

Producción de carbón activado mediante métodos físicos a partir de carbón de El Cerrejón y su aplicación en el tratamiento de aguas residuales provenientes de tintorerías

José Rincón^{1,*}, Sonia Rincón², Pedro Guevara¹, Daniel Ballén¹, Juan Camilo Morales¹, Néstor Monroy³

¹ Grupo del Centro de Desarrollo Industrial, TECSOL, Industrias TECSOL LTDA., Bogotá, Colombia

² Grupo de Investigación en Biomasa y Optimización Térmica de Procesos, BIOT, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

³ Cerrejón, Bogotá, Colombia

Resumen

Se hizo la activación física de carbones provenientes de El Cerrejón con el fin de evaluar distintas condiciones de activación para obtener carbones activados con distintas propiedades de interés. Estos se caracterizaron utilizando los índices de yodo y de azul de metileno (ASTM D 4607, NTC 4467). Se encontró que el carbón activado obtenido por activación física presentaba una capacidad de adsorción de colorantes de hasta un 70% y, por ende, podía aplicarse en el tratamiento de aguas industriales contaminadas con colorantes utilizados en la industria textil.

Palabras clave: carbón activado, activación física, remediación, colorantes industriales.

Activated carbon production by physical methods using El Cerrejón coal and its application to waste water treatment from textile industries

Abstract

Physical activation of El Cerrejón coal was performed to evaluate different activation conditions and obtain active carbons with different properties. These activated carbons were characterized using the iodine and methylene blue indexes (ASTM D 4607, NTC 4467). We found that the activated carbon obtained by physical activation was able to remove up to 70% of dyes and that it had a good potential to be used in the treatment of industrial waters contaminated with dyes from the textile industry.

Key words: Coal, activated coal, physical activation, remediation, industrial dyes.

Introducción

El término de carbón activado se utiliza ampliamente para describir distintos tipos de materiales carbonáceos que poseen una gran área superficial y porosidad, así como grupos funcionales específicos (Urbe, *et al.*, 2008). Estas propiedades dependen de las características del material de partida y de las condiciones de activación a las que sea sometido, con lo cual se puede variar el tamaño del poro y el área superficial para que responda a necesidades tecnológicas específicas (Zapata, *et al.*, 2005; Polanía, *et al.*, 1989; López & Ayuso, 2001).

La producción de carbón activado se hace mediante la activación física o química; el objetivo de este proceso es transformar el material carbonáceo en un material altamente adsorbente como resultado del incremento de la porosidad interna y del desarrollo de grupos funcionales específicos (López & Ayuso, 2001). La estructura del carbón se ataca químicamente con un agente activante que reacciona con

carbóns activos y genera reacciones de gasificación. Estas reacciones se llevan a cabo a temperaturas comprendidas entre los 700 y los 1.000 °C dependiendo de si se trata de una activación química o física (López & Ayuso, 2001; Rincón, *et al.*, 1993).

En la activación física el agente activante más común es el vapor de agua, mientras que en la activación química se utilizan distintos agentes oxidantes y deshidratantes tales como el ácido sulfúrico, el ácido fosfórico y el hidróxido de potasio, entre otros.

Colombia es el país con mayor producción de carbón mineral en América Latina; tiene carbón térmico en el norte, cerca del mar Caribe, y carbón coquizable en la región

*Correspondencia:

José Rincón, joserinconmartinez@gmail.com

Recibido: 15 de octubre de 2014

Aceptado: 13 de mayo de 15

central (**Ministerio de Minas y Energía de Colombia**, 2005). Normalmente, el carbón coquizable bajo en cenizas se emplea en la producción de carbón activado (**López & Ayuso**, 2001; **Zapata, et al.**, 2005). Sin embargo, el contenido intrínseco de cenizas de este tipo de carbón en Colombia es mayor al 5 % (**Ministerio de Minas y Energía de Colombia**, 2005), lo cual es alto para la producción de carbón activado.

El carbón de El Cerrejón es un carbón térmico de estructura abierta y algunos de sus carbones poseen un contenido de cenizas inferior al 4 %, lo que lo convierte en un buen material para utilizarlo en la producción de carbón activado mesoporoso mediante la activación física, con rendimientos económicamente aceptables. El carbón activado mesoporoso es adecuado para el tratamiento de aguas residuales industriales y municipales (**Red Iberoamericana de Potabilización y Depuración del Agua, CYTED**, 2002).

