

DEPARTAMENTO DE FARMACIA Y TECNOLOGIA FARMACEUTICA.
DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA

PREPARACION Y CARACTERIZACION DE UN CARBON ACTIVO A
PARTIR DE MADERA DE OLIVO

M. T. Correa, F. Ruiz, D. Reinoso y A. Navarrete

RESUMEN

Se han preparado carbones activos por activación de madera de olivo con aire y posteriormente con CO_2 a 1073°K . Las muestras han sido caracterizadas por adsorción de N_2 a 77°K , CO_2 a 273°K , p-nitrofenol a 293°K y por porosimetría de mercurio. Durante la activación se produce un desarrollo de la micro, meso y macroporosidad de las muestras.

SUMMARY

Active carbón were prepared by activating olive wood under a flow of air and carbón dioxide at 1073°K . The final products have been characterized by adsorption of N_2 at 77°K , CO_2 at 273°K and 293°K , p-nitrophenol at 293°K , and by mercury porosimetry. A developmente of micro, meso and macroporosiy takes place over the activation.

INTRODUCCION

Un carbón activo se puede definir como un material de origen biológico que se prepara artificialmente mediante procesos específicos (1) con lo que se pretende dotarlos de una determinada estructura porosa.

Entre las numerosas aplicaciones del carbón activo son de destacar las que encuentra en la industria farmacéutica en la que se utiliza en forma de polvo o granulado (2) para eliminar el exceso de gases en el tracto gastro intestinal, como agente constipante capaz de retener el tránsito intestinal y detener las diarreas, como

antídoto ante ciertas intoxicaciones sobre todo producidas por el cloruro mercúrico, estriquina, morfina, etc.

El gran auge en los usos del carbón activo ha hecho que en todos los países industrializados se busquen nuevos materiales de partida y nuevos métodos de preparación que reduzcan el costo del carbón activo. Así, se han utilizado cáscara de almendra (3-5), hueso de aceituna (6,7) como materiales de partida.

Dado que la madera de olivo es un subproducto abundante en Andalucía (8) de poco coste y de escasa aplicación es por lo que lo hemos elegido para, a partir de él, preparar carbonos activos.

MATERIALES Y METODOS

La madera de olivo utilizada en este trabajo nos fue suministrada por la sociedad española de óxidos y pinturas S.A. (Jaén) en forma de troncos que posteriormente fueron troceados en forma de láminas de tamaño 0'5 x 5 x 10 cm.

Una vez pesadas, estas láminas fueron introducidas en un horno horizontal (7) por el que se hacía pasar una corriente de aire con flujo constante de 110 cm³/min. a la vez que se elevaba la temperatura del horno a la velocidad de 5° C/min. hasta alcanzar la temperatura de 300° C, a la que se realizó el tratamiento previo con aire durante dos horas. Transcurrido ese tiempo, se cambió la corriente de aire por otra de dióxido de carbono de las mismas características y se elevó la temperatura hasta 800° C, escogida para realizar la activación, durante cuatro horas. A continuación, se dejó enfriar el horno, manteniendo el flujo de CO₂, hasta la temperatura ambiente a la que se extrajo la muestra y se pesó para calcular el rendimiento del proceso de activación. Seguidamente, las muestras fueron pulverizadas y tamizadas seleccionándose dos tamaños de partículas, uno de diámetro inferior a 0'5 mm a la que denominaremos PA-4 y otro comprendido entre 0'5 y 0'8 mm al que denominaremos A-4.

Las dos muestras seleccionadas han sido caracterizadas mediante la adsorción de gases usando un aparato de adsorción de gases basado en el propuesto originalmente por McBain (9), porosimetría de mercurio realizada en un porosímetro Carlo Erba modelo 2000, densidad de helio determinada en un aparato volumétrico convencional (10), determinación de centros ácidos mediante la adsorción de n-butilamina y posterior análisis termogravimétrico (11) utilizando a tal fin un equipo Metleer TA-300 provisto de una termobalanza TG-50 y de un registro gráfico, finalmente se ha estudiado la adsorción de p-nitrofenol según el método descrito por López-González y colaboradores (12).

