notable entre R = 0-5-%. Se considera como más adecuada la relación de activante del 100%, donde se obtienen elevados poderes de adsorción y las mejores condiciones en cuanto a la recuperación del activante.

7) Se ha estudiado la influencia del tiempo en la activación con cloruro de cinc. En todos los casos estudiados se han obtenido aceptables niveles de adsorción, estimándose como más conveniente al proceso el tiempo de dos horas.

8) Se ha estudiado la influencia de la temperatura en el proceso de activación con cloruro de cinc. En general, la capacidad de adsorción aumenta con la temperatura y presenta un máximo de adsorción a 500ºC en todas las medidas realizadas. Este comportamiento se ha comprobado con un gran número de experimentos, utilizando distintos tamaños de partícula. Se puede indicar que la temperatura más favorable para la activación con cloruro de cinc es del orden de 500ºC.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

9) Se han comparado los resultados obtenidos con una serie de carbones activados comerciales y datos encontrados en la bibliografía. En todos los casos se han obtenido productos que se pueden considerar como carbones activados. Los obtenidos con una relación de activante superior al 50%, así como los preparados con la combinación de variables estimada como óptima, presentan una muy desarrollada capacidad de adsorción, con superficies específicas nominales comprendidas entre 1600-2100 m^2/g.

10) Los rendimientos del proceso (entre el 40-50% en la mayoría de los casos) son considerablemente más elevados que los encontrados en la bibliografía para el caso de la activación física (del orden del 20%).

11) Se ha observado por medio de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K y porosimetría de mercurio la evolución de la estructura porosa, poniéndose de manifiesto su dependencia con las variables del proceso. Entre ellas, la más significativa es la relación de activante, que afecta la distribución de tamaños de poro, tanto en el rango de los microporos como en el de los mesoporos. Mediante la microscopía electrónica

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Volver al índice/ Tornar a l'índex

de barrido se puede observar la diferencia de textura porosa entre productos activados en distintas condiciones.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

A P E N D I C E S

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

APENDICE 1.

Método MODEL LESS.

Este método utiliza para la obtención de la distribución de tamaños de poro el concepto de radio hidráulico r_H que se define como la relación del área transversal de un "tubo" a su perímetro, para un capilar de sección constante el radio hidráulico es el cociente entre el volumen y el área de sus paredes.

Antes de continuar con la descripción, breve, del modelo, hemos de definir algunos términos que se utilizan. Cuando se habla de un poro de radio r_p con un cierto espesor de adsorbato sobre sus paredes, t, a la diferencia entre r_p y t se le denomina en la literatura anglosajona por el término radio de "core", y utilizaremos este término, ya que su traducción resulta algo confusa en castellano, prefiriéndose la utilización de este término inglés.

Al vaciar progresivamente los poros, inicialmente llenos de adsorbato al reducir la presión relativa paso a paso, en cada etapa la magnitud de superficie de pared de "core" que queda libre se calcula por medio de la ecuación:

$$dA^k = -(\mu^\alpha - \mu^\beta)dn$$

donde μ^α es el potencial químico del condensado capilar y μ^β el correspondiente al líquido. Suponiendo que el gas se comporta como un gas perfecto e integrando esta expresión para

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

las sucesivas etapas se obtiene la distribución de propiedades de "core":

$$(A_i^k - A_{i-1}^k) = \int_{n_{i-1}}^{n_i} RTLn(p/p_o)dn_i$$

donde n_i es la cantidad adsorbida, A_i^k es el área total de paredes de "core" expuestas al final de cada etapa y A_{i-1}^k la correspondiente al principio de cada etapa. Estos valores obtenidos deben corregirse teniendo en cuenta la reducción del espesor de multicapa adsorbida en poros de tamaño superior al que se ésta considerando que lógicamente afecta al dn_i, así como la suposición de un modelo de geometría de poro para pasar de la distribución de propiedades de "core" a las de poro.