La adsorción física es una de las metodologías más prometedoras en el tratamiento de aguas residuales (**Attouti, et al.**, 2013). Debido a su gran área superficial, su capacidad de adsorción y su relativa facilidad de regeneración, en la actualidad el carbón activado se considera como un adsorbente universal para la eliminación de contaminantes tales como tintes y metales pesados. Por este motivo, materiales como el carbón activado se emplean en la remoción de agentes contaminantes presentes en el agua mediante su uso en filtros (**Attouti, et al.**, 2013). Existen otros métodos de tratamiento de este tipo de residuos, como la coagulación, la floculación, la ozonización, la filtración con membrana, el intercambio iónico y el tratamiento biológico, pero son muy costosos (**Palanivel, et al.**, 2012). En el presente trabajo se evaluó la capacidad de remoción de colorantes industriales de carbones activados producidos a partir de un material económico como el carbón de El Cerrejón.

Materiales y métodos

Materiales

Se empleó carbón lavado de El Cerrejón cuyo análisis próximo reveló las siguientes características: porcentaje de cenizas: 2,98; porcentaje de humedad: 14,72 y poder calorífico: 11.824 BTU/lb; el análisis último dio un porcentaje de carbono de 66,39, un porcentaje de hidrógeno de 4,56, un porcentaje de azufre de 0,57, uno de nitrógeno de 1,39, uno de cloro de 0,05 y uno de oxígeno de 9,39.

Las muestras de carbón suministradas por El Cerrejón se molieron y pulverizaron en un molino de pines. Todo el material pulverizado se pasó por una malla 60 y la fracción que se encontró entre la malla 60 y la 100 (41 %), se utilizó para la obtención de carbón activado mediante métodos físicos. El resto del material pulverizado, es decir la fracción menor a una malla 100 (59 %), no se utilizó.

Equipos

A continuación se describen los equipos empleados en el proceso de carbonización y activación.

Horno de carbonización. Se utilizó un horno vertical consistente en una resistencia de tipo mufla, con potencia de 4,8 kW, instalada en el interior de un horno cilíndrico de 10 cm de cavidad central y 25 cm de profundidad, en la cual se colocó la retorta con el material para carbonizar. La retorta se construyó en acero inoxidable 304 y sus dimensiones principales fueron de 20 cm de largo y 10 cm de diámetro, con una capacidad de proceso de 100 gramos de carbón. La carcasa externa consistió en una lámina HR galvanizada de calibre 12. El horno contaba con un sistema automático de control de temperatura que permitió programar la rampa de calentamiento. La temperatura de operación alcanzó los 850 °C.

Horno de activación física. Se construyó un horno rotatorio horizontal consistente en una resistencia de tipo mufla de 4,8 kW y 35 cm de largo y 10 cm de diámetro interno. La resistencia se aisló mediante una capa de cemento refractario de 10 cm de espesor, y en el interior se colocó la retorta, también elaborada en acero inoxidable.

Generador de vapor. Este equipo consta de un generador de vapor y un recalentador. El generador de vapor es un depósito de 20 litros en acero inoxidable, aislado con fibra de vidrio y equipado con un sistema de calentamiento mediante una resistencia sumergida de 1 kW, un visor de nivel, un sistema de control de calentamiento, una válvula de seguridad y una de control de flujo. El vapor generado pasa directamente al recalentador, en el cual se puede elevar la temperatura hasta 900 °C según el programa experimental, para así alimentar el horno de activación.

Metodología

Los procedimientos empleados para la obtención de carbón activado y su caracterización se describen a continuación.

Producción de carbón activado

Carbonización de las muestras de El Cerrejón: la carbonización se llevó a cabo en el horno descrito anteriormente. La retorta se llenó con 150 g de la muestra y se calentó a razón de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura de carbonización, en la cual se mantuvo durante un tiempo de residencia de dos horas; al cabo de este tiempo se apagó el horno y se dejó que la temperatura descendiera a temperatura ambiente.

Activación física: se tomaron muestras de 10,0 g del producto carbonizado, se las introdujo en el horno rotatorio y se las sometió a un precalentamiento en atmósfera de nitrógeno a razón de 10 °C/min hasta alcanzar la temperatura de activación (700-900 °C). Posteriormente, se cambió el gas nitrógeno por el gas de activación y el vapor de agua, y se dejó un tiempo de residencia que fluctuó entre una y

tres horas según el programa de activación. Pasado este tiempo, se cortó el flujo del vapor de agua y se permitió el paso del nitrógeno. Se apagó el horno y se dejó que la muestra alcanzara la temperatura ambiente. Estos ensayos se reprodujeron exitosamente en una planta piloto con una capacidad de producción de 200 kg/día (Rincón, *et al.*, 2014).

