

Evaluación preliminar de carbón activado a partir de papel absorbente desechado para el monitoreo de COV tipo BTX

Preliminary assessment of activated carbon from discarded (wasted) absorbent paper for VOCs (BTX) monitoring

Pérez-Cisneros, Miguel Angel*; Tomas Enrique, Oropeza Mujica; Lina Del Carmen, Arteaga Ortiz

Intevep, S.A. Urb. Santa Rosa, sector El Tambor, Los Teques, Edo. Miranda,

Caracas, 1020-A, Venezuela.

*miguelaperezcisneros@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.53766/CEI/2022.43.03.06>

Resumen

El monitoreo de los compuestos orgánicos volátiles (COV) tipo BTX (Benceno, Tolueno y Xileno) en los laboratorios y áreas operativas, es una práctica frecuente por normativas de seguridad (NIOSH 1501 y COVENIN 2253:2001) en las empresas químicas, refinación y petroleras. Ésta evaluación consume anualmente cientos de tubos tipo ampollas rellenos con carbón activado. El aprovechamiento de papel absorbente desechado en carbón activado y su uso como adsorbente fue evaluado. La capacidad de adsorción específica del carbón activado experimental (CAE) mostró una capacidad de desorción para benceno de 50 % p/v, para el tolueno y los xilenos (o/p) mostró el 100 % p/v, en comparación con el carbón activado comercial (CAC) con desorciones teóricas dadas por el fabricante de 98,5 % p/v para benceno, 100,0 % p/v para tolueno y 98,3 % p/v para xilenos (o/p). El CAE tiene una área superficial específica (BET) de 526 m²/g con un volumen de poro promedio de 0,052 cm³/g, en contraste el CAC tiene 1.227 m²/g con volumen promedio de poro similar. En consecuencia, es factible utilizar el CAE como relleno adsorbente en la elaboración de tubos vidrio tipo ampolla, incrementando la cantidad de carbón activado estándar por tubo adsorbente de 178 mg a 395 mg.

Palabras clave: compuestos orgánicos volátiles tipo BTX, carbón activado, área superficial específica (BET), método NIOSH 1501, papel absorbente desechado

Abstract

Monitoring of volatile organic compounds (VOCs) type BTX (Benzene, Toluene and Xylene) in laboratories and operational areas is a frequent practice due to safety regulations (NIOSH 1501/COVENIN 2253:2001) in chemical, refining and oil companies. Testing consumes annually hundreds of activated carbon-filled blister tubes. The use of discarded absorbent paper transformed in activated carbon and its use as adsorbents were evaluated. The specific adsorption capacity of the experimental activated carbon (CAE) showed a desorption capacity for benzene of 50 wt/v%, for toluene and xylenes (o/p) it showed 100 wt/v%, compared to carbon commercial activated (CAC) with theoretical desorption given by the manufacturer of 98.5 wt/v% for benzene, 100.0 wt/v% for toluene and 98.3 wt/v% for xylenes (o/p). The CAE has a specific surface area (BET) of 526 m²/g with an average pore volume of 0.052 cm³/g, in contrast the CAC has 1,227 m²/g with a similar average pore volume. Consequently, it is feasible to use CAE in the production of adsorbent ampoule-type glass tubes, increasing the standard amount of activated carbon per adsorbent tube from 178 mg to 395 mg.

Keyword: volatile organic compounds type BTX, activated carbon, specific surface area (BET), NIOSH 1501 method, discarded absorbent paper.

1 Introducción

Los primeros escritos sobre el fenómeno de la adsorción en carbones porosos datan de los años 1500 a.C., hallados en un antiguo papiro egipcio para aplicaciones médicas (Rodríguez-Reinoso y col., 1995). En el siglo 18, los carbones porosos se obtenían a partir de la madera y los huesos de los animales, siendo utilizados primordialmente en la purificación y clarificación de líquidos (Rodríguez-Reinoso 2007). Se puede considerar a los carbones porosos como los precursores de los carbones activados que conocemos en la actualidad. La adsorción es una operación unitaria de separación, en la cual algunas sustancias en una fase determinada son transferidas a la superficie del carbón activado, quedando unidas mediante fuerzas de naturaleza física y química.