RESULTADOS Y DISCUSION

De los datos de análisis químico, recogidos en el siguiente esquema, se deduce que el carbón activo:

C~	H	N	S	Contenido en cenizas
89'37%	0'64%	0'25%	0%	3'48%

obtenido por nosotros presenta una composición semejante a los encontrados por otros autores para carbones preparados por otros métodos (13). Es de destacar la ausencia de azufre que suele ser un veneno de los catalizadores.

Para conocer las propiedades superficiales de los carbones activos se ha efectuado la adsorción de N_2 a $77^\circ K$, dióxido de carbono a 273 y $298^\circ K$ y de p-nitrofenol. Los datos obtenidos en la adsorción de N_2 y CO_2 se han transformado adecuadamente en volumen de gas adsorbido, a CNPT, por gramo de muestra (V) y en presiones relativas de equilibrio (P/P_0). La representación de $V=f(P/P_0)$ da lugar a las isotermas de adsorción representadas en las figuras 1 y 2.

Las isotermas de adsorción de N_2 a $77^\circ K$ sobre los dos carbones objeto de estudio se pueden incluir dentro del tipo 1 de la calificación BDDT (14) que según estos autores corresponden a sólidos cuya estructura es esencialmente microporosa. En las citadas isotermas se observa que, a iguales presiones relativas de equilibrio, el volumen de nitrógeno adsorbido es superior a la muestra PA-4 que para la A-4 lo que puede justificarse si tenemos en cuenta que el carbón PA-4 procede de la fracción de la madera que fue más atacado por el agente oxidante lo que le dio mayor porosidad y menor resistencia mecánica.

Las isotermas de adsorción de CO_2 sólo pueden ser definidas hasta presiones relativas muy bajas por lo que no pueden englobarse dentro de ningún tipo de la mencionada clasificación (14).

La representación de los datos de la adsorción de p-nitrofenol adecuadamente transformados (12) han dado lugar a las isotermas que aparecen en la figura 3. Estas

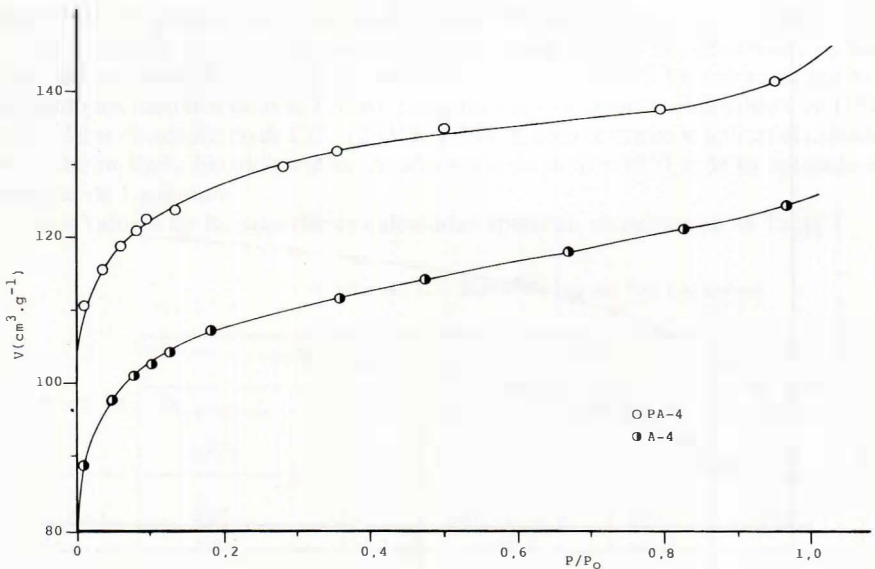


Figura 1.- Isotermas de adsorción de N_2 a $77^\circ K$.

