

Reforzamiento superficial vítreo de carbones activados granulares de baja activación

C. Feijoo¹, E. De la Torre¹ y R. Uribe^{2*}

¹Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Metalurgia Extractiva. PO-Box 17-01-2759, Quito, Ecuador.

²Escuela Politécnica Nacional, Departamento de Ingeniería Química. PO-Box 17-01-2759, Quito, Ecuador

Vitreous surface reinforcement in low activation granular activated carbon

Reforçament superficial vitri de carbons activats granulars de baixa activació

RECEIVED: 6 NOVEMBER 2017; ACCEPTED: 20 FEBRUARY 2018

SUMMARY

Activated carbon is used effectively in the mineral gold adsorption process as complex. Its performance essentially depends upon granular hardness, which is required to be greater than 90% in such applications. The lower this value is, the greater the losses of precious metal adsorbed in the fine carbon that remains in cyanide pulps that are discarded. This study evaluated the use of different vitreous materials as a mechanism of surface reinforcement in granular activated carbons of low activation through the determination of the hardness and production yield of the obtained carbon-glass composites. The incorporation of vitreous materials was studied, using sodium metasilicate pentahydrate, recycled glass bottles and commercial enamel frits as glass sources. The studied parameters were the amount, composition and grain size of the glassy loads, and the temperatures and times of thermal treatments. Initially, the low activation carbon presented a hardness of 90.8% and an irregular porous morphology. The obtained composites of activated carbon-glass salts, activated carbon-recycled glass, and activated carbon-glass frits, increased the hardness to values of 98.7; 93.5 and 94.2%; with yields of 66.7; 81.2 and 83.2%, respectively. It was found that the activated carbon-glass frit composite, presented the best hardness-yield of production compromise.

Keywords: Activated carbon; granular hardness; soluble salts; recycled glass; enamel frits.

RESUMEN

El carbón activado es utilizado eficientemente en el proceso de adsorción de oro mineral como complejo. Su eficiencia depende de durezas granulares superiores al 90 %, a valores menores se generan pérdidas eco-

nómicas importantes para el sector, relacionadas con las mermas del oro adsorbido en el carbón fino que se descarta en las pulpas cianuradas. En este estudio se evaluó el uso de materiales vítreos como mecanismos de reforzamiento superficial en carbones granulares de baja activación, a partir de la determinación de la dureza granular y el rendimiento de producción. Se estudió la incorporación de sustancias vítreas, utilizando como fuentes de vidrio metasilicato de sodio pentahidratado, vidrio de botellas y fritas de esmalte. Los parámetros estudiados fueron la cantidad, composición y granulometría de las cargas vítreas, y las temperaturas y tiempos de tratamiento térmico. Inicialmente el carbón presenta una dureza granular del 90,8 %, con la obtención de compósitos de carbón activado-vidrio sales, carbón activado-vidrio reciclado y carbón activado-vidrio fritas, la dureza se incrementa a valores de 98,7; 93,5 y 94,2 %, con rendimientos de producción del 66,7; 81,2 y 83,2 %, respectivamente. Siendo el compuesto carbón activado-vidrio fritas el que presenta el mejor compromiso dureza granular-rendimiento de producción.

Palabras clave: Carbón activado; dureza granular; sales solubles; vidrio reciclado; fritas de esmalte.

RESUM

El carbó activat és utilitzat eficientment en el procés d'adsorció d'or mineral com complex. La seva eficiència depèn de dureses granulars superiors al 90%, a valors menors es generen pèrdues econòmiques importants per al sector, relacionades amb les minves de l'or adsorbit en el carbó fi que es descarta en les polpes cianurades. En aquest estudi es va avaluar l'ús

*Corresponding author: rafael.uribe@epn.edu.ec

de materials vitris com a mecanismes de reforçament superficial en carbons granulars de baixa activació, a partir de la determinació de la duresa granular i el rendiment de producció. Es va estudiar la incorporació de substàncies vítries, utilitzant com a fonts de vidre metasilicat de sodi pentahidratat, vidre d'ampolles i frites d'esmalt. Els paràmetres estudiats van ser la quantitat, composició i granulometria de les càrregues vítries, i les temperatures i temps de tractament tèrmic. Inicialment el carbó presenta una duresa granular del 90,8%, amb l'obtenció de compòsits de carbó activat-vidre sals, carbó activat-vidre reciclat i carbó activat-vidre frites; la duresa s'incrementa a valors de 98,7; 93,5 i 94,2%, amb rendiments de producció del 66,7; 81,2 i 83,2%, respectivament. Sent el compost carbó activat-vidre frites el que presenta el millor compromís duresa granular-rendiment de producció.

Paraules clau: Carbó activat; duresa granular; sals solubles; vidre reciclat; frites d'esmalt.

INTRODUCCIÓ

Se conoce como carbón activado, CA, a todo material carbonoso que ha sido sometido a procesos químicos y/o físicos para aumentar su área superficial mediante la creación de porosidad en su estructura¹. Los materiales que forman un carbón activo están unidos por enlaces grafiticos, cuyos espacios se conocen como porosidad². El principal uso de este material de elevada área superficial interna (500-1500 m²/g) es la adsorción de sustancias, presentes tanto en fase líquida como en fase gaseosa³. La materia prima para su producción comprende un sin número de materiales entre los cuales se tiene carbón de origen mineral como el grafito y lignito; carbones de origen orgánico como desechos celulósicos de plantas madereras y alimenticias (huesos de frutas); y algunos derivados de plásticos, resinas y polímeros^{4,5}.

Por lo general, la porosidad se obtiene por pirólisis y gasificación del carbono presente en el material celulósico, como es el caso de la lignina y la celulosa. La temperatura de tratamiento térmico define su estructura, lográndose con el aumento de la temperatura una mayor estabilización de la estructura. La formación de redes tridimensionales compuestas de capas no lineales de seis a ocho carbones, unidas por enlaces reticulares establecen la dureza característica de carbones microporosos².