La capacidad específica de un carbono activado granulado para adsorber compuestos orgánicos, se relaciona con la atracción molecular superficial, el área total de la superficie disponible por unidad de peso del carbón activado y la concentración de los contaminantes.

El instrumento básico para evaluar el carbón activado, es la isoterma de adsorción. La isoterma representa una relación empírica entre la cantidad de contaminante adsorbido por unidad de peso del carbón y la concentración de agua en equilibrio. Existen dos métodos para evaluar la capacidad de adsorción de los carbones activados, el método de la dosificación de carbón y el método de la isoterma adsorción de Freundlich. Por el método de dosificación de carbón activado hay dos enfoques básicos para la interpretación de los resultados de la capacidad de adsorción. El primero, es tratar directamente la cantidad de impurezas que queda en una dosis de carbón activado, lo cual producirá, idealmente un gráfico como se muestra en la Fig. 1.

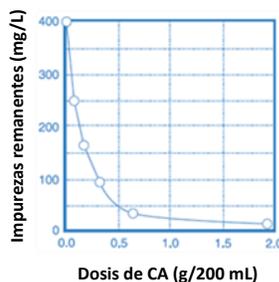


Fig. 1. Isoterma de adsorción por el método de la dosificación.

También se puede calcular la capacidad de adsorción o dosis de carbón activado para una determinada concentración de impurezas desorbidas (ecuación 1), generando una isoterma lineal para comparar el rendimiento de los diferentes carbones activados e identificar el más eficiente (www.carbotcorp.com).

$$\text{Cap. Adsorbativa} = \text{Peso impurezas adsorbidas} / \text{Peso de CA} \quad (1)$$

Método de la ecuación de adsorción de Freundlich, se puede utilizar cuando la isoterma de los datos de experimentales no produce una curva de fácil interpretación, como la mostrada en la Fig.1. En estos casos, se emplea un enfoque diferente para evaluar los datos, la cual está basada en la ecuación empírica de adsorción de Freundlich. Esta ecuación describe matemáticamente la relación entre la cantidad de impureza adsorbida en equilibrio y la concentración de impurezas remanentes (Fig.2). Por lo general, se escribe como sigue:

$$X/M = KC^{1/n} \quad (2)$$

Dónde:

X: cantidad de impurezas adsorbidas en equilibrio.

M: peso de carbón activado usado en la adsorción.

C: concentración de las impurezas en la fase líquida o gaseosa.

K y n: son constantes específicas, dadas las condiciones de la prueba y al tipo de carbón activado utilizado.

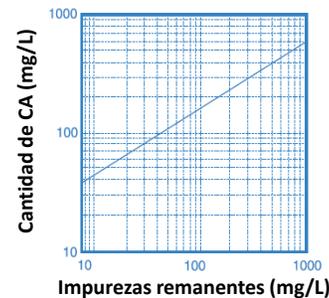
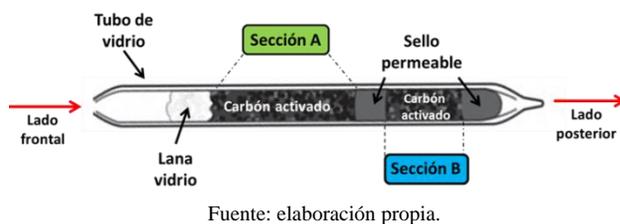


Fig. 2. Isoterma adsorción de Freundlich.

En esta evaluación preliminar del CAE, utilizaremos el método de la dosificación de carbón.

