

ESTUDIO DE CARBONES ACTIVADOS PARA SU USO EN SISTEMAS DE REFRIGERACIÓN SOLAR POR ADSORCIÓN

M.C Gardey Merino¹, A. Sartarelli², V. Dávila¹, G. A. Tello¹, S. San Blás¹, R. Piastrellini¹, A. Rivarola¹, P. Vázquez³, V. Palermo³, S. Lassa⁴, F. Nollas⁵

¹Grupo CLIOPE, Universidad Tecnológica Nacional - Facultad Regional Mendoza, Rodríguez 273, (5500), Mendoza, Argentina. Tel.0261-5244694, e-mail: mcgardey@frm.utn.edu.ar.

²Instituto de Desarrollo Humano, Universidad Nacional de General Sarmiento (IDH, UNGS) J.M. Gutiérrez 1150 Los Polvorines, Pcia. de Buenos Aires

³CINDECA, CCT CONICET - La Plata, 47 Street N° 257, La Plata (B1900AJK), Buenos Aires, Argentina.

⁴MEByM - IANIGLA CONICET-Mendoza Av. Ruiz Leal s/n Parque Gral. San Martín, CC. 131, M5502IRA, Mendoza, Argentina. silvina.lassa@gmail.com

⁵ Servicio Meteorológico Nacional, Arq. Thays s/n, Parque Gral San Martín (5500), Mendoza, Argentina.

Recibido 27/07/17, aceptado 28/09/17

RESUMEN:

El objetivo de este trabajo es evaluar diferentes carbones activados, tres de origen local y uno de origen internacional, y compararlas con las correspondientes al carbón activado de referencia CNR 115. Se busca un carbón activado de bajo costo y accesible en el mercado local. Los carbones se caracterizaron mediante técnicas como FT-IR, TGA-DSC, TP, BET, y SEM. Se determinó que el carbón granular C2 de la empresa Concarb es el que presenta mayor similitud con el carbón de referencia, sobre todo porque es el que presenta una mayor superficie específica.

Palabras clave: refrigeración solar por adsorción, carbón activado, metanol.

INTRODUCCION

Existen diversas formas de generar frío utilizando radiación solar, entre ellas encontramos dos grandes grupos, sistemas por absorción y adsorción. Dentro de los sistemas por adsorción el que utiliza el par, carbón activado-metanol es en principio el más apto para transferencia de tecnología a comunidades de bajos recursos sin acceso a los servicios básicos (Bayón, 2006). La eficiencia, de los procesos de desorción y adsorción entre el carbón activado y el metanol determina la cantidad de metanol en el sistema y además influye directamente en la cantidad de calor que puede ser extraída, entonces seleccionando adecuadamente el carbón activado podría mejorar significativamente la eficiencia de los dispositivos. Aún este tema según la bibliografía sigue en la etapa de investigación y no se ha alcanzado aún su uso masivo y menos su comercialización. Desde este punto de vista conocer y mejorar su funcionamiento sería un aporte importante para favorecer su utilización en comunidades de bajos recursos.

¹ Investigador UTN

² Investigador UNGS

³ Becaria UTN

El objetivo del presente trabajo es evaluar las diferentes propiedades de los carbones activados disponibles y compararlas con las correspondientes al carbón activado CNR 115. Se busca principalmente un carbón activado de origen nacional accesible en el mercado local, de bajo costo y en lo posible con un bajo impacto ambiental asociado. Por otro lado esta caracterización representa el punto de partida para luego realizarles un seguimiento una vez utilizado en el equipo de refrigeración evaluando los cambios que podrían causar la pérdida de poder de adsorción de los carbones y las alternativas para aumentar su durabilidad.

Para esto se consiguieron aparte del carbón activado CNR 115, cuatro muestras de carbones activados, tres de origen local, una internacional, las cuatro disponibles en una cantidad de más de 2kg para ser probadas próximamente en el equipo de refrigeración disponible en la Universidad de General Sarmiento.

Cada uno de los carbones activados fueron caracterizados por las siguientes técnicas: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), Termogravimetrías y Calorimetría diferencial de Barrido (TGA-DSC), Titulación potenciométrica (TP), determinación de propiedades texturales mediante el método de método Brunauer-Emmett-Teller (BET), y en forma complementaria por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Luego de analizar los resultados se seleccionará la muestra que sea más parecida al carbón de referencia para luego realizar las pruebas en el equipo de refrigeración mencionado.

DESCRIPCIÓN DE UN EQUIPO DE REFRIGERACIÓN SOLAR

El refrigerador termo-solar construido por nuestro equipo se basa en la adsorción-desorción de metanol en carbón activado. El ciclo térmico es el siguiente:

i-Durante el día, el metanol adsorbido en el carbón (contenido a su vez en el foco de un colector solar) es liberado debido a la temperatura que alcanza en el colector solar. El metanol, luego de atravesar el condensador (ver figura 1) se deposita en estado líquido en el evaporador. Durante este proceso la presión del sistema (que es cerrado) queda fijada a la presión de saturación de vapor definida por la temperatura del condensador (en su mayor parte la condensación se produce en el condensador, aunque una parte de ella se da también en el evaporador. Esto depende básicamente de la dinámica del flujo de metanol en su viaje del colector al evaporador, lo cual a su vez depende del diseño del dispositivo).

ii-Por la noche, o en ausencia de sol, se da el proceso inverso: la temperatura del carbón contenido en el colector desciende y se produce el proceso de adsorción, disminuye entonces la presión de todo el sistema y particularmente del evaporador donde se encuentra el metanol líquido con el consecuente descenso de su temperatura. Así, durante la adsorción, el metanol reingresa en la microestructura del carbón activado a una presión que corresponde a la presión de saturación de vapor fijada por la temperatura del evaporador. El evaporador se encuentra rodeado por agua lo que produce que parte del agua se congele.