Tratamiento de aguas de tintorería con carbón activado físicamente

Las muestras de aguas residuales fueron suministradas por una tintorería de la zona industrial de Bogotá. Para evaluar la capacidad de remoción de los colorantes utilizados se llevaron a cabo los siguientes procedimientos.

Curvas de calibración: se construyeron las curvas de calibración (adsorción *Vs.* concentración colorante) en un rango de concentraciones de 1 a 100 ppm de cada uno de los colorantes evaluados.

Efecto del tiempo de contacto: para determinar el efecto del tiempo de contacto se colocaron 25 ml de una solución de 100 ppm de distintos colorantes utilizados en la industria (rojo directo, amarillo directo y azul brillante, y el azul de metileno como patrón). Estas soluciones se pusieron en contacto con 25 mg de carbón activado y se mantuvieron en agitación constante. Transcurridos diferentes tiempos de residencia, las muestras se filtraron e inmediatamente se leyó su adsorción y se determinó la cantidad de colorante removido.

Isotermas de adsorción: para realizar las isotermas de adsorción variando la relación de carbón y contaminante, se tomaron 25 ml de la solución de cada uno de los colorantes con una concentración de 100 ppm y se los puso en contacto con diferentes cantidades de carbón activado. Transcurrido el tiempo óptimo de contacto para cada uno de los colorantes (60 minutos), la muestra se filtró e inmediatamente se determinó la concentración remanente de colorante mediante su adsorción.

Resultados y discusión

Activación física

Los resultados de la activación se muestran en la tabla 1. En las condiciones experimentales de los ensayos llevados a cabo, los mayores índices de azul de metileno se obtuvieron con un mayor tiempo de residencia (tres horas). Este comportamiento también se vio afectado por la temperatura de activación, pues a mayor temperatura mayor índice de azul de metileno, lo que demostró que hubo incremento en el tamaño de poro debido a que la temperatura afecta directamente la cinética de reacción.

En la tabla 1 se presentan los índices de yodo y azul de metileno en distintas condiciones (tiempo de residencia y temperatura de activación). El índice de azul de metileno se registra en mg adsorbidos por gramo de carbón activado.

Tabla 1. Índices de yodo y azul de metileno para distintas muestras de carbón activado

Muestra	Número de yodo	Índice de azul de metileno
1 ^a CA700 ^b	38	0,0
2CA700	270	0,0
3CA700	188	0,0
1CA750	377	0,0
2CA750	542	1,0
3CA750	1034	6,0
1CA800	427	0,0
2CA800	583	0,5
3CA800	837	1,0
1CA850	431	0,0
2CA850	882	2,5
3CA850	849	1,0
1CA900	714	1,0
2CA900	762	1,0
3CA900	858	10,0

^a Tiempo de activación en horas

^b Temperatura de activación en °C

La preselección del carbón activado para su utilización como adsorbente de colorantes provenientes de aguas residuales industriales, se hace teniendo en cuenta dos parámetros: el índice de yodo y el índice de azul de metileno.

El índice de yodo es una medida indirecta de la microporosidad, en tanto que el índice de azul de metileno revela tamaños mayores de poro desarrollados durante la activación. Al comparar las diferentes estructuras químicas de los colorantes industriales con la molécula de azul de metileno (Figura 1), se dedujo que el volumen molecular del azul de metileno era menor que el de los colorantes industriales; las muestras de carbón activado seleccionadas para las pruebas de remoción de colorantes industriales en solución fueron aquellas con mayores valores en el índice de azul de metileno, razón por la cual se escogió el carbón 3CA900.

Curvas de calibración

En la tabla 2 se presentan las ecuaciones y los coeficientes de correlación obtenidos para los diferentes colorantes, los cuales muestran linealidad y cumplen con la ley de Lambert-Beer en el rango de concentraciones evaluado.

Efecto del tiempo de contacto

La figura 2 muestra la gráfica de isotermas del tiempo de contacto para las distintas soluciones. Se observó que el azul de metileno se removió de la solución en un 97 % durante los primeros cinco minutos; también se observó que al cabo de