Las aplicaciones del carbón activado como adsorbente no específico en ingeniería ambiental son numerosas, entre las cuales cabe mencionar: la remoción de H_2S (g) del gas natural, eliminación de olores desagradables de gases industriales como el dióxido de carbono (CO_2) del aire, eliminación de humedad en gases y aire, recuperación de sustancias orgánicas en procesos químicos, tratamiento de aguas, monitoreo de los niveles de hidrocarburos volátiles, entre otras (Tadda y col., 2016; Koehlert 2017). En el caso de los hidrocarburos aromáticos tipo BTX (Benceno, Tolueno y Xilenos), son compuestos orgánicos volátiles (COV) presentes en los procesos de combustión deficientes, en el procesamiento, distribución y uso de los derivados del petróleo. Son en extremo perjudiciales para la salud, causando trastornos a los sistemas respiratorio y nervioso, y pueden ser factores de riesgo en el desarrollo de células cancerígenas (Proctor y col., 1996, COVENIN 2253:2001). La pericia de higiene ocupacional de la gerencia de seguridad Industrial e salud ocupacional (SIHO) de Intevep S.A., utiliza tubos tipo ampolla rellenos con carbón activado comercial para la realización de los monitoreos de aire en los puestos

de trabajo para asegurarse que los niveles de compuestos orgánicos volátiles tipo BTX se hallen en los límites de las concentraciones permitidas de acuerdo a las normativas vigentes (NIOSH 1984, COVENIN 2253-2001). El carbón activado en los tubos adsorbentes comerciales, proviene de las conchas de coco; considerada como una de las mejores materias primas para la manufactura de carbón activado en el ámbito mundial (Bansal y col., 1988). El método para el monitoreo de los vapores BTX, es una metodología confiable con un coeficiente de variación inferior al 3% y es aceptado por el Instituto Nacional para la Seguridad y Salud ocupacional de los Estados Unidos (NIOSH, por sus siglas en inglés). La muestra de analito se recoge haciendo pasar un volumen de aire conocido a través de un tubo de vidrio relleno en dos secciones de carbón activado (tubo vidrio tipo ampolla) (Fig. 3). Luego, se hace circular el aire a muestrear en forma pasiva o activa, quedando los vapores de los analitos adsorbidos en las áreas superficiales del carbón activado. Posteriormente, son desadsorbidos por extracción química con disulfuro de carbono (CS_2) o térmica. La disolución resultante de disulfuro de carbono con los analitos o los gases desprendidos térmicamente, son analizados por cromatografía de gases con detector de ionización a la llama (FID, por sus siglas en inglés) acoplada a un espectrómetro de masas.



Fuente: elaboración propia.

Fig. 3. Esquema de un tubo de vidrio tipo ampolla adsorbente relleno con carbón activado.

2 Parte Experimental

La evaluación física y química de los carbones activados comercial y experimental, se realizó a través de la siguiente organización del trabajo experimental. La caracterización física del carbón activado contenido en el tubo adsorbente comercial en sus dos secciones (A y B), lo denominamos carbón activado comercial (CAC). Ésta evaluación consistió en la medición del área superficial específica (BET) y la distribución granulométrica de tamaño de las partículas. De igual manera, se procedió con el carbón activado obtenido del papel absorbente desechado, asignándole el nombre de carbón activado experimental (CAE). Conocidos los valores de las áreas superficiales específicas (BET) y las distribuciones granulométricas de ambos carbones, se abordó los siguientes ensayos experimentales.

1. Elaboración de los tubos tipo ampolla de vidrio borosilicato.
2. Medición de la capacidad de adsorción de los carbones activados comercial y experimental en muestreos activos (por bomba de succión).