Estos ciclos de adsorción - desorción se transcurren en el paso de los días permitiendo la producción y acumulación de hielo en la cámara fría. Los siguientes esquemas representan básicamente el proceso.

El ciclo se muestra en la figura 2. La parte superior de la figura corresponde a un típico gráfico P-T, donde T es la temperatura del colector. La parte inferior muestra cómo cambia la concentración "x" de metanol en el carbón activado en función de esa temperatura. Cuando comienza el día el colector aun esta frío y entonces la concentración de metanol es máxima (punto A) y la presión mínima (a). A medida que aumenta la radiación solar la presión también aumenta lo cual hace que se mantenga el sistema en una condición aproximadamente isotérmica (tramo 2 en ambos gráficos) por un intervalo de tiempo más o menos pequeño (si comparamos con la duración del día). La presión aumenta hasta que se alcanza el valor de presión de saturación (punto b) que fija la temperatura del condensador (algunos grados inferior a la temperatura ambiente) A partir de allí la concentración de metanol en el carbón disminuye, debido a la condensación, a medida que transcurren las horas de pleno sol (tramo 3 en ambos gráficos). Esta parte del ciclo dura aproximadamente unas 4 a 6 hs dependiendo de la estación del año. Por último al finalizar el día el carbón comienza a enfriarse. En un principio la adsorción hace que la presión comience a reducirse (tramo 4 a partir del punto c) hasta que se alcanza la presión de saturación de vapor que corresponde a una temperatura de aprox. cero grado centígrado. Durante un

momento la concentración no cambia demasiado pero a partir de un instante (punto D), el proceso isobárico deja de ser isostérico y la concentración de metanol en el carbón comienza a incrementarse (tramo 1) acompañada de un descenso en la temperatura del metanol contenido en el evaporador.

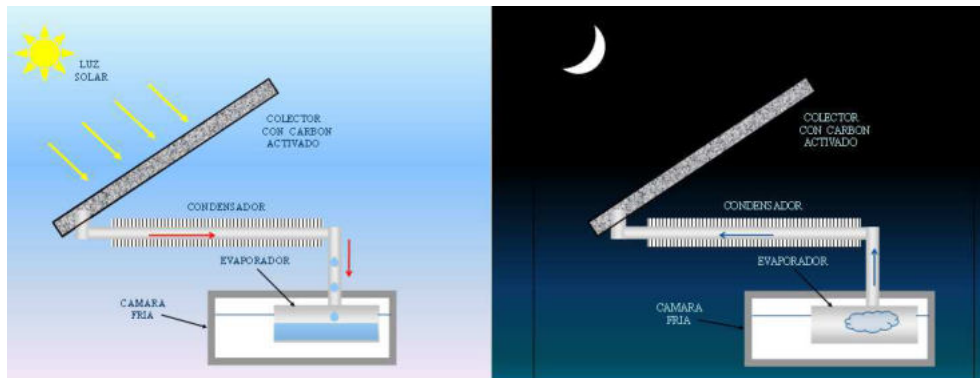


Fig 1

Figura 1-Ciclo Adsorción-desorción

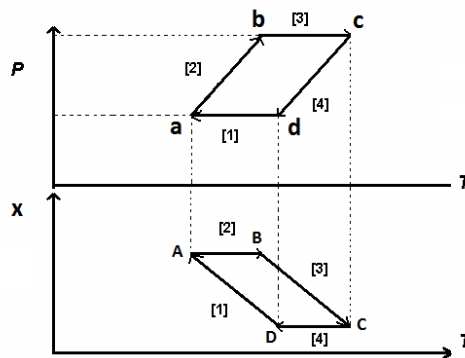


Fig 2

Figura 2- Parte superior: gráfico P-T, Parte inferior: cambio de la concentración x de metanol con la temperatura.

Denominamos metanol circulante a la cantidad de metanol que en cada ciclo de trabajo del refrigerador se desorbe al que se resta la cantidad de metanol adsorbido. La cantidad de metanol circulante está directamente relacionada con la cantidad máxima de hielo que puede producir el refrigerador en condiciones ideales de funcionamiento.

Rendimiento y prestaciones en relación a otros dispositivos de refrigeración

Las mayores virtudes de los sistemas de refrigeración solar son que pueden funcionar en aquellos lugares donde no se tiene acceso a redes eléctricas y que, incorporado a los distintos hábitats que disponen del suministro eléctrico, podrían generar un aporte no despreciable al consumo energético. Los sistemas de sorción pueden utilizar, además, fuentes de calores residuales (subproducto de procesos industriales o calores generados en diversos procesos o dispositivos, en el hogar o en la industria). El rendimiento de estos sistemas es medido típicamente por el COP (coeficiente de operación) que se define como el cociente entre el efecto de enfriamiento y el calor de entrada. El par carbón activado/metanol presenta ventajas frente a otros pares refrigerantes debido a la entalpia de vaporización relativamente elevada del metanol (1200Kj/Kg para una temperatura de -5°C) y a su temperatura de congelamiento que está muy por debajo de 0°C , lo que permite congelar agua y por ende acumular en este cambio de fase el frío generado. Por otra parte a esto hay que sumar disponibilidad y bajo costo del alcohol. Pero además de todas estas propiedades deseables, se consiguen COP más elevados que para los otros pares de adsorbentes/adsorbatos esto se muestra en la figura 3 (Bayón, 2006).