La microporosidad convierte al carbón activo en un material de alta superficie y de capacidad de retención extraordinaria. Por su parte, la meso y macroporosidad cumplen la función de retención de sustancias de mayor tamaño molecular en la superficie del carbón. Según el tamaño del poro el carbón se divide en tres tipos: microporosos con tamaños inferiores a 2 nm, mesoporosos con poros entre 2-50 nm y los macroporosos con porosidad mayor a los 50 nm⁴. Por otro lado, los carbones activos se clasifican por su granulometría en dos tipos: carbones granulares con tamaños

de grano mayores a 0,18 mm y los pulverizados que se presentan con una granulometría menor a 45 μm⁶.

Los carbones han sido utilizados frecuentemente en procesos de purificación de sustancias líquidas y gaseosas, la descontaminación de estas sustancias consiste en la eliminación de coloración, olores y sabores causados por elementos contaminantes⁷, por ejemplo, se han utilizado carbones activados en el estudio de la degradación del ion cianuro a cianatos de desechos provenientes de la extracción de oro de plantas metalúrgicas, y en la recuperación del complejo en el proceso de adsorción de oro de mineral de mina⁸.

Las principales características que debe presentar el CA que se utiliza en la recuperación de metales preciosos como el oro y la plata son: capacidad adsorptiva (24 mg Au/g CA), alta velocidad de adsorción (90 %/h de recuperación del oro en solución), durezas mayores al 98 % y distribución de tamaño de grano, entre mallas ASTM 6-12 (1,68 mm < Ø < 3,36 mm)⁸. En el caso del proceso de adsorción de oro, el carbón activado utilizado entra en contacto con las pulpas cianuradas, las cuales han sido obtenidas de la lixiviación de minerales auríferos con cianuro de sodio. El carbón es alimentado en contracorriente al flujo de la pulpa cianurada y el material preñado de oro es recuperado de los primeros tanques de almacenamiento. Luego, el carbón es desorbido en columnas de elución para recuperar el oro que ha sido adsorbido⁹.

Los carbones activos granulares utilizados en la recuperación de metales preciosos tienen durezas superiores al 95 %¹⁰⁻¹¹. Cuando éstos presentan baja resistencia mecánica, durezas < 80%, se ocasiona la eliminación del carbón impregnado de metal, como material fino en las pulpas cianuradas. El CA impregnado no puede ser recuperado, generando importantes pérdidas económicas en el proceso, relacionadas con las pérdidas del oro adsorbido en el carbón fino que se descarta en las pulpas. Por lo que en los últimos años, se han propuesto diversos métodos para reforzar la estructura de CA provenientes de materiales lignocelulósicos: método de carbón activado inmovilizado¹², impregnación de resinas fenólicas en el carbón activado¹³ e impregnación de vidrio en la superficie de carbones activados¹⁴. En todos los casos los criterios de selección de la materia prima apta para ser activada como CA son: materiales con una alta dureza y densidad, la presencia de un bajo contenido de materia inorgánica (cenizas) y la disponibilidad y el costo^{4,15}.

Para la obtención de recubrimientos vítreos a baja temperatura (θ < 1000°C) los diagramas ternarios son útiles en la determinación de la temperatura de fusión. A partir de éstos se puede deducir el efecto de la temperatura sobre los sólidos y las reacciones que pueden producirse entre sólidos. Aunque estos diagramas se aplican en condiciones de equilibrio termodinámico, en la práctica son muy útiles en condiciones de no equilibrio.

La sílice puede formar una matriz vítrea definida, pero su alta temperatura de fusión (1600 °C), está asociada a altos consumos energéticos y limita sus posibilidades de uso como recubriendo en distintos sustratos. Para lo cual, industrialmente son utilizadas sustancias que

reducen la temperatura de fusión del vidrio entre 800 y 1200 °C aproximadamente, como es el caso de los óxidos de metales de la I y II familia: K_2O , Li_2O , Na_2O , CaO , MgO , BaO y de otros metales como PbO , ZnO , y el óxido de boro (B_2O_3) que es el más usado industrialmente¹⁶. Los óxidos alcalinos logran disminuir la temperatura de fusión de la sílice, pudiéndose obtener vidrios por debajo de los 1000 °C, útiles para distintas aplicaciones, como en el caso de recubrimientos metálicos y otros sustratos, o los ensayos de impregnación de vidrio en la superficie de carbón activado, obtenidos a partir de sales de óxidos alcalinos¹⁴.

En las figuras 1 A-B se muestran los diagramas ternarios utilizados para la obtención de vidrios a base de borosilicato de sodio y de calcio, cuyos óxidos constituyentes son: sílice (SiO_2), óxido de boro (B_2O_3), óxido de sodio (Na_2O) / óxido de calcio (CaO)^{17, 18}.

Los vidrios sodocálcicos utilizados en la fabricación de vidrios de ventanas, vajillas y envases, tienen una composición química de 71-75% sílice (SiO_2), 12-16% óxido de sodio (Na_2O) y 10-15% óxido de calcio (CaO). Sus principales propiedades son: buena resistencia térmica y a la tensión, transmisión de la luz, químicamente inerte y su proceso de fabricación es muy económico¹⁹. El diagrama de la figura 1-A muestra la coexistencia de compuestos formados por los óxidos de silicio, de sodio y de boro, la introducción de la composición de un vidrio comercial en el diagrama, permite estimar que su temperatura de fusión será aproximadamente a 900 °C, valor de temperatura que es coincidente con las temperaturas de fusión de sales solubles para el reforzamiento de carbones activados¹⁴.