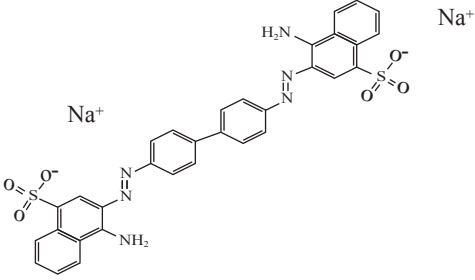
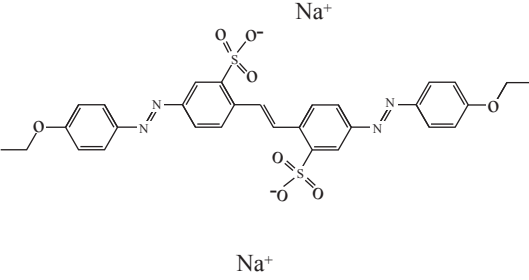
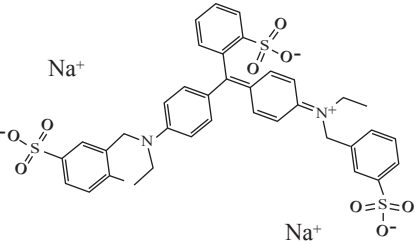
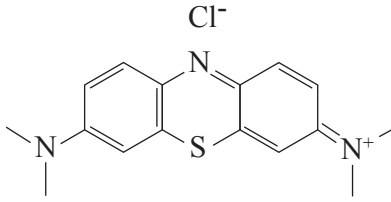
Directo rojo 28	Directo amarillo 12
	
Fórmula molecular: $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ Peso molecular: 696,66 g/mol	Fórmula molecular: $C_{30}H_{26}N_4Na_2O_8S_2$ Peso molecular: 680,66 g/mol
Azul brillante FCP	Azul de metileno
	
Fórmula molecular: $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$ Peso molecular: 792,85 g/mol	Fórmula molecular: $C_{16}H_{18}ClN_3S$ Peso molecular: 319,85 g/mol

Figura 1. Características de los tamaños moleculares de los colorantes industriales y el azul de metileno

Tabla 2. Curvas de calibración para los distintos colorantes (coeficientes de correlación y ecuaciones)

Colorante	Ecuación de la curva de calibración (Abs/ppm)	R ²
Directo rojo	$Y=0,0111x$	0,9998
Directo amarillo	$Y=0,0114x$	0,9999
Azul brillante	$Y=0,0118x$	0,9993
Azul de metileno	$Y=0,0126x$	0,9971

20 minutos los colorantes industriales se removieron hasta en un 70 %. Estos resultados tienen implicaciones importantes para la remediación ambiental, ya que los colorantes industriales son contaminantes recalcitrantes y la mayoría de las aguas provenientes del sector textil en Colombia no se somete a ningún tipo de tratamiento antes de verterse a los ríos.

Transcurridos 60 minutos del ensayo, el porcentaje de remoción de azul brillante FCP fue cercano al 90 % (Figura 2), mientras que en trabajos similares (Palanivel, *et al.*, 2012; Attouti, *et al.*, 2013), se han obtenido tiempos de contacto mayores utilizando colorantes con menor peso molecular.

Se ha reportado, en particular, la capacidad de remoción de colorantes industriales mediante carbón activado obtenido a partir de biomasa (Palanivel, *et al.*, 2012) y utilizando el colorante azul brillante de Remazol R (RBBR), un colorante industrial de estructura similar al FCP que posee un peso molecular inferior, con un porcentaje de remoción del 62 % después de 60 minutos de tratamiento; solo después de 200 minutos se alcanzó el 90 % de remoción.

Isotermas de adsorción

La figura 2 muestra que la capacidad de remoción de los colorantes industriales fue menor con respecto al azul de metileno, el cual posee un menor tamaño molecular y mayor afinidad por el agente adsorbente (carbón activado).

También se observó que con un tiempo de adsorción de 60 minutos y empleando 2 gramos de carbón en 200 ml fue posible eliminar por completo los colorantes amarillo y rojo directo, mientras que para el azul brillante se necesitaron 3 gramos de carbón activado en 200 ml y 100 ppm para su completa eliminación. Por ello, para el tratamiento de aguas industriales podrían utilizarse filtros en cascada, con los cuales se obtiene un mayor