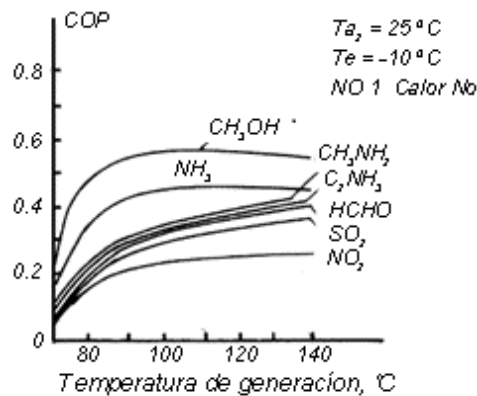


Figura 3. COP de diferentes pares refrigerantes

La contrapartida se relaciona con lo comentado acerca de la dificultad de disponer de carbones activados de bajo costo que posean adecuada capacidad de adsorción-desorción, que constituye el objetivo principal de este proyecto.

Comparación con el rendimiento de otros sistemas

El rendimiento de todos estos sistemas es menor al de los refrigeradores eléctricos por compresión, cuyo COP varía entre 3 y 5 aproximadamente, aunque como más arriba se comentó hay que tener en cuenta que este tipo de sistemas es irremplazable si se considera que puede ser utilizado donde los refrigeradores tradicionales no pueden funcionar. Sin embargo es pertinente aclarar que para el cálculo del COP de refrigeradores eléctricos por compresión se considera a la energía eléctrica que hace funcionar al compresor, como fuente primaria de energía, es decir, pese a que se utiliza este factor para comparar el desempeño de estos sistemas de refrigeración, la comparación en este caso no tiene demasiado sentido. En realidad una comparación más realista debe tener en cuenta que el rendimiento de la generación-distribución de energía ronda el 25%, de esta forma el COP de los refrigeradores de compresión se acerca bastante más al de los sistemas de sorción. Podemos analizar también el COP de sistemas mixtos por ejemplo un sistema mixto fotovoltaico (la electricidad producida en los paneles fotovoltaicos alimenta el motocompresor del refrigerador). El rendimiento de los paneles fotovoltaicos actuales ronda el 20% frente al 90% de los colectores solares. Así el COP de los sistemas mixtos puede variar entre 0.7 y 1 valor que como se ve no se diferencia demasiado del correspondiente a los sistemas que solo utilizan sorción.

CARACTERÍSTICAS DEL CARBÓN ACTIVADO

Sustancias como el carbón activado contienen poros de variados tamaños y formas geométricas. Estos poros pueden ser categorizados básicamente en tres grupos: microporos, son aquellos cuyos radios son menores a 2nm. Los mesoporos son los que poseen radios comprendidos entre los 2 y 50nm y los macroporos son aquellos cuyos radios son mayores a 50nm. Pese a que podría pensarse que lo deseable sería un carbón con solo microporos, la presencia de mesoporos es muy importante pues los microporos en su gran mayoría se conectan con la superficie externa del grano de carbón mayoritariamente a través de los mesoporos, así en la adsorción de fluidos en estas estructuras tienen relevancia los mecanismos que combinan además procesos de difusión (difusión del fluido a través de los mesoporos).

La estructura de las isothermas de alguna manera da cuanta de la distribución de la porosidad del carbón (en cuanto a la distribución de los diversos tipos de poros). Las moléculas del adsorbato se concentran sobre las paredes que conforman los poros (adsorción en superficie) así como también en el interior de los mismos. Adsorción en volumen o "llenado en volumen" es un término que se reserva para este último fenómeno, cuando el tamaño de los poros es del mismo orden que el de las moléculas de la sustancia que se concentra en su interior.

Para describir la adsorción física en superficie, se utilizan con razonable éxito las formulaciones de Langmuir o la de BET, estas descripciones otorgan resultados aceptables dentro de cierto rango de presión relativa.

Si la adsorción consiste en el llenado en volumen, las formulaciones semi-empíricas que mejor describen el proceso son las de Dubinin-Radushkevick (D-R) o la de Dubinin-Astakhov (D-A) basadas en la teoría del potencial de Polanyi. Sin embargo, para cierto rango de valores de las variables (presión, temperatura y concentración), se prefiere la formulación de D-A a la de D-R.

Teoría de Dubinin-Astakhov (D-A)

Esta teoría está basada en la correlación que existe entre la fracción adsorbida y el potencial termodinámico de Polanyi al que Dubinin denomina: “trabajo molar de adsorción”. Este trabajo es la variación del potencial de Gibbs que sufre el fluido en el proceso de adsorción. Esta formulación, pese a sus limitaciones, es una de las más utilizadas para describir el fenómeno en este contexto

La expresión de D-A es:

$$x(p,T) = W_0 \rho_l \exp \left[-D \left(T \ln \frac{P_{SAT}}{P} \right)^n \right] \quad (1)$$

Un caso particular de ella, cuando $n = 2$, lo constituye la ecuación de D-R.

En esta expresión $T \ln(P_{sat} / P)$ es proporcional al potencial de Polanyi. La razón entre la masa de metanol adsorbido y la de carbón utilizado como adsorbente, está representada por $x(p,T)$. La presión de saturación, correspondiente al equilibrio líquido-vapor del fluido sin adsorber es P_{SAT} y ρ_l es la densidad del metanol adsorbido. El parámetro W_0 es la razón máxima de metanol adsorbido (cuando la presión del metanol es la de saturación líquido-vapor). Este parámetro está directamente relacionado con el volumen total de los microporos. Cuando la temperatura está por debajo de la crítica, como en nuestro caso, Dubinin asegura que el adsorbato estará en su fase líquida, cuando se encuentre suficientemente comprimido en el interior de los microporos. Así es de esperar que sea una buena aproximación considerar al volumen total aportado por los microporos como igual al volumen del adsorbato que se encuentra en fase líquida, dentro de la estructura del adsorbente.