2.1 Materiales y equipos

Papel absorbente desechado, ácido sulfúrico 98% p.a. marca Merck, disulfuro de carbono p.a. marca Merck, patrones de solventes BTX de 2.000 ug/L, marca Fisher, tubos tipo ampolla de vidrio con carbón activado comercial, con capacidades de desorción teórica dadas por el fabricante de 98,5% para benceno, 100,0 % para tolueno y 98,3 % para xilenos (o y p) y agua destilada. Balanzas analítica 0,0001g y de precisión 0,01g, marca AND, bombas de succión portátiles, cronómetro, marca Fisher Scientific, plancha de calentamiento y agitación marca Corning, mufla Expotech USA, separador granulométrico marca ATM SONIC SIFTER, campana de extracción de gases, medidor de áreas superficiales Micromeritics modelo Tristar 3000, microscopio electrónico de barrido, marca FEI, modelo QUANTA FEG 250 y cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (CG-MS), marca Agilent Technologies modelo 5975C.

2.2 Tratamiento y preparación de la muestra

2.2.1 Muestra de carbón activado comercial (CAC)

Las secciones A y B de CAC fueron tamizadas por medio de un separador granulométrico marca ATM SONIC SIFTER, con la siguiente selección de tamices ASTM de 25, 35, 45, 60, 80 y 120 mallas. Las áreas superficiales específicas de las secciones A y B se midieron por medio del equipo Micromeritics modelo Tristar 3000.

2.2.2 Muestra de carbón activado experimental (CAE)

Se pesó el papel absorbente desechado en cuatro (4) porciones de 250 g, dejándose en remojo con agua destilada hasta lograr una papilla de papel. Luego, a cada porción de papilla de papel escurrida colocada en vasos de precipitados de 4L se adicionaron 250 mL de ácido sulfúrico concentrado. Se mantiene la reacción con agitación suave y constante en una campana de extracción de gases. En la Fig. 4, se presenta de manera esquemática el procedimiento utilizado para la obtención de CAE. Dos porciones de CAE fueron parametrizadas de acuerdo a las especificaciones granulométricas de CAC, empleando los siguientes tamices ASTM, 25, 35, 45 y 60 mallas. Se midió el área superficial específica (BET), en las mismas condiciones de análisis de CAC. La morfología se llevó a cabo con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido, marca FEI, modelo QUANTA FEG 250.

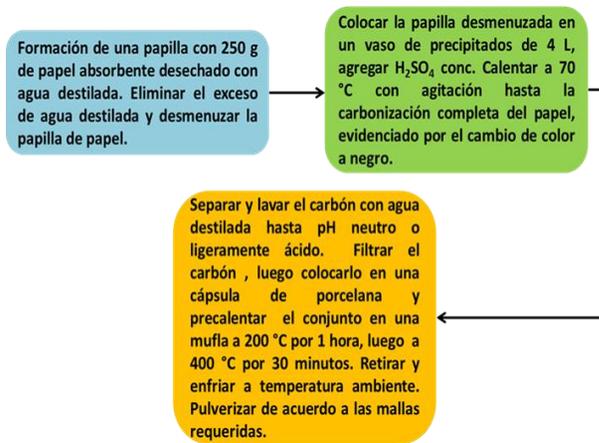


Fig. 4. Esquema procedimental para la obtención de CAE.

3 Resultados y Discusión

3.1 Muestra de carbón activado comercial (CAC)

La granulometría de las partículas de CAC, se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1. Análisis granulométrico de las partículas de CAC.

Tamices (Mallas)	Sección A (mg)	Sección A (%)	Sección B (mg)	Sección B (%)
25	3,4	3,2	1,5	2,0
35	58,9	57,1	49,1	65,6
45	36,0	34,9	23,4	31,3
60	0,9	0,9	0,7	1,0
Pérdida	4,0	3,9	0,1	0,1
Total	103,2	100,0	74,8	100,0

Las áreas superficiales de CAC en sus secciones A y B fueron de 1.227 m²/g y 1.231 m²/g respectivamente, con volúmenes promedio de poro de 0,056 cm³/g. Las condiciones de operación para la medición de las áreas superficiales de cada fracción, se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2. Condiciones de operación en la determinación de las áreas superficiales específicas (BET).