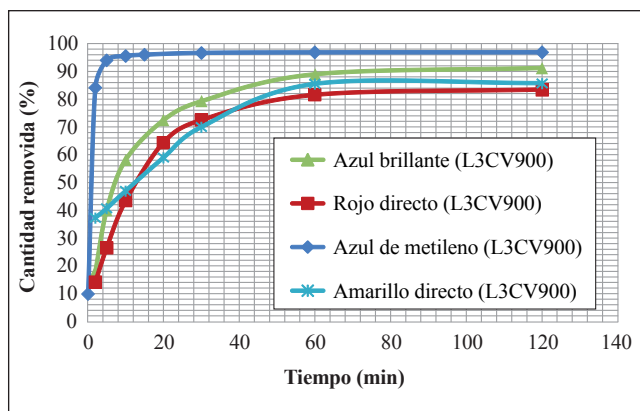


Figura 2. Resultados obtenidos para las isotermas de tiempo de contacto

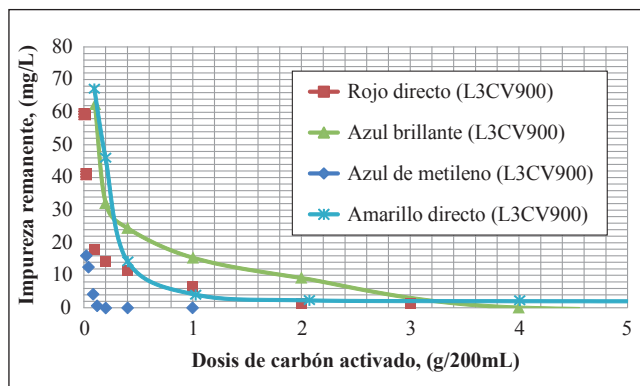


Figura 3. Isotermas de adsorción obtenidas con un tiempo de remoción de 60 minutos

porcentaje de remoción en un menor tiempo. En el trabajo de Palanivel, *et al.* (2012) se reportaron cantidades de carbón activado del mismo orden.

Conclusiones

Se encontró que el carbón de El Cerrejón es apto para la producción de carbón activado con características comerciales adecuadas para utilizarse en la producción de filtros destinados al tratamiento de aguas contaminadas, como las provenientes del sector textil.

Las grandes reservas de carbón de El Cerrejón, y los bajos precios de esta materia prima para la producción de carbón activado mesoporoso demuestran la factibilidad técnica de la instalación de una planta comercial de carbón activado para el tratamiento de aguas residuales.

Agradecimientos

A Colciencias y El Cerrejón por el apoyo económico brindado al proyecto No. 6224-504-30404.

Conflicto de intereses

Los autores del artículo declaramos que no existe conflicto de intereses con relación a la publicación de este artículo.

Bibliografía

- Attouti, S., Bestani, B., Benderdouche, N., Duclaux L. 2013. Application of *Ulva lactuca* and *Systoeira stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents. *Journal of Water Research*. **47**: 3375-3388.
- Giraldo, L., García, V., Moreno, J. C. 2008. Caracterización superficial en fase gas y líquida de carbones activados. *Revista de Ingeniería*. Universidad de los Andes. **27**: 7-16.
- López, J. M. & Ayuso, E. 2001. Estudio preliminar para la producción y caracterización de carbón activado a partir del cuesco de palma africana y su uso en la decoloración de aceites vegetales. Tesis para optar al título de ingeniero de producción agro. Bogotá: Universidad de la Sabana, Facultad de Ingeniería. p. 1-115.
- Ministerio de Minas y Energía de Colombia. 2005. La cadena del carbón en Colombia, Unidad de Planeación Mineroenergética. Bogotá. p. 1-53.
- Palanivel, S., Mani, A., Thayumanavan, P. 2012. Utilization of agro-industrial waste *Jatropha curcas* pods as an activated carbon for the adsorption of reactive dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR). *Journal of Cleaner Production*. **22**: 67-75.
- Polanía, A., Castro, J., Arguello, O., Rincón, J. 1989. Evaluación del cuesco de palma africana y del carbón del Cerrejón para producir carbón activado. *Revista Colombiana de Química*. **18**: 67-97.
- Red Iberoamericana de Potabilización y Depuración del Agua, CYTED. 2002. Agua potable para comunidades rurales, reuso y tratamientos avanzados de aguas residuales domésticas. La adsorción de micropoluentes orgánicos sobre carbón activo en el tratamiento del agua potable. Capítulo 6. Buenos Aires, Argentina: CYTED. p. 68-85.
- Rincón, J. M., Camacho, H., Polanía, H. 1993. Evaluación de la reactividad hacia la gasificación del carbón del Cerrejón. *Revista Colombiana de Química*. **2**: 23-29.
- Rincón, J., Guevara, P., Ballén, D., Vallecilla, L., Díaz, H. 2014. Identificación de alternativas para producción de carbón activado a partir de carbón del Cerrejón y su análisis de mercado nacional e internacional, Informe Final. Colciencias. Bogotá. 68 p.
- Uribe, L., López, M., González, G. A. 2013. Activación de carbón mineral mediante proceso físico en horno tubular horizontal y atmósfera inerte. *Revista Colombiana de Materiales*. **4**: 25-40.
- Zapata, Z., Rojas, A., Arenas, E., Chejne, C. L., Pérez, J. 2005. Producción de carbón activado a partir de carbón subbituminoso en reactores de lecho fluidizado por proceso autotérmico. *Dyna*. **72** (147): 47-56.