Construcción de isósteras y análisis de datos

Partiendo de la ecuación de D-A y suponiendo que ρ_l no varía demasiado con la temperatura, puede considerarse que:

$$T \ln \left(\frac{P_s}{P} \right) = cte$$

$$T \ln P_s - T \ln P = cte$$

Por otro lado, sabemos que el calor latente de vaporización se relaciona con la pendiente de su curva de saturación a través de la ecuación de Clapeyron. Con algunas aproximaciones e integrando se obtiene:

$$P_s(T) = e^{(A - \frac{B}{T})}$$

Donde A y B son constantes positivas. Entonces:

$$T \left(A - \frac{B}{T} \right) - T \ln P = cte$$

Luego:

$$\ln P = (A + cte) - \frac{B}{T}$$

Se entiende entonces que, graficando $\ln P$ en función de $(-1/T)$ se obtienen rectas, las cuales representan líneas de concentración constante denominadas isósteras. Algunas posibles isósteras se representan a continuación.

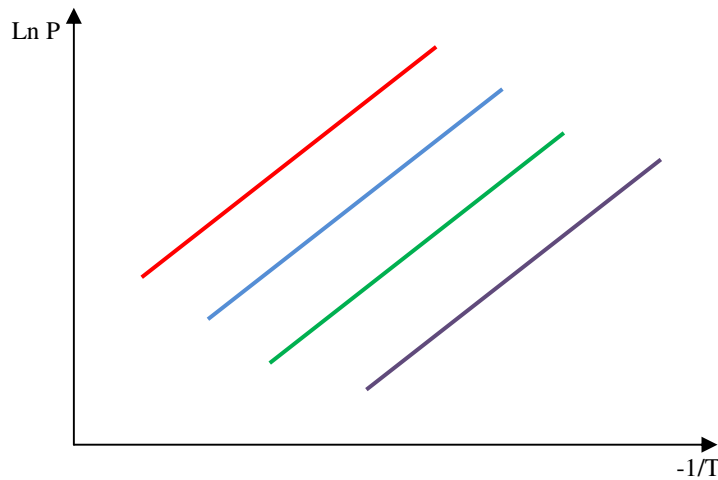


Figura. 5: Diagrama de Clapeyron mostrando posibles isósteras (X cte)

Determinación de los parámetros

Como se anticipó, se elige para el análisis del carbón la ecuación D-A, y recordando la linealización de la misma:

$$\ln\left(\frac{X}{\rho_l}\right) = \ln(W_0) - D \left(T \ln \frac{P_{sat}}{P}\right)^n$$

puede verse que, dado un cierto valor para n , si se grafica $\ln\left(\frac{X}{\rho_l}\right)$ en función de $\left(T \ln \frac{P_{sat}}{P}\right)^n$ quedará una recta de pendiente $-D$ y ordenada $\ln(W_0)$. En teoría, dicha recta contendría los puntos correspondientes a diferentes isósteras (figura 6). Estos puntos surgen de las mediciones a obtenerse con el dispositivo propuesto.

Naturalmente, no cabe esperar una alineación demasiado precisa debido a que son resultados empíricos. Por lo tanto, diferentes isósteras generarán diferentes nubes de puntos en el gráfico. Con esto, se ajustarán diferentes rectas cambiando el valor de n hasta dar con aquella que minimice el coeficiente de correlación utilizado.

En trabajos ya publicados anteriormente se muestran algunos parámetros correspondientes al carbón de referencia CNR115 y su comportamiento en el equipo de refrigeración solar ubicado en la Universidad de General Sarmiento. (Vera, et. al, 2011)

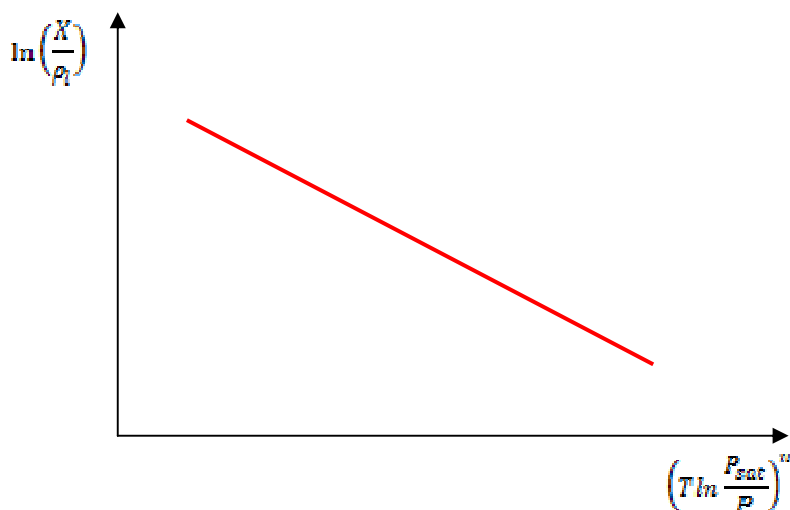


Figura. 6: Diagrama ideal de Dubinin- Astakhov para algunas posibles isósteras

PARTE EXPERIMENTAL

La morfología de los carbones activados es muy importante para sus aplicaciones finales y en este sentido los carbones activados pueden ser preparados en diferentes conformaciones como en polvo, granulares, fibras monolitos o en forma esférica (Romero-Anaya A.J, 2014). Los carbones ensayados en este trabajo se describen en la Tabla 1 de acuerdo a su morfología y a su origen.

MUESTRA N°	ORIGEN	DESCRIPCIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO
1	Marca Nordic, origen internacional	Granular
2	Marca Concarb, origen nacional	Granular GWP 12-40
3		Polvo pasa maya 50
4		Polvo micronizado
5	CNR-115, provisto por CABOT de origen internacional –Carbón de referencia.	Granular, partícula entre 0,8 y 4,0 milímetros de diámetro

Tabla 1. Carbones activados disponibles.