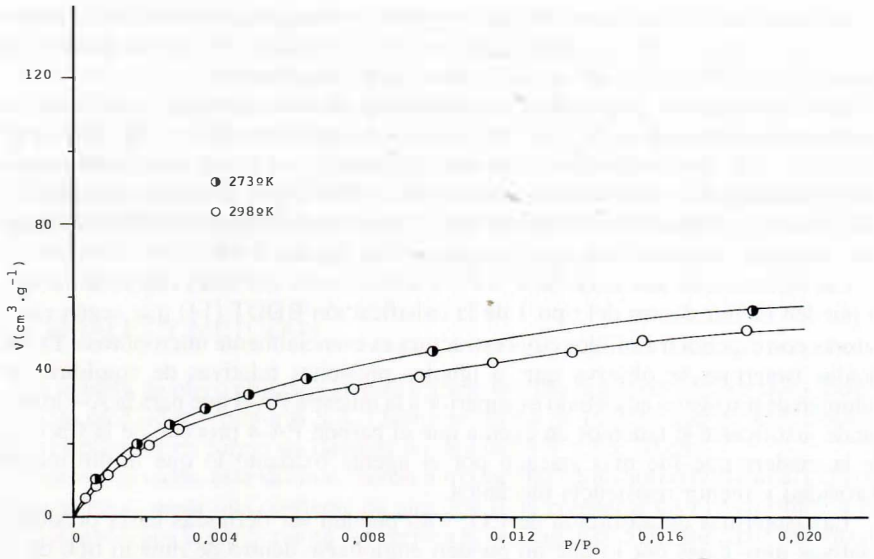


Figura 2.- Isotermas de adsorción de CO₂ para la muestra A-4.

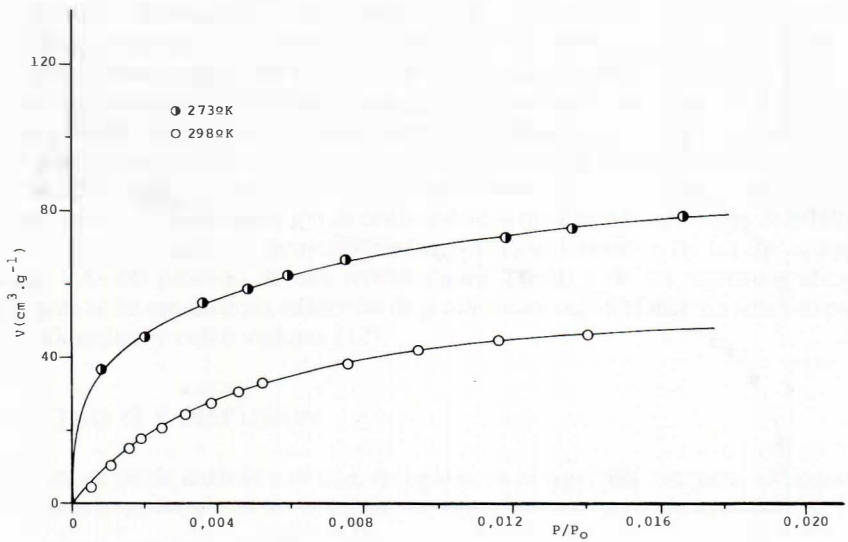


Figura 2.- Isotermas de adsorción de CO₂ para la muestra PA-4.