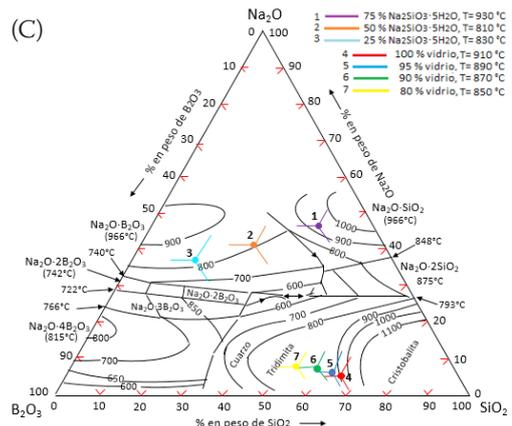
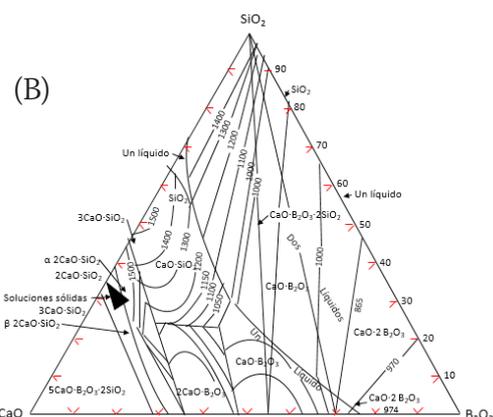
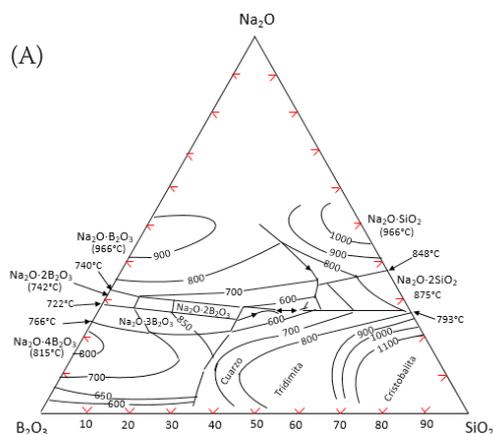


Figura 1. Diagramas ternarios utilizados para la obtención de vidrios: A) Sistema SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O ¹⁷, B) Sistema SiO_2 - B_2O_3 - CaO ¹⁸ y C) Sistema SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O ¹⁷, determinación de la temperatura de fusión de las cargas de sales solubles y de vidrio reciclado de botellas.

En ensayos de impregnación de vidrio sobre la superficie de carbones activados, utilizando metasilicato de sodio pentahidratado y tetraborato de sodio decahidratado como fuentes de vidrio, se logra incrementar en carbones de baja activación la dureza inicial del 58 % hasta valores del orden del 80 %¹⁴. Las condiciones óptimas encontradas en este proceso fueron recubrimientos vítreos obtenidos a partir de 50 g de carga fundente de composición 75 % $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ y 25 % $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, por cada 100 g de carbón, sometidos a 950 °C durante 3 horas. En este caso, se registró un rendimiento útil de los compósitos carbón activado – vidrio obtenidos de apenas el 46,1 %, debido a la cantidad de material fino que se produce en las operaciones de agitación y atrición, a las que son sometidos este tipo de carbones, así como a la generación de cenizas y la formación de vidrio en las paredes de los crisoles durante el proceso de obtención del recubrimiento vítreo.

En consecuencia, este trabajo se evaluará el uso de distintos materiales vítreos como mecanismos de reforzamiento superficial en carbones activados granulares de baja activación, a partir de la determinación de la dureza granular y el rendimiento de producción de los compósitos obtenidos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Las materias primas utilizadas corresponden a carbones activados derivados de materiales lignocelulósicos de cuesco de palmiste, provenientes de la Provincia de Santo Domingo, Ecuador. Cuando éste se somete a procesos de carbonización y de activación, se obtienen carbones activados con definidas propiedades físicas, químicas y de adsorción.

Se trabajó con un carbón granular pirolizado, denominado Carbón de Baja Activación (CBA), producido por activación física con vapor de agua y dióxido de carbono, a partir de cuesco de palmiste, con tamaños

de grano entre las mallas ASTM 4-8 (2,63 mm $< \phi < 4,75$ mm) e índice de yodo menor a 200 mg I₂/g. Las materias primas utilizadas para la impregnación de vidrio en la superficie del CBA fueron, el metasilicato de sodio pentahidratado (Na₂SiO₃·5H₂O) y tetraborato de sodio decahidratado (Na₂B₄O₇·10H₂O) como fuentes de sílice (SiO₂) para la formulación de los vidrios a base de sales solubles, vidrios de botellas recicladas y fritas comerciales para esmalte, utilizadas en procesos cerámicos industriales.

Para establecer la influencia de la impregnación de vidrio sobre los CBA, se determinó la dureza de los compósitos obtenidos, mediante el uso de la norma ASTM D3802²⁰, la cual especifica la dureza como la medida de la resistencia mecánica del carbón a la erosión y ruptura, cuando se somete a la acción de un agente externo sobre el mismo. Asimismo, se determinó el rendimiento del CBA, es decir, la proporción de CBA útil apto para ser utilizado en procesos de adsorción de sustancias en fase líquida, luego de sometido el carbón al proceso de incorporación de la superficie vítrea sobre su estructura. El rendimiento se obtiene a partir de la determinación de la relación masa final/masa inicial de compósito, la masa final considera las pérdidas por atrición, remoción de partes frágiles después de la fusión y finos, entre otras, la masa inicial de carbón activado incluye la masa de carga fundente.

Todos los compósitos fueron sometidos a ciclos de cocción en atmósfera reductora. Las temperaturas máximas de cocción se determinaron a partir del diagrama de fase SiO₂, B₂O₃, Na₂O, señalado en la figura 1-A. El cálculo de los porcentajes en peso de los constituyentes se determinó, en el caso de las sales solubles a partir de la composición química y el factor gravimétrico de vitrificación de los componentes²¹ y en el caso de los vidrios reciclados de botella y fritas comerciales para esmalte, a partir del análisis químico obtenido por espectroscopia de fluorescencia de rayos X (XRF-WDX modelo S8 Tiger, Spectra Pluss). En la figura 1-C se representan los puntos triples obtenidos, correspondientes a las temperaturas de fusión estimadas para las cargas propuestas con las sales solubles y las mezclas con el vidrio reciclado, utilizadas en esta investigación.

Impregnación de sales solubles en CBA.