Los equipos de refrigeración solar que utilizan carbones activados aún no se han masificado por lo tanto las propiedades específicas que deberían tener aún no están definidas. Entre las propiedades más importantes de un carbón activado encontramos el área específica superficial, en principio mientras mayor sea el área superficial, mayor cantidad de metanol podría adsorberse. Pero el fenómeno de adsorción del metanol se produce en el microporo (poros entre 2 y 50 nm), entonces también será importante el tamaño de poros, distribución del tamaño de los poros y el volumen de microporos. El equipo utilizado para la medición de las propiedades texturales de los carbones activados mediante la técnica BET es el Micromeritics Accusorb 2100.

La interacción entre el carbón activado y el metanol va a depender de los compuestos químicos presentes en la superficie de los mismos, mediante la técnica FT-IR es posible obtener información de las uniones químicas presentes en los carbones conseguidos y comparar su similitud con el carbón de referencia; para la caracterización IR de los carbones activados se empleó un equipo de FT-IR Bruker IFS 66. Si estos resultados se complementan con los obtenidos por una titulación potenciométrica pueden sacarse conclusiones interesantes.

La química superficial puede estudiarse a partir de análisis térmicos, es decir, cambios en el carbón de acuerdo el calor absorbido o liberado por la muestra con un cambio de temperatura mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y cómo se modifica su peso con la temperatura mediante termogravimetría (TGA). En general ambas técnicas van acompañadas, entonces se puede intuir qué compuestos está presentes con los cambios de calor de acuerdo a bibliografía específica. Para este trabajo, el análisis TGA se realizó con un detector SHIMADZU tipo TGA-51 a una velocidad de

10°C/min entre temperatura ambiente y 600°C en una celda de platino, en aire. El análisis DSC se llevó a cabo con un detector SHIMADZU tipo DSC-60, en una celda de aluminio con tapa suelta a una velocidad de barrido de 10°C/min, registrando entre temperatura ambiente y 600°C, ambos en atmósfera de nitrógeno. Finalmente mediante microscopía electrónica de barrido SEM se determinó la morfología superficial de los carbones para comparar y encontrar similitudes con el carbón de referencia. El equipo utilizado fue un microscopio marca JEOL, modelo 6610 LV y un Phillips 505.

2- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar el área específica es una de las propiedades más importantes a tener en cuenta para el análisis de los carbones activados. En la Tabla 2 se presentan las propiedades texturales de los carbones en estudio. El área específica superficial BET del carbón N°5 de referencia es la mayor y con valor de 1566 m²/g, el área superficial de microporos de 1649 m²/g y su tamaño de poro es de 2nm. En el resto de los carbones activados el tamaño de poros es similar al carbón de referencia, pero si analizamos el área específica superficial y la de microporos el carbón n°2 (granular de Concarb) con valores de 870 y 1037 m²/g respectivamente es el que más se parece al carbón de referencia, lo mismo sucede con el volumen de microporos. El carbón n°5 presenta una curva tipo I correspondiente a una isoterma reversible, tipo Langmuir, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, correspondiente sólidos microporosos, en particular presenta una concavidad hacia abajo posiblemente debido a la presencia de supermicroporos y ultramicroporos.

MUESTRAS	ÁREA ESPECÍFICA SUPERFICIAL-BET [m ² /g]	TAMAÑO DE PORO- BET [nm]	ÁREA SUPERFICIAL DE MICROPOROS, (D-A) [m ² /g]	VOLUMEN DE MICROPORO LIMITANTE (D-A) [cm ³ /g]
C1	587	1,98	694	0,3
C2	870	1,97	1037	0,43
C3	797	2	984	0,41
C4	492	1,86	596	0,26
C5 (ref)	1566	2	1649	0,82

*D-A Dubinin-Astakhov

Tabla 2-Propiedades texturales de los carbones estudiados

Para conocer un poco más la química de los carbones se estudian por FT-IR las bandas características mediante esta técnica. En la figura 7 se muestran las bandas de absorción de los carbones estudiados en particular la que está marcada en negro es la correspondientes al carbón 5 de referencia donde además se indica el número de onda correspondiente. Las bandas observadas para el carbón de referencia son las siguientes: 3850, 3730, 3396, 2360, 1548, 1690, 1135, 663 y 529 cm⁻¹.

En la Tabla 3 se muestran los rangos de bandas estudiados y se indica si están presentes o no en los carbones estudiados. Por ejemplo, en todos los carbones se presentan: bandas mayores a 3500 cm⁻¹ que indican presencia de uniones O-H y/o agua libre, grupos funcionales oxigenados (uniones O-H) debido a su característica banda amplia e intensa en la región de 3000-3500 cm⁻¹ pudiendo atribuirse a la presencia de agua, alcoholes y fenoles, bandas entre 3000 y 2850 cm⁻¹, correspondientes a uniones C-H de compuestos saturados (alcanos), de 1690 cm⁻¹ con presencia de uniones dobles del tipo C=O (cetonas, aldehídos, ácidos carboxílicos y ésteres) y, la banda de 1450 a 1600 cm⁻¹ con presencia de anillos aromáticos. Se sabe además que la región entre 1200-700 cm⁻¹ se conoce como región de las huellas digitales denominada así porque en ella cada compuesto presenta un conjunto de bandas característico que lo diferencia del resto de los compuestos y que las bandas menores a 600 cm⁻¹ (Asadullah 2010, Labbé 2006).