A continuación se presenta el listado de un programa de cálculo que realiza todas estas operaciones, y que tiene como entradas las cantidades adsorbidas, leidas de la isoterma, a intervalos de presión relativa de 0.02, y como salida un listado de las propiedades de "core" y de poro para placas paralelas y poros cilíndricos.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mediante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

LISTADO DEL PROGRAMA DEL METODO

MODEL LESS

```
010 PRINT "ANALISIS DE ESTRUCTURA POROSA"
020 PRINT
030 PRINT "METODO MODEL LESS
040 PRINT
050 PRINT "DATOS"
060 PRINT
070   DIM  V(100),T(100),R(100),B(100),S(100),H(100),A(100),F(100),G(100),U(100)
080 PRINT TAB7"X"TAB20"V ADS"TAB38"V ADS"
090 PRINT TAB18"ML(STP)/G"TAB36"ML(LIQ)/G"
100 PRINT
110 DISP "I MAX";
120 INPUT A
130 I = 1
140 X =1
150 DISP "V ADS(ML(STP)/G)";
160 INPUT V1
170 V(I)=V1x34.6/22414
180 FORMAT 4X,F5.2,F16.1,F19.5
190 WRITE (15,180)X,V1,V(I)
200 I=I+1
210 IF I=A+1 THEN 240
220 X=X-0.02
```

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982


```
230 GO TO 150
240 PRINT
250 PRINT
260 PRINT
270 PRINT"PROPIEDADES DE CORE"
280 PRINT
290 PRINT
300 PRINT "GRUPO"TAB10"PRESION"TAB21"RADIO"TAB37"VOLUMEN"TAB56"SUPERFICIE"
310 PRINT TAB10"(P/PS)"TAB21"HIDRA"TAB33"GRUPOTAB43"CUM"TAB54"GRUPO"TAB65"CUM"
320 PRINT
330 I=1
340 X=1
350 T(I)=2.59618+14.68211xX-50.29104xX!2+127.27178xX!3-128.30751xX!4+239.81882xX!5-1224.94776xX!6
360 T(I)=T(I)+2777.63365xX!7-2872.97004xX!8+1316.20642xX!9-175.129xX!10
370 I=I+1
380 IF I=A+1 THEN 410
390 X=X-0.02
400 GO TO 350
410 I=1
420 X=1
430 X1=X-0.02
440 V2=V(I)-V(I+1)
450 R=2/(0.479937x(-LGT(Xx(X-0.02))))
```

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mediante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

```
460 R(I)=R
470 IF I>1 THEN 600
480 V3=V2
490 V4=V3
500 B(I)=V3
510 S=V3x1000/R
520 S(I)=R
530 S1=S
540 FORMAT 2X,F3.0,F8.2,F5.2,F8.1,F13.5,F10.5,F10.2,F10.2
550 WRITE (15,540)I,X,X1,R,V3,V4,S,S1
560 I=I+1
570 IF I=A THEN 680
580 X=X-0.02
590 GO TO 430
600 T2=T(I)-T(I+1)
610 V3=V2-T2xS1x1E-04
620 B(I)=V3
630 V4=V4+V3
640 S=V3x1E+04/R
650 S(I)=S
660 S1=S1+S
670 GO TO 540
680 PRINT
690 PRINT
```


Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mediante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

```
700 PRINT "DISTRIBUCION DE PROPIEDADES DE CORE"
710 PRINT
720 PRINT
730 PRINT TAB5"RADIO MEDIO"TAB26"DR"TAB40"DS/DR"TAB62"10!3 DV/DR"
740 PRINT
750 I=1
760 R1=/R(I)+R(I+1))/2
770 R2=R(I)-R(I+1)
780 FORMAT F14.1,F16.1,F15.3,F24.2
790 WRITE (15,780)R1,R2,S(I+1)/R2,B(I+1)x10!3/R2
800 I=I+1
810 IF I=A-1 THEN 830
820 GO TO 760
830 PRINT
840 PRINT
850 PRINT "PROPIEDADES DE PORO"
860 PRINT
870 PRINT
890 PRINT TAB4"PLACAS PARALELAS"TAB39" POROS CILINDRICOS"
900 PRINT
910 PRINT
920 PRINT TAB13"VOLUMEN"TAB41"VOLUMEN"TAB58"SUPERFICIE"
930 PRINT " RADIO   GRUPO     CUM       RADIO   GRUPO     CUM       GRUPO     CUM"
940 PRINT
```


Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mediante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

```
950 I=1
960 V6=0
970 V8=0
980 S3=0
990 T3=(T(I)+T(I+1))/2
1000 R3=R(I)+T3
1010 V5=B(I)xR3/R(I)
1020 V6=V6+V5
1030 H(I)=R3
1040 A(I)=V5
1050 R4=R(I)+T3/2
1060 V7=B(I)x(R4/R(I))!2
1070 V8=V8+V7
1080 F(I)=R4
1090 G(I)=V7
1100 S2=S(I)xR4/R(I)
1110 S3=S2+S3
1120 U(I)=S2
1130 FORMAT F6.1,F9.5,F10.1,F9.5,F9.5,F9.2,F8.2
1140 WRITE (15,1130)R3,V5,V6,R4,V7,V8,S2,S3
1150 I=I+1
1160 IF I=A THEN 1180
1170 GO TO 990
1180 PRINT
```


Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

```
1190 PRINT
1200 PRINT "DISTRIBUCION DE PROPIEDADES DE PORO"
1210 PRINT
1220 PRINT
1230 PRINT TAB7"PLACAS PARALELAS"TAB44"POROS CILINDRICOS"
1240 PRINT
1250 PRINT / RADIO     DR    DS/DR   DV/DR         RADIO    DR    DS/DR   DV/DR"
1260 PRINT TAB1"MEDIO"TAB25"x10!3"TAB38"MEDIO"TAB63"x10!3"
1270 PRINT
1280 I=1
1290 R5= (H(I)+H(I+1))/2
1300 R6=H(I)-H(I+1)
1310 R7=(F(I)+F(I+1))/2
1320 R8=F(I)-F(I+1)
1330 FORMAT F6.1,F8.1,F8.3,F8.2,F13.1,F8.1,F9.3,F8.2
1340 WRITE (15,1330)R5,R6,S(I+1)/R6,A(I+1)x10!3/R6,R7,R8,U(I+1)/R8,G(I+1)x10!3/R
1350 I=I+1
1360 IF I=A-1 THEN 1380
1370 GO TO 1290
1380 END
```


Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mediante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

```
230 GO TO 150
240 PRINT
250 PRINT
260 PRINT
270 PRINT "PROPIEDADES DE CORE"
280 PRINT
290 PRINT
300     PRINT     "GRUPO"TAB10"PRESION"TAB21"RADIO"TAB37"VOLUMEN"/
```


Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mediante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

FACULTAD DE CIENCIAS
BIBLIOTECA
ALICANTE

APENDICE 2.

Porosimetría de mercurio.

Esta técnica consiste en la determinación de la cantidad de mercurio penetrado en un sólido previamente evacuado como función de la presión aplicada.

La ecuación básica no es más que un caso particular de la ecuación de Young- Laplace (Wing, 1982) que relaciona la diferencia de presión entre la fase líquido y su vapor en equilibrio, a ambos lados de la interfase con el radio de curvatura de la misma:

$$p^{\alpha}-p^{\beta} = \gamma C^{\alpha\beta}$$

donde $C^{\alpha\beta} = 1/r_1+1/r_2$, siendo la fase líquida y la fase gas y r_1 y r_2 los dos radios de curvatura de superficie interfacial. En el caso del mercurio la superficie interfacial es un segmento de esfera y por tanto ambos radios de curvatura son iguales, e iguales al radio del poro por el coseno del ángulo de contacto y $p^{Hg}- p^{g} = \Delta P$, resultando la ecuación:

$$r^{p} = - 2 \gamma \cos\theta/\Delta p$$

La distribución de tamaños de poro se obtiene derivando la curva obtenida con respecto al radio, es decir obteniendo la derivada del volumen acumulado con respecto al radio.