Para determinar la cantidad óptima de carga de sales solubles a depositar en los CBA, es decir, la mínima cantidad de carga fundente necesaria para obtener un recubrimiento óptimo del carbón, se prepararon compósitos con 10, 20, 30, 40 y 50 g de carga fundente por cada 100 g de carbón. La composición de la carga fundente fue de 75 % metasilicato de sodio pentahidratado y 25 % tetraborato de sodio decahidratado. Para cada compósito de carbón de baja activación – vidrios de sales, CBA-VS, se preparó una solución de 300 mL de sales solubles, a la cual se le adicionó el carbón, manteniéndose en agitación durante 1 h a 90 °C, el exceso de agua en los compósitos se eliminó a 110 °C durante al menos 12 h. Seguidamente, los compósitos fueron sometidos a cocción en atmósfe-

ra reductora hasta los 950 °C con 3 h de meseta a la temperatura máxima, después del enfriamiento se lavaron con agua destilada a 600 rpm por un periodo de 15 min y fueron secados a 110 °C durante 4 h. Una vez determinada la cantidad óptima de carga fundente a impregnar en los CBA, se prepararon compósitos con distintas composiciones de carga fundente (25, 50 y 75 % de Na₂SiO₃·5H₂O), se sometieron a distintos ciclos térmicos (900, 950 y 1000 °C) y se efectuaron ensayos a distintos tiempos de permanencia a la temperatura máxima de cocción (1, 2 y 3 h).

Impregnación de vidrio reciclado en CBA.

A partir de la composición química del vidrio reciclado, obtenida por espectroscopia de fluorescencia de rayos X y del diagrama de equilibrio ternario de la figura 1-A, se diseñaron y prepararon mezclas de vidrio reciclado-bórax con proporciones de 0-5-10-20 % de bórax. Las mezclas se fundieron a 900, 950 y 1000 °C por un periodo de 1 h, a fin de determinar la temperatura óptima de fusión de la masa vítrea, en función de las estimaciones señaladas en diagrama de fase de la figura 1-C. Se obtuvieron por molienda tres tipos de polvos de vidrio de botella reciclado, con tamaños de partículas entre 150 $< \phi < 180$ μ m, 38 $< \phi < 150$ μ m, y $\phi < 38$ μ m, a partir de los cuales se prepararon las mezclas de vidrio reciclado-bórax. Una vez seleccionadas las mejores condiciones de obtención de la masa vítrea se prepararon los compósitos de carbón de baja activación – vidrio reciclado, CBA-VR, en relaciones de 200 g de cargas fundentes por 100 g de carbón, los cuales fueron sometidos al mismo proceso de impregnación, secado y ciclos térmicos descritos para las sales solubles.

Impregnación de fritas de esmalte en CBA.

Se prepararon mezclas de fritas comerciales para esmalte cerámico, de composición química variable, con proporciones de 5-10-20 % de bórax, a partir del diagrama de equilibrio ternario de la figura 1-A. Las mezclas se fundieron a 600, 700 y 800 °C por un periodo de 1 h, a fin de determinar la temperatura óptima de fusión de la masa vítrea. Seguidamente, se formularon compósitos de Carbón de Baja Activación-Fritas de Esmalte, CBA-FE, en relaciones de 50, 100 y 150 g de frita por 100 g de carbón, con adición de 0,5 % en peso de CMC, como mecanismo de fluidificación de la suspensión, obteniéndose pulpas con 60-70 % de sólidos, las cuales se agitaron mecánicamente durante 30 min y se sometieron a vacío por 15 min. Posteriormente todos los compósitos fueron sometidos al mismo proceso de impregnación, secado y ciclos térmicos descrito para las sales solubles.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Impregnación de sales solubles en CBA

En la figura 2, se reportan las durezas de los compósitos carbón de baja activación – vidrios de sales,

CBA-VS, obtenidos en función de las masas de cargas fundentes impregnadas por cada 100 g de CBA. Se observa que, con el aumento de la masa de las sales impregnadas, se obtienen compósitos de mayor dureza. Siguiendo la tendencia de la curva, se tendría que, si se trabaja con cargas fundentes superiores a 50 g/100 g CBA, la dureza alcanzaría valores cercanos al 100 %.

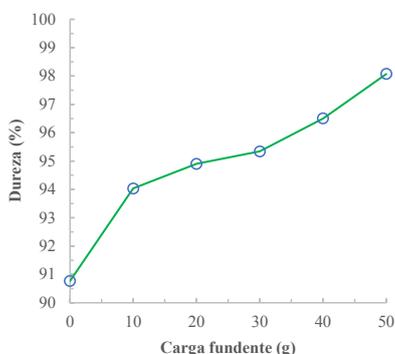


Figura 2. Influencia de la cantidad de carga fundente de vidrios de sales en la dureza de CBA. Compósitos sometidos a 950 °C durante 3 h a la temperatura máxima de cocción (sales 75 % $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 25% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

En estudios anteriores¹⁴, se determinó que ya con impregnaciones de 60 g de cargas fundentes por 100 g de carbón, la dureza del compósito no presenta incrementos considerables, por lo tanto, se llegó a un límite de concentración de impregnación de 50 g de sales formadoras de vidrio.

Es importante señalar que durante este proceso se alcanzan pérdidas importantes de peso en los compósitos, del 35 al 42 %, asociadas a la evaporación del agua ligada de las sales hidratadas y a la combustión del carbón. El porcentaje de humedad restante presente en los compósitos se encuentra aproximadamente entre 2,8 y 10,3 %, éste es eliminado en el proceso de secado a 110 °C durante 14 horas, trayendo como consecuencia el arrastre de parte de las sales solubles durante la evaporación del agua, culminando este proceso al final del tratamiento térmico realizado a los 950 °C.

En la Tabla 1, se observa que un aumento de metasilicato en la carga fundente, beneficia la dureza de los compósitos debido a que se favorece el proceso de impregnación y se incorpora un mayor porcentaje de sílice, en forma de vidrio sobre la superficie del carbón. La presencia de óxido bórico proporciona al vidrio mayor resistencia química, incrementa la fuerza mecánica, reduce la tendencia a la desvitrificación y baja el coeficiente de dilatación térmica, elementos que favorecen el comportamiento en servicio de la capa vítrea formada²². En todas las temperaturas de tratamiento se obtuvo que la mejor composición es la CAB-VS4, correspondiente a una composición de vidrio de sales de 75 % metasilicato de sodio pentahidratado y 25 % tetraborato de sodio decahidratado, sometida a 950 °C. Adicionalmente, se evidencia que la temperatura óptima de trabajo para alcanzar la mayor dureza es a 950 °C.

Tabla 1. Comportamiento de compósitos carbón de baja activación – vidrios de sales, CBA-VS, a diferentes temperaturas y composiciones de carga fundente, con tiempo de fusión de 3 h y 50 g de carga /100 g CBA.