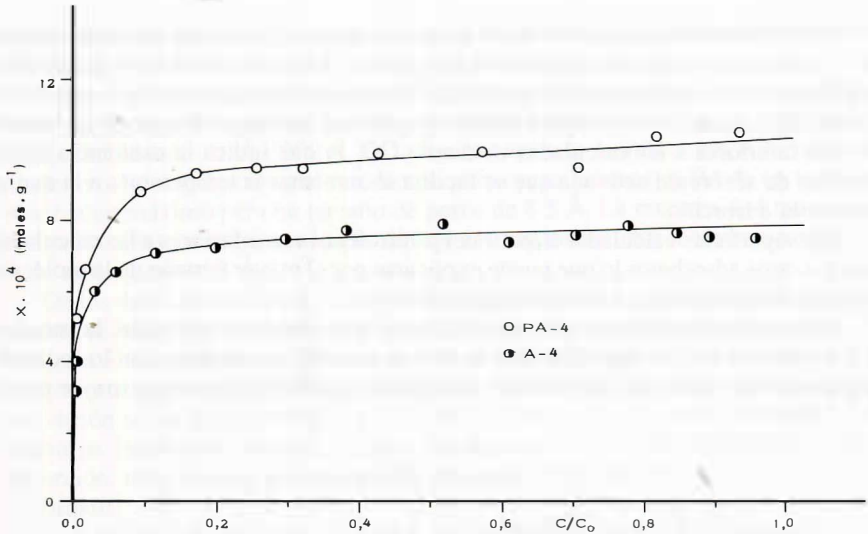


Figura 3.- Adsorción de p-nitrofenol a 293° K.

isotermas pertenecen al tipo H-2 de la clasificación de Giles (15) lo que hace pensar de acuerdo con el mencionado autor que las moléculas de p-nitrofenol se encuentran adsorbidas en la superficie del adsorbente con el anillo aromático paralelo a la superficie del adsorbente y unido a la misma mediante interacciones físicas.

La superficie de los carbones accesibles a cada uno de los adsorbatos se han calculado a partir de los datos de adsorción de N_2 a 77° K a los cuales se les han aplicado los métodos de B.E.T. (16), Langmuir (17) y Dubinin-Radushkevich (18). A los datos de adsorción de CO_2 a 273° K y 298° K sólo se le puede aplicar el método de Dubinin-Radushkevich y a los de adsorción de p-nitrofenol se le ha aplicado el método de Langmuir.

Los valores de las superficies calculadas aparecen recogidos en la Tabla 1.

TABLA 1.- Superficies de los carbones

Muestra	N_2 a 77° K			CO_2		p-nitrofenol
	$S_{Langmuir}$ m ² /g	$S_{B.E.T.}$ m ² /g	$S_{D.R.}$ m ² /g	$S_{D.R.}$ 273° K m ² /g	$S_{D.R.}$ 298° K D.R.(m ² /g)	$S_{Langmuir}$ m ² /g
A-4	507	406	487	513	670	249
PA-4	581	469	552	575	855	332

En la citada tabla se pueden observar que los valores de las superficies accesibles al N_2 calculadas según los métodos de Langmuir y Dubinin son del mismo orden y superiores a los calculados mediante B.E.T., lo cual es lógico ya que este autor desarrolló su modelo teórico para sólidos no porosos. Las superficies calculadas con N_2 son inferiores a las calculadas mediante CO_2 lo que indica la existencia de un proceso de adsorción activada que se facilita al aumentar la temperatura a la que se realice la adsorción.

Las superficies calculadas a partir del p-nitrofenol son inferiores a las calculadas con los otros adsorbatos lo que puede explicarse por el mayor tamaño de la molécula de p-nitrofenol frente a las de nitrógeno o CO_2 .

Independientemente del método seguido y del adsorbato utilizado, la muestra PA-4 presenta mayor superficie que la A-4 lo que está de acuerdo con lo indicado anteriormente acerca de qué fracción de madera que recibe un ataque mayor por el