La superficie se obtiene igualando el trabajo ne-

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Volver al índice/ Tornar a l'índex

cesario para forzar un volumen de mercurio (dvp) en un poro del sólido con el requerido para formar un elemento diferencial de interfase (dA) mercurio-sólido:

$$\gamma \cos\Theta dA = -pdvp, \text{ o bién:}$$

$$A(Hg) = -(1/\gamma\cos\Theta)\int_0^{p_{max}} pdvp.$$

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante

B I B L I O G R A F I A

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

BIBLIOGRAFIA

ABRAM, J.C.(1973), "The Characteristics of Activated Carbon". The Water Research Association. Inglaterra.

AMICARELLI, V. y BALDASARRE, G. (1980), Thermochimica Acta, 36, 107.

ANDERSON, E.E., WESSMAN, G.L. y ZUMWALT, L.R.(1962), Nucl. Sci. eng., 12, 106

ANUARIOS DE ESTADISTICA AGRARIA. Ministerio de Agricultura. 1971-1981.

ARNELL, J.C. y BARSS, H. (1948), Can. J. Res., A 26, 236.

BAKER, T.W., HASKELL, D.R. y RESH, A. (1961), Sugar y Azucar, 56, No.5, 33, No.6, 54.

BALWANT, R.P., ARORA, V.M. y SING, D.D. (1979), Indian Journal of Technology, 17, 16-19.

BERENGUER, M.C. (1980), Tesis Doctoral, Univ. Granada.

BERVAL, J.D. (1924), Proc. Roy. Soc., Londres, A106, 749.

BISCHOFF, C.A. (1965), Nucl. Sci. Abtro., 19, 2873.

BISCOE, J. y WARREN, B.E., Can. J. Appl. Phys., 13, 363.

BLAKBURN, J. y KIPLING, J.J. (1955), J. Chem. Soc., 4103.

BOER, J.H. de (1940), Revs. Trav. Chim., 59, 826.

BOER, J.H. de (1956), Advances Catalysis, Vol. VII, Academic Press., N.Y.

BRATZLER, K. (1956), Chem. Ing. Techn., 28, 569.

BRIDCKA, R. (1965), Grundlagen der Physikalischen Chemie. 5th Edition, Deutscher Verlag der Wissenschaften. Berlín.

BRUIJN, H. de (1964), Trans. Inst. Chem. Engas., 42 (10) 365.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. y TELLER, E. (1938), J. Am. Chem. Soc., 60, 309.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

BRUNAUER, S., et al (1940), J. An. Soc., 62, 1273.

BRUNAUER, S. (1944), "The Adsorption of Gases and Vapours". Oxford Univ. Press., 150.

BRUNAUER, S., MIKHAIL, R.Sh. y BODOR, E.E.J. (1967), Colloid Interface Science, 24, 451.

CRAME, L.V. y GRIEVES, C.G. (1979), The AICHE 87th. National Meeting. Boston, Massachusetts.

CROFT, R.C. (1960), Quarterly Reviews, 14 (1), 1.

CULVER, R.V. y HEATH, N.S. (1955), Trans. Faraday Soc., 51,1569.

DACEY, J.R. y THOMAS, D.G. (1954), Trans. Faraday Soc. 50, 60.

DACEY, J.R. y FENDLEY, J.A. (1958), "The Structure and Properties of Porous Materials". Ed. D.H. Everett and F.S. Stone, Butterworths. Londres, 142.