Carbón	Temperatura (°C)	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (%)	Dureza (%)	Dureza promedio (%)
CBA	-	-	90,8	-
CBA-VS1	900	75	96,5	96,3 ± 0,1
CBA-VS2		50	96,3	
CBA-VS3		25	96,2	
CBA-VS4	950	75	98,1	97,4 ± 0,5
CBA-VS5		50	97,4	
CBA-VS6		25	96,6	
CBA-VS7	1 000	75	97,8	96,3 ± 1,2
CBA-VS8		50	96,5	
CBA-VS9		25	94,5	

En la figura 3, se muestran los rendimientos (pérdidas de material) de los compósitos CBA-VS obtenidos y sus durezas, en función del tiempo de exposición a la temperatura máxima de tratamiento (1-3 h de meseta). Se observa que con un tiempo de exposición de 1 hora los compósitos mantienen la mayor dureza y las menores pérdidas de material. Con el aumento del tiempo de cocción se afecta desfavorable el rendimiento de los compósitos, esto debido probablemente al efecto que tiene el tiempo de exposición en la reacción dada entre el oxígeno y los átomos de carbono. Una disminución del tiempo de exposición, mejora el rendimiento e incrementa la dureza, al contrarrestar la reacción O_2 -C o burn-off. Así, un incremento del tiempo de exposición involucra una mayor permanencia de las materias primas en procesos de combustión no controlados⁴.

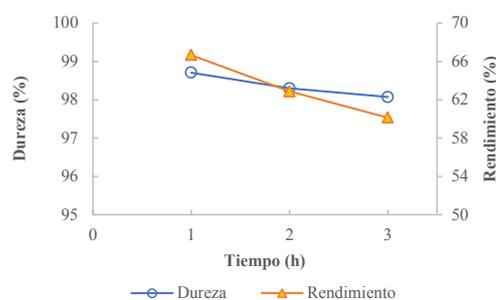


Figura 3. Comportamiento de compósitos de CBA-VS a diferentes tiempos de permanencia a la temperatura máxima de cocción ($T=950$ °C, 50 g de carga /100 g CBA, carga con 75 % $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

En este punto, se puede afirmar que las mejores condiciones de trabajo para la impregnación de vidrios de sales en carbones de baja activación, con un rendimiento de producción del 66,7 % son: 50 g carga fundente con una composición del 75 % de metasilicato de sodio pentahidratado y 25 % de tetraborato de sodio decahidratado, en una solución de 300 mL por cada 100 g CBA, una cocción en atmósfera reductora hasta los 950 °C, con 1 hora de meseta a la temperatura máxima de tratamiento. Obteniéndose a partir de este proceso compósitos CBA-VS con un incremento de 7,9 puntos en la dureza con respecto al carbón CBA sin impregnar, tal como se evidencia en la Tabla 1, comportamiento que es coincidente con los resultados presentados por Díaz¹⁴.

Impregnación de vidrio reciclado en CBA

Se observa del análisis químico del vidrio reciclado, obtenido por espectroscopia de fluorescencia de rayos X (66,9 % SiO₂; 4,3 % Na₂O; 2,4 % Al₂O₃; 0,8 % CaO; 0,8 % K₂O y 0,1 % P₂O₅) que el polvo de vidrio utilizado posee la composición típica de los vidrios de botellas, donde el componente mayoritario es la sílice formadora de la red vítrea, que otorga al vidrio importante resistencia mecánica y química, la presencia del óxido de aluminio actúa como un agente estabilizante de la red vítrea, incrementando la dureza y resistencia química del vidrio²³.

En la figura 4, se muestran las imágenes de las mezclas vidrio reciclado-bórax sometidas a fusión entre 900 y 1000 °C. La incorporación de bórax en distintas proporciones a la mezcla permite reducir la temperatura de fusión del vidrio reciclado, en general las mezclas con proporciones inferiores al 10% de bórax presentaron infundidos al final del proceso térmico, salvo las muestras tratadas a 1000 °C (Figura 4-F). En el caso de las cargas compuestas de polvos de vidrio con tamaño inferior a 38 μm fundieron parcialmente y a mayor temperatura ocurre el fenómeno de recogido de la masa (Figuras 4-B-D), este defecto podría ocasionar irregularidades y fallas en la impregnación del vidrio sobre el carbón.

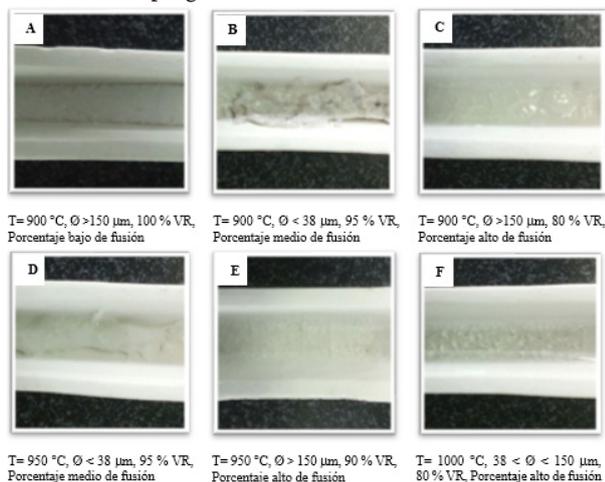


Figura 4. Imágenes de la fusión de las masas vítreas obtenidas a partir de mezclas vidrio reciclado-bórax, sometidas a 1 hora de meseta a la temperatura máxima de tratamiento.

El aspecto vítreo de las mezclas es notorio cuando se incrementa la concentración de bórax añadido a las mismas, favoreciendo la disminución de la temperatura de fusión de la mayoría de las materias formadoras de vidrio²⁴. La mayoría de las composiciones vítreas que lograron fundir vienen acompañadas de tensiones, fenómeno generado debido a que las capas exteriores al enfriarse más rápido, alcanzan un estado de rigidez y se contraen, impidiendo que el interior estando más caliente relaje sus tensiones¹⁷. Por lo cual, las capas profundas se encuentran sometidas a fuerzas de compresión, en cambio, en los exteriores del vidrio se ejercen fuerzas de tracción, ocasionando el agrietamiento de la masa vítrea. Asimismo, en procesos de enfriamiento no controlados, debido a las tensiones generadas, el vidrio presenta agrietamiento en todo su volumen²⁵.