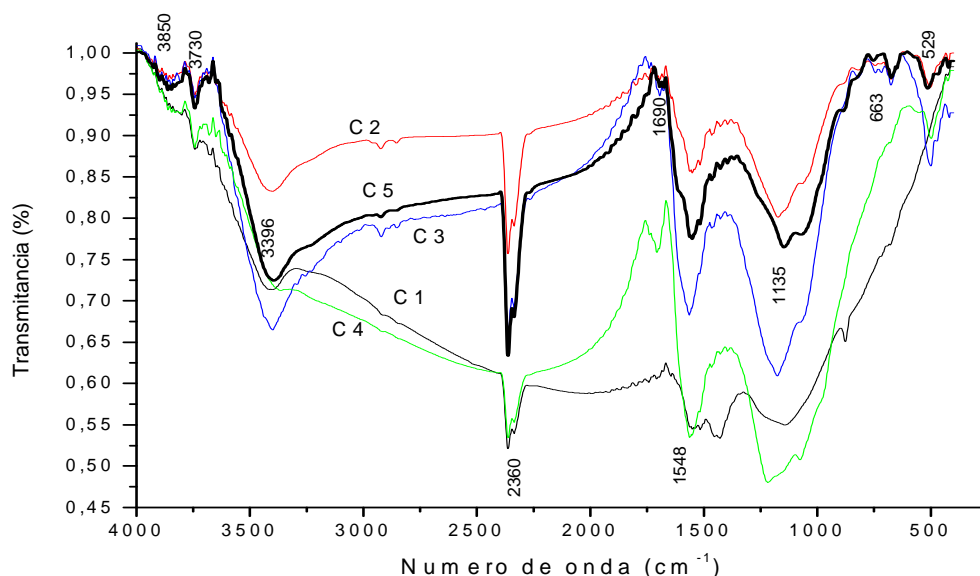


Figura 7- Espectros FT-IR de los carbones en estudio.

RANGO DE BANDA EN cm^{-1}							
	Mayor a 3500	3500-3000	3000-2850	1900-1670	1600-1450	1200-700	Menores a 600
C1	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	No
C2	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
C3	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
C4	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí
C5	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí	Sí

Tabla 3-Bandas presentes en los espectros FT-IR de los carbones estudiados

Si bien de acuerdo a la Tabla 3 en los carbones están presentes casi las mismas bandas de absorción, cada una presenta diferentes valores de transmitancia de acuerdo a la figura 7, pero la curva correspondiente al carbón 3 es la que mejor acompaña a la curva del carbón 5 de referencia, en segundo lugar el carbón 2 que presenta las mismas bandas pero difieren en algunos valores de transmitancia. En complemento con la espectroscopía encontramos la titulación potenciométrica.

La acidez en carbones activados se encuentra relacionada con el contenido de oxígeno. Los carbones activados que presentan propiedades de superficies ácidas, presentan un contenido de oxígeno mayor que los básicos y por lo tanto, presentan un comportamiento de intercambio de cationes, contrariamente a los básicos en donde sus propiedades se vinculan con el intercambio aniónico (Boehm 1994). Algunos de los grupos funcionales ácidos que pueden encontrarse en la superficie de los carbones son: grupos carboxilos, anhídridos carboxílicos, grupos hidroxilos, grupos carbonilos, grupos lactona o lactoles, quinonas, fenoles hidroxilicos (Bohem 1994).

El metanol es un alcohol orgánico, que posee una estructura similar a la del agua, ya que los alcoholes pueden ser comprendidos como compuestos derivados del agua en donde uno de sus átomos de hidrógeno es reemplazado por el grupo orgánico. El metanol se comporta como un ácido débil. Los alcoholes no reaccionan con bases débiles como las aminas o el ion bicarbonato, y únicamente reaccionan en grado limitado con hidróxidos metálicos como el NaOH. Sin embargo, los alcoholes reaccionan con metales alcalinos y con bases fuertes como el hidruro de sodio (NaH), el amiduro de sodio (NaNH_2), y los reactivos de Grignard. (Mc Murry).

Según los parámetros establecidos para la fuerza ácida: $E \geq 100$ mV muy fuerte; $0 \leq E < 100$ mV fuerte, $-100 \leq E < 0$ mV débil y $E < -100$ mV muy débil. En la Tabla 4 se observa que el carbón de referencia presenta una fuerza ácida de 19,3 y se encuentra dentro de la clasificación de Fuerte, de acuerdo a esta

clasificación el carbón 1 es el más cercano al carbón de referencia y en segundo lugar el carbón 2, esto es coherente con las curvas potenciométricas de la figura. 8.

MUESTRA	FUERZA ÁCIDA (MV)	CLASIFICACIÓN
C1	32,6	FUERTE
C2	57,4	FUERTE
C3	252,5	MUY FUERTE
C4	381,4	MUY FUERTE
C5 (ref)	19,3	FUERTE

Tabla 4- Comportamiento de las muestras en el ensayo potenciométrico.

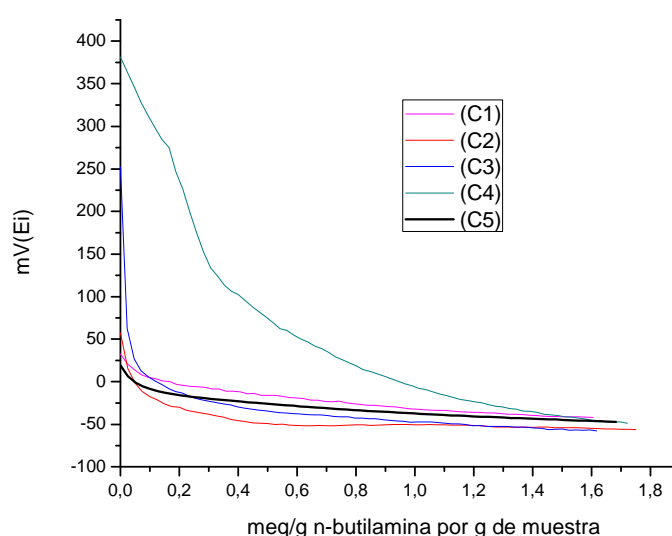


Figura 8. Curvas potenciométricas de los carbones estudiados.