DEITZ, V.R. (1944), Bibliography of Solids Adsorbents. N.R.S., Washington d.c.

DOLLIMORE, D. TURNER, A. y SPOONER, P. (1976), Surface Techn. 4, 121.

DUBININ, M.M. y ZAVERINA, E.D. (1949a), Zhur. Fiz. Khim. 23, 787.

DUBININ, M.M. y ZAVERINA, E.D. (1949b), Dokl. Akad. Nauk., SSSR, 68, 91.

DUBININ, M.M., ZAVERINA, E.D. y TIMOFEEV, D.P. (1949), Zhur. Fiz. Khim., 23, 1129.

DUBININ, M.M. (1955), Uspekhikhim., 24,3.

DUBININ, M.M., ZAVERINA, E.D., IVANOLA, L.S., KAVEROV, A.T. y KASOTCHKIN, V.I. (1961), Izv. Akad. Nauk., 17, 29.

DUBININ, M.M., BERING, B.P. y SERPINSKY, N.V. (1964), "Recent Progress in Surface Science". Vol. 2, Academic Press.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

DUBININ, M.M. (1969), J. Colloid Interface Science. 23, 487.

DURIE, R.A. y SCHAFER, H.N.S. (1979), 58, 472.

DUTTA, A.B. (1957), Pharmacy Training Chemister, Jalpigure, West Bengal, 51, 13363.

EMMET, P.H. (1948), Chem. Revs. 43, 69.

EVERETT, D.H. (1958), "The Structure and Properties of Porous Materials". Ed. P.H. Everett and F.S. Stone, Butterworths, Londres, 45.

EVERETT, D.H. (1972), Pure Appl. Chem., 31, 585.

FAIR, J.R., BOLLES, W.L. y NISBET, W.R. (1958), Chem. Engn. Progr., 54, 39.

FRANKLIN, R.A. (1950), Acta Cryst., 3, 107.

FRANKLIN, R.A. (1951), Proc. Roy. Soc., A209, 196.

FRIEDEL, R.A. y HOFER, L.J.E. (1970), J. Phys. Chem., 74, 15.

GILES y McEWAN (1957), Proc. 2nd. Internat. Congr. Surface Activity, 3, 457.

GRIEVES, C.G. y STERNSTROM, M.K. (1977), Amoco Oil Co.

GRIEVES, C.G., CRAME, L.W., VENARDOS, D.G. y YING, W.C. (1980), Journal Water Pollution Control,Marzo, 483.

GRIFFITHS, W.B. (1958), 62, 716.

GRUTSCH, J.F., KLOEKNER, D.C. y MOORE, J.S. (1980), The AICHE Meeting, Chicago, Illinois.

HARKER, H. (1960), 4th. Conf. on Carbon, New York & Oxford, 160.

HARRIS, J.P. (1928), Oil and Fat Ind., 5, 263.

HASHIMOTO, K. MIURA, K., YOSHIKAWA, F. y IMAT, I. (1979), I. and E. C. Proc. Design and Dev., 18, 72.

HASSLER, J.W. (1963), Activated Carbon, Chem. Publ. Co., N.Y.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

HAYWARD, D.C. y TRAPNELL, B.M.W. (1964), "Chemisorption". Butterworths, Londres.

HEBER, J.P. y SCRIBAN, R. (1973), Bios, 4, 547.

HOCKENBURY, M.R. y GRIEVES, C.G. (1979), The 7th Annual Conference of the Water and Wastewater Equipment Manufacturer's Association. Philadelphia, Pennsylvania.

HORMATS, S., LONG, E.K., MITCHELL, J.P. y MOTSINGER, A.V. (1951), Encyclopaedia of Chemical Technology, Intersc. Encycl., New York, 7, 141.

HUBERT, R. (1958), Die Trockembatterie, R. Oloenbourg, Munich.

INONE, K. (1956), Tokio Kogyo Diguko Gakuho, ser A., No. 1, 1.