Parámetro	Fracción A	Fracción B
Gas para la adsorción	Nitrógeno	Nitrógeno
Peso de muestra (g)	0,0485	0,0473
Temperatura del baño (°K)	77,55	77,35
Volumen libre de enfriamiento (cm ³)	33,93	31,93
Caudal de dosificación (cm ³ /g)	3,00	3,00
Intervalo de tiempo de equilibrio (s)	15	15
Presión de saturación (mmHg)	691,62	692,34

3.2 Muestra de carbón activado experimental (CAE)

El análisis granulométrico de las partículas de CAE, se ilustra en la Tabla 3.

Tabla 3. Análisis granulométrico de las partículas de CAE.

Tamices (Mallas)	Sección (A + B) (mg)	Sección (A + B) (%)
25	120,0	3,2
35	2.350,0	61,0
45	1.340,0	34,9
60	900,0	0,9
Total	4.710,0	100,0

El CAE presentó una área superficial de 526 m²/g con volumen de poro promedio de 0,052 cm³/g, medidas en condiciones operacionales similares. En la Fig. 5, se exponen las micrografías de papel absorbente y CAE por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) donde se aprecia las diferencias texturales entre ambas muestras, una laminada correspondiente al papel adsorbente y otra de estructura más porosa perteneciente al CAE.

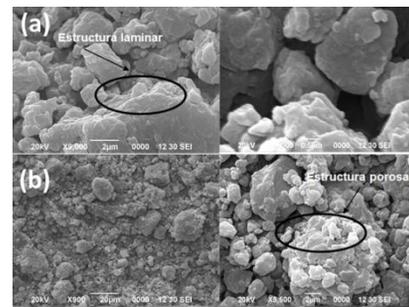


Fig. 5. (a) Micrografía del papel absorbente y (b) micrografía del CAE.

3.3 Capacidad de adsorción de CAC vs CAE en muestreo activo.

Se midieron las capacidades adsorbativas (µg de sustancia activa por mg de carbón activado) de las muestras carbón activado comercial y experimental en muestreo activo por 20 minutos, utilizando para ello una bomba portátil de succión. Las sustancias a adsorber (BTX) se colocaron en vidrios de reloj en una campana de extracción de gases. En las Tablas 4 y 5, se presentan las concentraciones de BTX desorbidas en ambas muestras de carbón activado.

Tabla 4. Concentración de BTX por desorción del CAC (NIOSH 1501).

Sustancia	CAC				
	Muestreo activo				
	Tiempo de exposición fijo (20 min)				
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5
Benceno (µg sa/mg)	16,57	7,42	11,16	0,79	2,16
Tolueno (µg sa/mg)	2,55	1,10	0,13	14,27	0,39
Xilenos (o/p) (µg sa/mg)	1,37	0,87	0,82	0,11	0,88
Total BTX (µg sa/mg)	20,50	9,38	12,10	15,17	3,42

Tabla 5. Concentración de BTX por desorción del CAE (NIOSH 1501).

Sustancia	CAE				
	Muestreo activo				
	Tiempo de exposición fijo (20 min)				
	Ensayo 1	Ensayo 2	Ensayo 3	Ensayo 4	Ensayo 5
Benceno (µg sa/mg)	3,59	2,95	2,13	4,76	3,08
Tolueno (µg sa/mg)	2,41	1,11	0,67	0,43	0,45
Xilenos (o/p) (µg sa/mg)	2,04	1,43	0,81	0,24	0,52
Total BTX (µg sa/mg)	8,04	5,48	3,61	5,43	4,06