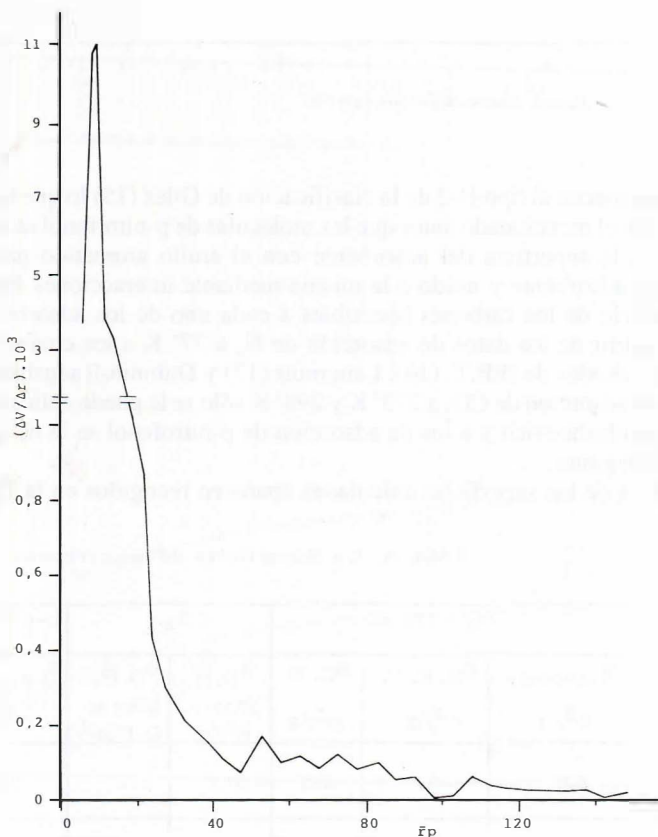


Figura 4.- Distribución del tamaño de poros para la muestra PA-4.
(Método de Cranston e Inkley).

agente oxidante presentará mayor desarrollo de la porosidad pero menor resistencia mecánica.

A partir de los datos de adsorción de N_2 , aplicando el método de Cranston e Inkley (19), se ha determinado el volumen y distribución de los poros de diámetro comprendido entre 10 \AA y 300 \AA . En la figura 4 aparece representado, como ejemplo ilustrativo, la distribución del tamaño de poros para la muestra PA-4; en la que se observa un máximo para un tamaño de poros de $8'5 \text{ \AA}$. La muestra A-4 muestra un comportamiento semejante aunque en este caso aparezcan dos máximos, uno de $6'5 \text{ \AA}$ de radio y otro a 9 \AA .

De los datos obtenidos en la porosimetría de mercurio, adecuadamente transformados, se ha calculado la distribución de los poros de diámetro superior a 75 \AA . En la figura 5 se muestra la gráfica de la muestra PA-4, siendo el comportamiento de la otra muestra similar. En la citada figura se observa que durante el proceso de activación se ha producido un buen desarrollo de la meso y macroporosidad. Este hecho es interesante ya que, si bien los microporos son los responsables de la adsorción, necesitan de los mesoporos para que sirvan de canal a las moléculas de adsorbato.

El volumen total de poros abiertos se ha calculado a partir de las densidades frente a helio y a mercurio que presenta cada muestra (20). Los valores calculados son $0'804 \text{ cm}^3/\text{g}$ y de $0'772 \text{ cm}^3/\text{g}$ para muestras PA-4 y A-4 respectivamente que son del mismo orden que los encontrados por los autores (13).

Los valores de los centros ácidos calculados según el método indicado anteriormente (11) son $7,52 \cdot 10^{20}$ centros ácidos por gramo para la muestra PA-4 y de $6,9 \cdot 10^{20}$ centros ácidos por gramo para la A-4.