IWUGO, K. (1980), Effluent + Water Treatment Journal, vol. 7, No. 7, 327.

JANAK, J. (1957), "Vapor Phase Chromatography". Ed. D.H. Dest and Butterwoths, p.235, Londres.

KAISER, K. (1957), Brauwelt, 97 1203.

KATO, K. (1980), Chem. Eng. of Japan, 13, No. 3.

KIPLING, J.J. (1956), Quart. Revs., 10, 1.

KIPLING, J.J. y WILSON, R.B. (1960), Trans Faraday Soc., 56, 562.

KIPLING, J.J. et al. (1964), Carbon, 1, 321.

KIPLING, J.J. (1965), "Adsoption From Solutions of Non-electrolites", Accademic Press., Londres.

KIRK OTHMER (1979), "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 5, John Wiley & Sons, New York.

KISELEV, A.V. (1957), Izd. Moskovskovo Univ., (Publ. House of Moscow Univ.) Moscow.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

KISELEV, A.V. y KHRAPOVA, E.V. (1958), Izd. Akad. Nauk, SSSR Otd. Khim. Nauk, 389.

KNOPPERT, P.L. yy ROOK, J.J. (1973), "Treatment of River Rhine Water with Activated Carbon", Water Research Association, Inglaterra.

KOHRT, U. (1961), Chem. Engn. Techn., 33, 135.

KUTANOV, I.P. y UDAROV, B.G. (1964), Vestsi Akad. Navuk. Balasuk, SSSR, Ser. Fiz. Tekhn. Navuk.(1), 44.

LAINE, N.R. (1963), J. Phys. Chem., 67, 2030.

LANGMUIR, I. (1918), J. Am. Chem. Soc., 40, 36.

LINARES-SOLANO, A., LOPEZ-GONZALEZ, J.D., MOLINA-SABIO, M. y RODRIGUEZ-REINOSO, F. (1980), J.Chem. Tech. Biotechnol., 30, 65.

LIPSCOMBE, F. (1862), British Patent, 2887.

LONG, F.J. y SKYES, K.W. (1950), J. Chim. Phys., 47, 361.

LOPEZ-GONZALEZ, J de D. y RODRIGUEZ-REINOSO, F. (1972), "Anales de la Real Sociedad Española de Física y Química", 68, 997.

LOPEZ-GONZALEZ, J. de D., BERENGUER, C. y RODRIGUEZ-REINOSO, F. (1976), 2nd. International Carbon Conference, Baden-Baden.

LOPEZ-GONZALEZ, J. de D., MARTINEZ-VILCHEZ, F. y RODRIGUEZ-REINOSO, F. (1980), Carbon, 18, 413.

LURGI (1980), "Carbones en Forma Polvo". Lurgi Apparate-Technik Ohibh. Dept. Chemotechnik, Frankfurt.

MARTIN, J.M., LINARES-SOLANO, A., LOPEZ-GONZALEZ, J. de D. y RODRIGUEZ-REINOSO, F. (1981), "Algunos Aspectos Teóricos sobre la Adsorción en Sólidos Microporosos", VI Reunión

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Ibérica de Adsorción, Toledo.

MARTIN, J.M. (1980), Ind. Engn. Chem. Prod. Res. Dev., 19, 435.

MARTINEZ-VILCHEZ, F.J. (1978), Tesis Doctoral, Univ. Granada.

MATTSON, J.S. (1969), J. Colloid Interface Sci., 31, No. 1, 116.

MEADE, G.P. (1963), J. Wiley, New York-London, 9th. Ed.

MELBOURNE, J.D. y WILLER, D.G. (1973), "The Treatment of River Trent Water Using Granular Activated Carbon Beds", The Water Research Association, Inglaterra.

MONCRIEF, R.W. (1946), The Chemical Sense, New York, 100.