sa: sustancia activa

El CAE tiene una área superficial de 526 m²/g con volumen de poro promedio de 0,052 cm³/g, en contraste el CAC tiene 1.227 m²/g, representado sólo el 42,8 %, sin embargo con volúmenes promedios de poros similares. Cada tubo de vidrio contiene 178 mg de CAC, lo cual proporciona una área superficial específica de 218,8 m² y de manera similar un tubo de vidrio con CAE con la misma cantidad, presenta una área superficial específica de 98,6 m². La distribución granulométrica de las partículas del CAC, se halla entre las mallas 25, 35, 45 y 60, siendo las partículas de carbón activado comercial de mayor porcentajes las halladas entre las mallas 35 y 45, con porcentajes entre el 31,3% al 65,6% respectivamente. A diferencia del CAC, el CAE muestra capacidades de adsorción para el benceno de 50%, para el tolueno y los xilenos (o/p) de 100%. Por lo tanto, la capacidad de adsorción mostrada por CAE en los tubos vidrio borosilicato fabricados, puede ser mejorada incrementando la cantidad de CAE para proporcionar la misma área superficial específica equivalente. Por consiguiente, es necesario aumentar la cantidad de CAE en los tubos de vidrio de 178 mg a 395 mg, para lograr capacidades adsorbativas similares. La distribución de los 395 mg de CAE se haría entre las secciones A y B del tubo de vidrio, con 230 mg y 165 mg respectivamente.

4 Conclusiones

La capacidad de adsorción del CAE para el benceno fue de 50%, para el tolueno y los xilenos (o/p) mostró un 100%. Exhibe un área superficial específica (BET) de 526 m²/g con un volumen de poro promedio de 0,052 cm³/g. Es factible sustituir el CAC por carbón activado experimental, incrementado la cantidad estándar de carbón activado por tubo adsorbente de 178 mg a 395 mg.

Conflicto de intereses:

El autor declara que no hay conflicto de intereses.

Referencias

- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). (2003). Hydrocarbons, aromatic: Method 1501. *NIOSH Manual of Analytical Methods*, pp. 1-7. <https://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154>.
- Hughes, J. P., Proctor, N. H., & Fischman, M. L. (1988). Chemical Hazards of the Workplace. Revised Second Edition. *J.B. LIPPINCOTT COMPANY, PHILADELPHIA, PA (USA)*. 1988. <https://doi.org/10.7326/0003-4819-114-9-822-4>.
- Rodríguez-Reinoso F, de Patrick, J.W. (1995). Porosity in Carbons: Characterization and applications. Edward Arnold, London, pp. 253.
- Koehlert, K. (2017). Activated carbon: Fundamentals and new applications. *Chem. Eng, 124*, pp. 32-40. <https://www.cabotcorp.com>.
- Tadda, M. A., Ahsan, A., Shitu, A., ElSergany, M., Arunkumar, T., Jose, B., ... & Nik, N. N. (2016). Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research. *Journal of Advanced Civil Engineering Practice and Research*, 2(1), pp. 7-13. <https://www.ababilpub.com/jacepr>.
- Norma Venezolana COVENIN 2253:2001. 3^{era} revisión. Concentraciones ambientales permisibles de sustancias químicas en lugares de trabajo e índices biológicos de exposición, pp. 1-27. <https://www.medicinalaboraldevenezuela.com.ve>
- Bansal, R.C, Donnet, J.B, & Stoeckli, F. (1988). Active carbon. <https://www.cabotcorp.com>.

Recibido: 17 de febrero de 2022

Aceptado: 20 mayo de 2022

Pérez Cisneros, Miguel Angel: Doctor en ciencias de la ingeniería (UCV). Químico de formación (UCV) con maestría en ingeniería ambiental (UCAB). Especialista I&D avanzado en el Intevp S.A., con 35 años de experiencia.

 <https://orcid.id/0000-0003-3839-3332>.

Oropeza Mujica, Tomás Enrique: Técnico Superior Universitario en química (IUT, región capital). Tutor de la pericia de análisis químico y asesor gerencia soporte tecnológico en Intevp S.A., con 34 años de experiencia. Correo electrónico: oropezat@pdvsa.com

 <https://orcid.id/0000-0002-2644-4561>.

Lina Del Carmen, Arteaga Ortiz:

Técnico Superior Universitario en química (IUT, Valencia). Especialización en gestión y control ambiental. Auditor ambiental certificado. Correo electrónico: Arteagald79@gmail.com

 <https://orcid.id/0000-0003-2595-9595>.