El aspecto físico superficial de este vidrio, se caracteriza por presentar ondulaciones, imperfecciones y agrietamiento. La mezcla con una granulometría Ø ≥ 150 μm y con un 80 % de vidrio, tratada a 900 °C fundió completamente, presentando el mejor comportamiento a la más baja temperatura (Figura 4-C). El tamaño recomendado de las partículas constituyentes del vidrio en la fusión está entre los 0,1-0,5 mm, encontrándose esta mezcla dentro del rango recomendado, ésta mezcla posee un estado vítreo definido, pero el agrietamiento se genera debido a las tensiones producidas en el enfriamiento no controlado de las mismas¹⁷. En el caso de la fusión a 950 °C, la mezcla con una granulometría Ø ≥ 150 μm y con un 90 % de vidrio fundió completamente, presentando el mejor comportamiento (Figura 4-E). Para la obtención de los compósitos CBA-VR se seleccionaron las cargas fundentes que presentan las mejores características vítreas: fusión completa de las materias primas, transparencia total, superficie lisa y baja proporción de agrietamiento; con la consideración de utilizar la menor temperatura de fusión, a fin de evitar las pérdidas de material carbonoso, causadas por la reacción de combustión entre el carbón y el oxígeno, presente en la atmósfera del horno.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la impregnación de vidrio en el CBA. La dureza del compuesto obtenido a 900 °C, a partir de la mezcla seleccionada, no muestra un incremento considerable, respecto al CBA, por el contrario, el tratamiento térmico a 950 °C presenta valores considerables de reforzamiento de la matriz del carbón. La dureza de los compósitos CBA-VR aumenta con el incremento del porcentaje de vidrio, la mayor presencia de sílice (SiO₂) en la carga fundente favorece el reforzamiento de la superficie del carbón. Con la reducción del diámetro del polvo de vidrio, las durezas de los compósitos presentan valores menores, es probable que al fundir a mayor velocidad las cargas fundentes se produzca el fenómeno de recogido de la masa vítrea y como resultado se tiene que el vidrio no haya sido adherido a la superficie del carbón. El compuesto que presentó el mejor rendimiento de producción (81,2 %) y mejor resistencia mecánica fue el obtenido con una carga fundente de 90 % de vidrio reciclado y 10 % bórax, con un tamaño de grano Ø > 150 μm, relación carga/carbón de 2/1, temperatura y tiempo de fusión de 950 °C y 1 h, respectivamente. Este presenta un incremento en la dureza de 2,6 puntos respecto al carbón de baja activación, CBA.

Tabla 2. Influencia de la impregnación de vidrio reciclado en la dureza de los compósitos CBA-VR (t= 1 h).

Carbón	Temperatura (°C)	Granulometría vidrio (mm)	Composición vidrio (%)	Dureza (%)
CBA	-	-	-	90,8
CBA-VR1	900	150 < Ø < 180	80	91,8
CBA-VR2	950	150 < Ø < 180	80	92,2
CBA-VR3			90	93,4
CBA-VR4		38 < Ø < 150	80	91,9
CBA-VR5			90	92,5
CBA-VR6			80	90,2
CBA-VR7		Ø < 38	90	91,3

Impregnación de fritas comerciales en CBA

Del análisis químico realizado a las fritas comerciales para esmalte cerámico, obtenido por espectroscopia de fluorescencia de rayos X, 58,0-44,8-55,3 % SiO₂; 20,8-12,1-4,9 % Al₂O₃; 19,1-7,2-21,5 % CaO; 3,7-1,9-3,2 % K₂O; 2,2-4,5-1,9 % Na₂O; 0,7-0,1-11,2 % MgO; 0,2-10,1-0,1 % BaO; 0,1-18,0-0,1 % ZnO; 0,1-0,1-0,1 % P₂O₅; 0,1-0,1-0,1 TiO₂ y 0,2-0,1-0,2 % Fe₂O₃ para las fritas 1-2-3, respectivamente. Se observa para las fritas 1 y 3 la importante proporción de CaO presente, para la frita 2 las proporciones de BaO y ZnO y en la frita 3 la presencia significativa de MgO. El óxido de calcio aumenta la resistencia química y mecánica del esmalte, el óxido de magnesio se comporta igual que el CaO, pero su presencia contrarresta la aparición de desvitrificaciones en el vidrio. El óxido de bario y el óxido de zinc mejoran la elasticidad, actúan como fluidificantes, incrementan la resistencia a la tracción y la compresión, disminuyen el coeficiente de dilatación térmica y aumenta la dureza y resistencia química de la frita^{17,26}.

En la figura 5, se muestran las imágenes de las mezclas fritas de esmalte-bórax sometidas a fusión entre 600 y 800 °C. Al igual que en caso del vidrio reciclado la incorporación de bórax a la mezcla en distintas proporciones permite reducir la temperatura de fusión de la frita.

En general las mezclas tratadas a 600 °C, no presentaron signos evidentes de fusión de la masa vítrea (Figura 5-A). De la misma manera, a 700 °C todas las mezclas con proporciones inferiores al 10 % de bórax presentaron infundidos al final del proceso térmico. En el caso de los tratamientos a 800 °C todas las fritas con un 20 % de bórax presentaron un excelente comportamiento de fusión de la masa vítrea, razón por la cual estas mezclas fueron utilizadas en el proceso de impregnación del CBA.

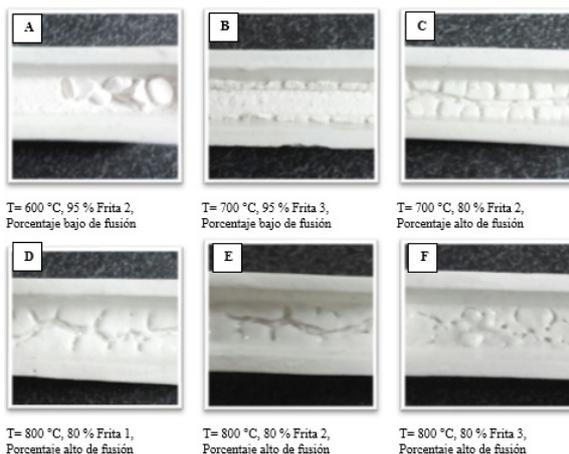


Figura 5. Imágenes de la fusión de las masas vítreas obtenidas a partir de mezclas fritas de esmalte-bórax, sometidas a 1 hora de meseta a la temperatura máxima de tratamiento.