NACCO, R. y AQUARONE, E. (1978), Carbon, 6, 31.

NIGHTINGALE, R.E. (1962), "Nuclear Graphite", Accademic Press, New York.

NOWAK, G. (1955), Brauwelt, 95, 760.

OSTREJKO, R. von (1900), British Patent 14.224.

OSTREJKO, R. von (1901), German Patent 136.792.

PATENTE ALEMANA (1958), 1 087579.

PHILLIP, C.K. y PARTIN, R.L. (1980), Proc. Design. & Dev., 19, No. 3, 446.

PIERCE, C., WILLEY, J.W. y SMITH, R.N. (1949), J. Phys. Colloid Chem., 53, 669.

PIERCE, C. y SMITH, R.N. (1960), J. Phys. Colloid Chem., 54, 354.

POLANYI, M. (1916), Verh. Dent. Phys. Ges., 18, 55.

POLVKO, V.N. (1963), Tekn. Inst. Phischevoi Pron., No. 27, 104.

RAILEY, H.L. (1947), Quart. Revs., 1, 59.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

RICE, R.G. (1980), Water and Sewage Works, 127, 4.

ROWE, R.N. (1964), Air Engn., 6 (7), 15.

SINGLETON, V.L. y DRAPER, D.E. (1962), Am. J. Enol. Viticult., 13, 114.

SMICEK, M. y CERNY, S. (1970), "Active Carbon", Elsevier Publ. Co. Amsterdam-London-New York.

SMITH, P. (1956), J.Polymer Sci., 21, 143.

SMITH, R.N. (1959), Quart. Revs., Londres, 13, 287.

SNELL, F.D. y HILTON, C.L. (1969), "Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis", vol. 3.

SPENCER, W.B. (1958), J. Phys. Chem., 62, 719.

SPICHAL, W. (1953), Wasserfach, 94, 680.

STERNSTROM, M.K. y GRIEVES, C.G. (1977), Amoco Oil Co.

STOECKLI, H.F. Y HUEBER, U. (1977), Agents and Actions, vol 7/3 Birkhäuser, Verlag, Bassel, Schweiz.

SWETZER, C.W. (1957), Columbian Carbon Co. Ger., 958, 045.

TSEZOS, M. (1980), J. Water Pollution Control Federation, 52, 399.

TURKEVICH, J. y LAROCHE, J. (1958), Physik. Chem. Nene. Folge, 15, 399.

URBANCOVA, L. (1960), Ropa a Uhile, 46.

VOGEL, A.I. (1960), "Química Analítica Cuantitativa", vol. 1, Kapelusz, Buenos Aires.

WALTER, J.W. (1974), "The Prediction of the Performance of Activated Carbon for Water Treatment", The Water Research Association, Inglaterra.

WEIS, D.E. (1962), Proc. 5th. Conf. Carbon, vol. 1, Pergamon Press, New York, 65.

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Carbon activado a partir de la cascara de almendra. Estudio del proceso de activacion mendiante cloruro de cinc.Antonio Marcilla Gomis.

Volver al índice/ Tornar a l'índex

WOLF, F. (1964), Veb. Fabenfabrik Wolfen. German (East) 27, 002, (C1.C.01.b).

YAMADA, D. (1959), Bull. Fac. Engn., Yokohama, Natl. Univ., 8.

YAMADA, D. (1960), Bull. Fac. Engn., Yokohama, Natl. Univ., 9, 3148.

YAMASAKI, K. (1956), Japan, 5516, 10.

ZARIFIYANZ, Y.A. y KISELEV, V.F. (1967), Carbon, 5 127.

ZSIGMONDY, R.Z. (1911), Anorg. Chem., 71, 356.

FACULTAD DE CIENCIAS BIBLIOTECA ALICANTE

Tesis doctoral de la Universidad de Alicante. Tesi doctoral de la Universitat d'Alacant.1982

Universitat d'Alacant
Universidad de Alicante