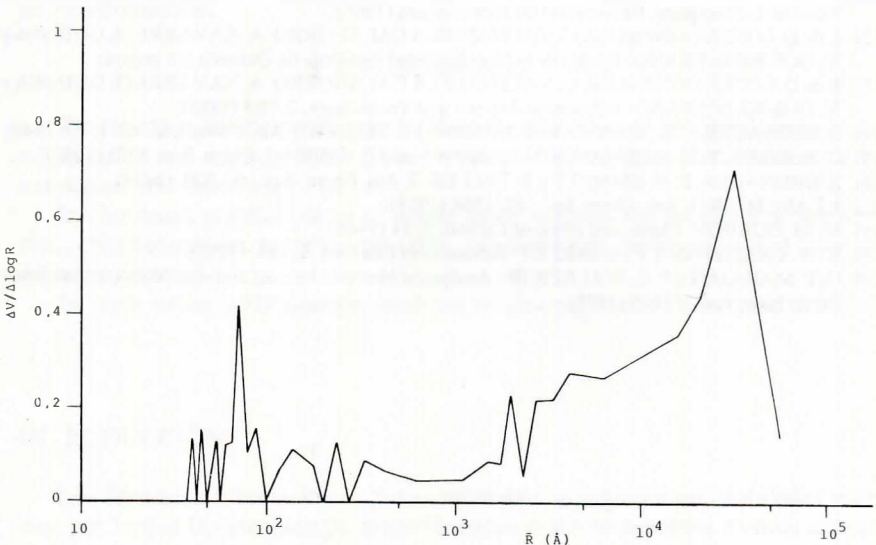


Figura 5.- Distribución del tamaño de poros para la muestra PA-4.
(Porosimetría de mercurio).

A la vista de todo lo expuesto, podemos concluir que la madera de olivo puede ser usada como materia prima para la obtención de carbón activo ya que los carbones activos preparados tienen bien desarrollada la meso y microporosidad reuniendo por lo tanto buenas características para ser aplicados como adsorbentes para gases o de solutos en disolución.

BIBLIOGRAFIA

- (1) M. SMISEK y S. CERNY: "Active carbon manufacture, properties and applications". Elsevir, Nueva York (1970).
- (2) M. LITTER: "Farmacología"; Ateneo 7ª ed. Buenos Aires, 909-911 (1986).
- (3) C. BERENGUER MERELO: "Preparación y caracterización de carbones activos procedentes de cáscaras de almendra. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1980).
- (4) M. MOLINA SABIO: "Comparación de distintos métodos de preparación de carbones activos a partir de subproductos agrícolas". Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1981).
- (5) J. M. MARTIN MARTINEZ: "Caracterización de la textura porosa de carbones activos mediante el uso de adsorbatos de distinto tamaño molecular". Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1981).
- (6) F. RODRIGUEZ REINOSO: "Preparación de carbones activos a partir de hueso de aceituna". Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1967).
- (7) F. J. MARTINEZ VILCHEZ: "Procesos de carbonización y activación de hueso y orujo de aceituna y sus efectos en la textura y capacidad adsorbente de los carbones activos resultantes. Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1978).
- (8) L. CIVANTOS y M. OLID: *Agricultura* 605, 978 (1982).
- (9) J. W. MCBAIN y A. M. BAKER: *J. Am. Chem. Soc.*, 48, 690 (1962).
- (10) A. J. LOPEZ PEINADO: Tesis Doctoral. Universidad de Granada (1984).
- (11) M. I. SANCHEZ SANCHEZ: "Estudio físico-químico de la superficie de tres sólidos adsorbentes". Tesis de Licenciatura. Universidad de Extremadura (1985).
- (12) J. de D. LOPEZ-GONZALEZ, C. VALENZUELA CALAHORRO, A. NAVARRETE GUIJOSA y V. GOMEZ SERRANO: *Anales de la Real Sociedad Española de Química* (en prensa).
- (13) J. de D. LOPEZ-GONZALEZ, C. VALENZUELA CALAHORRO, A. NAVARRETE GUIJOSA y V. GOMEZ SERRANO: *Adsorption Science and Technology*, 2, 263 (1985).
- (14) S. BRUNAUER, L. S. DEMING, W. E. DEMING y E. TELLER: *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723 (1940).
- (15) C. H. GILES, T. H. MCEWAN, S. N. NAKHWA and D. SMITH: *J. Chem. Soc.* 3973 (1960).
- (16) S. BRUNAUER, P. H. EMMETT y R. TELLER: *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, (1938).
- (17) I. LANGMUIR: *J. Am. Chem. Soc.*, 40, 1368 (1918).
- (18) M. M. DUBININ: *Chem. and Phys. of Carbon*, 2, 51 (1966).
- (19) R. W. CRANSTON y F. A. INKLEY: *Advances in catalysis*, 9, 143, (1957).
- (20) O. P. MAHAJAN y P. L. WALKER JR: *Analytical Methods for coal and coal products*. Academic Press, New York. 1, 125 (1978).