Los resultados de los ensayos de dureza realizados sobre los compósitos CBA-FE, obtenidos a relaciones de carga Frita/CBA de 0,5:1, 1:1 y 1,5:1, tratados a 700 y 800 °C - 1 hora, expuestos en la figura 6, evidencian que los compósitos obtenidos a 700 °C no presentan un cambio considerable con respecto a la dureza del carbón sin im-

pregnación. A ésta temperatura no hay influencia de la cantidad de cargas fundentes impregnadas en el CBA.

En los compósitos CBA-FE tratados a 800 °C se observa un incremento considerable de la dureza respecto al aumento de la masa de material vítreo impregnado, siendo el compósito CBA-FE (80 % frita 2 - 20 % bórax), con una relación carga/CBA de 1:1, tratado a 800 °C - 1 hora, a partir del cual se obtiene un incremento en la dureza de 3,4 puntos. En el proceso de lavado de los compósitos, se observó que no toda la masa fundida se adhiere a la superficie del carbón, ésta se separa mediante el tamizado en la fracción de los materiales finos. Este fenómeno puede ser causado por el recogido y reventado del esmalte, que en algunas áreas del carbón no pudo ser impregnado. En algunos casos, se formaron complejos de fritas del tamaño nominal de los carbones, los cuales son fácilmente identificables por su color blanco-grisáceo y por su morfología de aspecto rugoso-poroso.

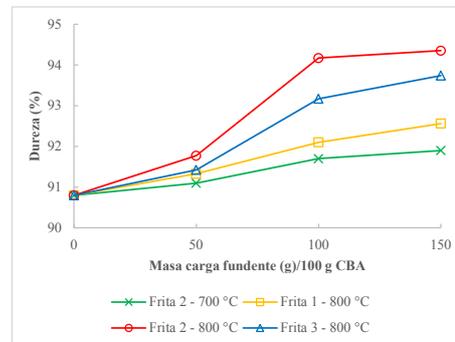


Figura 6. Durezas de los compósitos carbón CBA-FE fundidos a 700 y 800 °C y 1 h con respecto a la masa de carga fundente de diferentes fritas.

En la figura 7, se muestran los valores de la dureza y de los rendimientos de producción de los compósitos CBA-FE, en relación carga/carbón de 1:1, obtenidos en función de tiempos cortos de exposición a la temperatura máxima de tratamiento (15-60 min. de meseta). Se observa que con un tiempo de exposición de 1 hora los compósitos alcanzan la mayor dureza, se nota que el aumento del tiempo de cocción afecta desfavorable el rendimiento de los compósitos, esto es debido probablemente al efecto que tiene el tiempo de exposición en la reacción dada entre el oxígeno y los átomos de carbono.

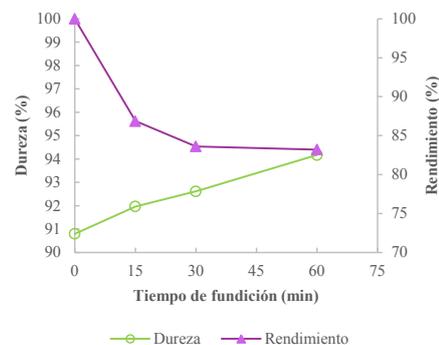


Figura 7. Comportamiento de compósitos de CBA-FE a diferentes tiempos de permanencia a la temperatura máxima de cocción (T= 800 °C, relación de carga 1:1, mezcla 80% frita - 20% Bórax).

Se atribuye que a mayor tiempo las materias constituyentes del esmalte funden con facilidad, se reduce la aparición de fallas y la adherencia es buena en comparación con los tiempos menores²⁷. Las pérdidas importantes de la masa de carbón se cargan a la combustión, debido a la exposición a alta temperatura y a la atmósfera oxidante de la cámara del horno²⁸. Así, se prevé que el rendimiento de obtención de los compósitos disminuirá con el incremento del tiempo de exposición a alta temperatura.

En la Figura 8 se presentan las imágenes del carbón de baja activación y de los compósitos CBA-vidrios obtenidos. La imagen de la Figura 8-A, muestra la variedad de formas, tamaños y de irregularidades superficiales de los carbones activados granulares de baja activación. Los granos con superficies rugosas, acanaladas y/o angulares son más fáciles de fracturar y de reducir de tamaño, cuando son expuestos a la abrasión y desgaste. En el compósito CBA-VS (Figura 8-B), se evidencia la formación de una capa vítrea homogénea sobre la superficie del CBA, lo que produce el reforzamiento observado, en los niveles de dureza alcanzados. Granos con superficies más homogéneas poseen una mayor resistencia al desgaste mecánico. Sin embargo, la reducción del área superficial debido al taponamiento de la porosidad, causado por la acción de las cargas fundentes impregnadas, limitará el uso de estos compuestos, asimismo el alto porcentaje de pérdidas de producción asociadas al proceso de obtención.



Figura 8. Imágenes de microscopía óptica de los carbones: A) carbón de baja activación, B) compósito CBA-vidrio de sales solubles, C) compósito CBA-vidrio reciclado y D) compósito CBA-vidrio de fritas.

Por el contrario, en los compósitos CBA-VR y CBA-FE (Figuras 8-C y 8-D), la impregnación de la masa vítrea se realiza de manera heterogénea y selectiva sobre la superficie rugosa del CBA, permitiendo que el carbón no pierda por completo su capacidad de adsorción y generando mecanismos de reforzamiento superficial tipo ancla. Asimismo, las pérdidas de producción asociadas a la obtención de estos compósitos resultan muchos menores, garantizándose tanto el reforzamiento como la capacidad de absorción de los CBA.

CONCLUSIONES

El uso de sales solubles como precursor vítreo en carbones granulares de baja activación genera un incremento de ocho puntos en la dureza granular del CBA con respecto al carbón sin impregnación, con un rendimiento de producción del orden del 60 %. El tipo de impregnación superficial y recubrimiento vítreo homogéneo formado sobre los granos de CBA anula en gran proporción la porosidad del CBA, limitando su uso posterior en procesos de adsorción de metales preciosos.