Cuando aumenta la temperatura los grupos que se encuentran en la superficie pueden reaccionar liberando o absorbiendo energía, también ganando o perdiendo masa, estos cambios se pueden estudiar mediante barridos termogravimétricos como los análisis TGA-DSC. En la figura 9 observamos estas curvas para el carbón de referencia. Aquí se observa que antes de los 100°C la muestra presenta una pérdida de peso que se corresponde con la reacción exotérmica observada alrededor de los 75°C posiblemente debida a pérdida de agua superficial. Luego se observa una pérdida de peso casi constante hasta llegar a los 400°C donde la caída es abrupta, este cambio coincide con una absorción de energía posiblemente debida a la formación y liberación de un nuevo compuesto. En la figura 10 correspondiente al carbón 2 podemos observar que a medida que aumenta la temperatura, éste disminuye su peso (TGA) en un intervalo de temperatura de 0 a 100°C y se libera energía (proceso exotérmico) en un intervalo de 0 a 470°C, esto creemos que se relaciona con la pérdida de humedad que tiene el carbón. A partir 470 °C aproximadamente, se produce la pérdida total de toda la humedad que se encuentra adsorbida sobre el material, más la humedad unida químicamente al carbón activado, también creemos que se elimina otras sustancias que se encuentran en el carbón (óxidos, etc.), a partir de esta temperatura se puede observar un incremento de la ganancia de energía por parte del carbón, cuando este experimenta la mayor pérdida de peso.

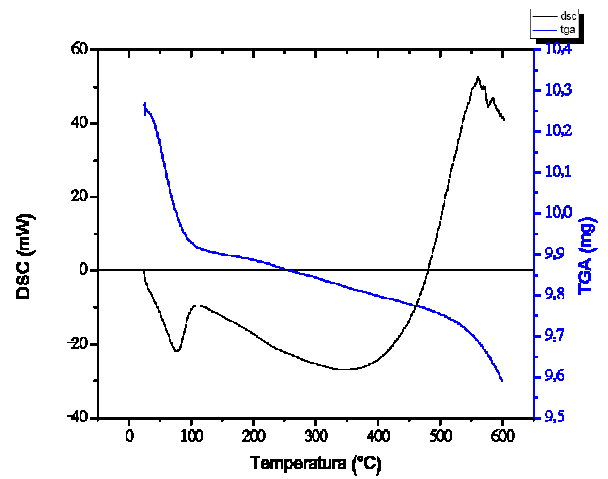
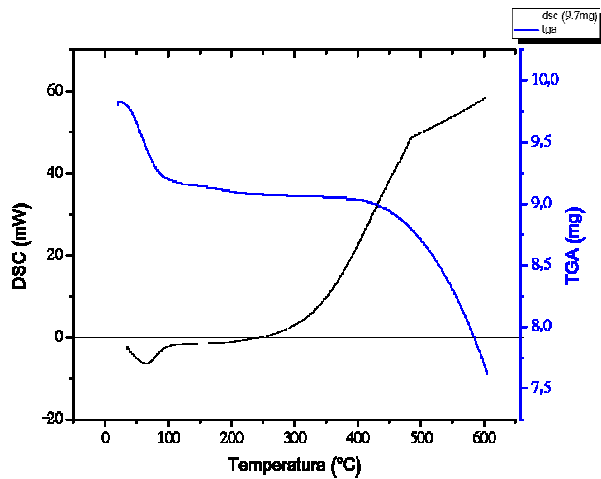


Figura 9- TGA-DSC del carbón 5 de referencia (izq.) y Figura 10- TGA-DSC del carbón 2(der.)

En conclusión podemos observar que ambos carbones presentan una pérdida de humedad superficial inicial antes de los 100°C por la reacción exotérmica. Luego de los 100°C ambos carbones siguen perdiendo peso al principio lentamente y luego en forma abrupta, pero el carbón 2 libera energía (reacción exotérmica) y el carbón 5 absorbe energía, es posible que en el primer caso se libere agua unida químicamente al carbón 2, mientras que en el carbón 5 podría estar formándose un nuevo compuesto y liberándose el cual absorbe mayor cantidad de energía de la que libera. En relación a los otros carbones activados tienen comportamientos similares al carbón 2. Aquí no podríamos aún sacar conclusiones acerca de cuál carbón es el más parecido ya que se requiere de un análisis más profundo que quedará como trabajo a futuro

Finalmente mostramos en la figura 11 se muestran las micrografías obtenidas mediante el microscopio de barrido electrónico donde la línea de escala corresponde a los 100 µm.

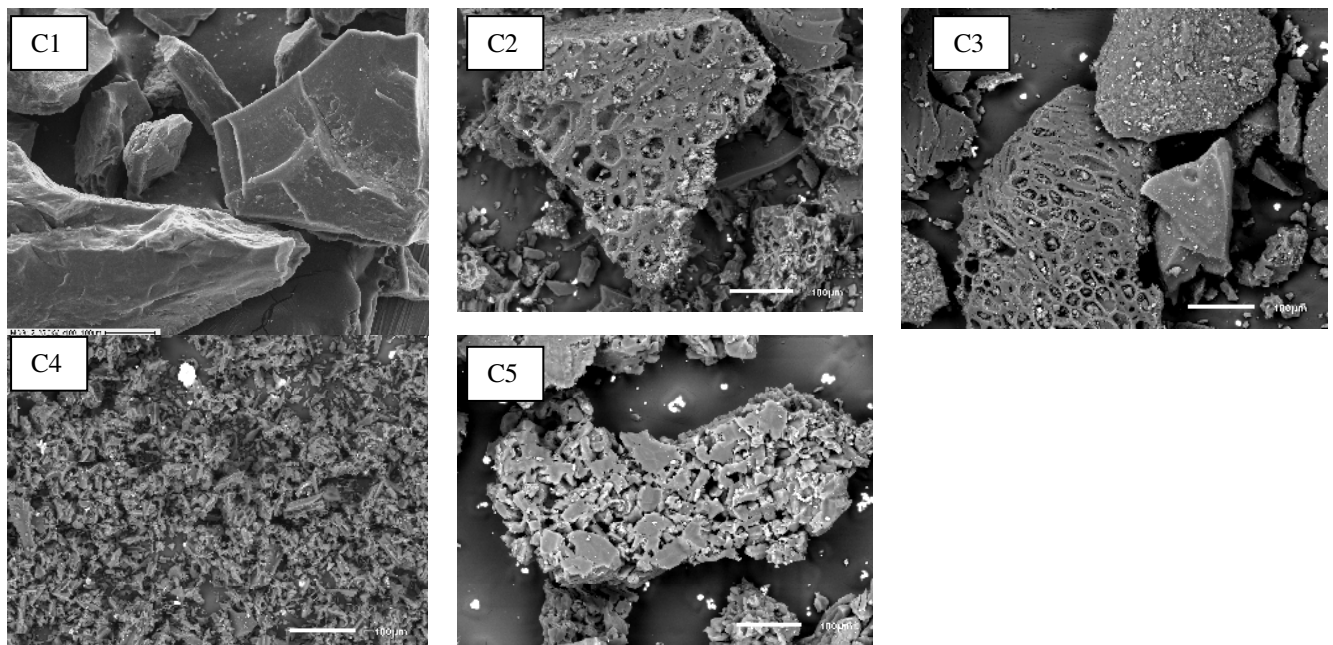


Figura13- Micrografías obtenidas de los carbones activados

De acuerdo a la información comercial el carbón de referencia C5 es obtenido con materia prima vegetal, luego es sometido a un proceso de fundición y a continuación de extrusión, obteniéndose cilindros entre 0,8 y 4,0 milímetros de diámetro(Cabot, 2016). El carbón 2 presenta un arreglo de poros similar a la que se encuentra en carbones activados provenientes de la cascara de maní (Mohammed Modu Aji, et al, 2015). El carbón 3 es similar al 2 que pudo haber sufrido una activación

física o química. Finalmente la muestra 4 presenta un posible origen vegetal con activación química a altas temperaturas (P. Lesnicenoks et al., 2017). En un principio respecto del carbón de referencia no hay parecido con los carbones estudiados es necesario un análisis más profundo para sacar conclusiones más acertadas acerca de su posible origen.

CONCLUSIONES

Se compararon 4 muestras de carbones activados tres de origen local y una de origen internacional con un carbón de referencia llamada CNR 115 de origen internacional, con el objetivo de encontrar aquel carbón que presentara similitudes con el carbón de referencia. Los carbones se estudiaron mediante las siguientes técnicas: Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR), Termogravimetrías y Calorimetría diferencial de Barrido (TGA-DSC), Titulación potenciométrica (TP), determinación de propiedades texturales mediante BETy en forma complementaria por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). De acuerdo a las técnicas BET, FT-IR y TP se encontró que el carbón activado C2 proveniente de la empresa Concarb fue el que presentó características similares al CNR 115, con el resto de las técnicas es necesario un estudio más profundo para sacar conclusiones similares. A futuro está previsto ensayar los carbones activados en el equipo de refrigeración instalado en la Universidad de General Sarmiento para sacar nuevas conclusiones.

REFERENCIAS

- Sánchez Díaz y González Bayón J. (2006). Diseño de un prototipo de refrigerador solar por adsorción, empleando carbón activado/metanol. Accesible en <http://www.cubasolar.cu/Biblioteca/Ecosolar/Ecosolar29/HTML/articulo02.htm>
- Vera, S. Sartarelli, A., Echarri, R., Cyrulies E., Samson. I. (2011). Prototipos de refrigeradores solares por adsorción. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* Vol. 15, Impreso en la Argentina. ISSN 0329-5184.
- Romero-Anaya A.J., Ouzzine, M, Lillo-Ródenas M.A., Linares-Solano A. (2014). Spherical carbons: Synthesis, characterization and activation processes. *Carbon* 68, pp.296 -307.
- Asadullah M., Asaduzzman M., Shajahan M., Golam M., Miyazawa T. (2010). Chemical and structural evaluation of activated carbon prepared from jute sticks for Brilliant Green dye removal from aqueous solution. *Journal of hazardous materials*. Vol. 174, pp 437-443.
- Labbé N., Harper D., Rials T. (2006). Chemical structure of wood charcoal by infrared spectroscopy and multivariate analysis. *Journal of agricultural and food chemistry*. Vol. 54, pp 3492-3497.
- Boehm H.P., 1994. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. Vol.32, N° 5 pp 759-769.
- Mc Murry J.,2008. *Química orgánica*. 7a. edición. Cengage Learning Editores, S.A. ISBN-13: 978-607-481-349-4. ISBN-10: 607-481-349-3.
- Cabot. (2016) <http://www.cabotcorp.com.ar/solutions/products-plus/activated-carbon/extruded>
- Modu Aji M, Gutti B. and Highina B. K (2015). Production and characterization of activated carbon from groundnut shell sourced in Maiduguri. *Columban J. Life. Sci*. Vol. 17 No. 1 18-24.
- Lesnicenoks P., Zvine M., Januskevica A., Muzikants V.L, Jurjans M.K., Kaprans K., Volperts A., Kucinskis G., Bajars G, Dobele G., Kleperis. *Bulgarian J. (2017). Chemical Communications, Nanostructured carbon materials as promoters of energy storage*. Volume 48, Special Issue E, pp.365-372.

ABSTRACT

The objective of this job is to study different active carbons, three from local origin and one from international origin, and compare them with the reference active carbon CNR 115. An accessible and low cost carbon is required. Carbons were characterized by techniques as FT-IR, TGA-DSC, TP, BET, and SEM. The granular carbon C2 from Concarb was very similar to the reference carbon because its specific area was higher than the rest of the carbons.

Keywords: Adsorption solar cooling, activated carbon, methanol