La incorporación de material vítreo en carbones granulares de baja activación, a partir de vidrio reciclado y de fritas comerciales de esmalte, incrementa la dureza granular del CBA en 4 puntos aproximadamente. La impregnación superficial de la masa vítrea se realiza de manera heterogénea y selectiva sobre la superficie rugosa del CBA, permitiendo que el carbón no pierda por completo su porosidad y capacidad de adsorción. Asimismo, las pérdidas de producción asociadas a la obtención de estos compósitos resultan muchos menores ($\approx 20\%$), garantizándose así el reforzamiento y manteniéndose la capacidad de adsorción de los CBA. Siendo el compuesto carbón activado-vidrio fritas el que presenta el mejor compromiso dureza granular-rendimiento de producción.

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen por el auspicio financiero del proyecto PIS 039-12, ejecutado en el Departamento de Metalurgia Extractiva de la Escuela Politécnica Nacional del Ecuador.

REFERENCIAS

1. Chowdhury, Z. D.; Summers, R. S.; Westerhoff, G. P.; Leto, B. J.; Nowack, K. O.; Corwin, C. J. *Activated Carbon: Solutions for Improving Water Quality*, 1era ed.; American Water Works Association: USA, 2013.
2. Marsh, H.; Rodríguez, F. *Activated Carbon*, 1era ed.; Elsevier: Great Britain, 2006.
3. Deiana, A. C.; Petkovic, L. M.; Noriega, S. E. Carbón Activado a Partir de Materias Primas Regionales. *Inf. Tecnol.* **1998**, *9*, 89-94.
4. Gómez, A.; Klose, W.; Rincón, S. *Carbón Activado de Cuesco de Palma: Estudio de Termogravimetría y Estructura*, 1era ed.; Kassel University Press: Bogotá, 2010.
5. Asimbaya, C.; Rosas, N.; Endara, D.; Guerrero, V. H. Obtención de Carbón Activado a Partir de Residuos Lignocelulósicos de Canelo, Laurel y Eucalipto. *Rev. Politec.*, **2015**, *36*, 24-29.
6. ASTM D2652. Terminology Relating to Activated Carbon. <https://www.astm.org/Standards/D2652.htm> (acceso May 01, 2017).
7. Çeçen, F.; Aktas, O. *Activated Carbon for Water and Wastewater Treatment: Integration of Ad-*

- sorption and Biological Treatment*. John Wiley & Sons. 2011
8. Marsden, J. O.; House, C. L. *The Chemistry of Gold Extraction*, 2da ed.; Society for Mining, Metallurgy and Exploration: USA, 2006.
 9. Bartlett, R. W. *Solution mining: Leaching and Fluid Recovery of Materials*, 2da ed.; Overseas Publishers Association: Amsterdam, 1998.
 10. Schaeffer, K. Actualización del Mercado de carbón Activado 2013 o, la Convulsión del Carbón. http://www.agualatinoamerica.com/docs/pdf/June_Schaeffer.pdf (acceso Mar 15, 2016).
 11. Adams, M. D. *Gold Ore Processing: Project Development and Operations*, 2da ed.; Elsevier: Singapore, 2016.
 12. Beltrán, S. Cianuración de Minerales Auríferos y Adsorción de Oro y Plata con Carbón Activado Inmovilizado (IAC). Tesis. Escuela Politécnica Nacional. Ene 2012.
 13. Miño, R. Carbón activado con Mayor Dureza para el Tratamiento de Minerales Auríferos. Tesis. Departamento de Metalurgia Extractiva. Escuela Politécnica Nacional. 2004.
 14. Díaz, D. Desarrollo y Caracterización de Compósitos de Carbón Activado Vidrio para la Recuperación de Oro. Tesis. Pontificia Universidad Católica del Ecuador. Jun 2015.
 15. Bandosz, T. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, 1era ed.; Interface Science and Technology: New York, 2006.
 16. Rapp, G. R. *Archaeomineralogy*, 1era ed.; Springer Science & Business Media: Berlín, 2002.
 17. Fernández, J. M. *El Vidrio*, 1era ed.; Consejo Superior de Investigaciones Científicas: Madrid, 1991.
 18. Marrillet, J. y Rottner, B. Process for packaging radioactive wastes in the form of synthetic rock. US8481799 B2, Julio 9, 2013.
 19. Grau, M.; Muñoz, E. *Ingeniería Química*, 1era ed.; Univesidad Nacional de Educación a Distancia: Madrid, 2013.
 20. ASTM D3802. Standard Test Method for Total Ash Content of Activated Carbon. www.astm.org (acceso Dic 05, 2015).
 21. Shelby, J. E. *Introduction to Glass Science and Technology*, 2da ed.; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2005.
 22. Bray, C. *Dictionary of Glass: Materials and Techniques*, 2da ed.; A & C Black: Filadelfia, 2001.
 23. Caselles, M. J.; Gómez, M. R.; Molero, M.; Sardá, J. *Química Aplicada a la Ingeniería*, 1era ed.; Universidad Nacional de Educación a Distancia: Madrid, 2015.
 24. González, J. A.; Túnez, F.; Ruiz, M. En *Sociedad Argentina de Materiales*, 7° Congreso de Metalurgia y Materiales, San Nicolás (Buenos) Aires, Argentina, 2007.
 25. Borsella, G. A. Defectos frecuentes del vidrio: Definición, clasificación y caracterización. *Ceram. Crist.* **2009**. 6-7.
 26. Vielhaber, L. *Tecnología de los Esmaltes*, 1era ed.; Reverté S.A.: Barcelona, 2002.
 27. Yáñez, E. V. Estudio de la Dosificación de los Óxidos de Litio y de Boro en Función de la Temperatura de Maduración de un Esmalte Porcelánico Elaborado para Recubrir Piezas de Aluminio. Tesis. Escuela Politécnica Nacional. Mar 2014.
 28. Jerez, C. M. Diseño de una Planta para la Obtención de Carbón Activado a Partir de Cuesco de Palmiste (*elaeis guinéens*) Mediante Activación Química con Cloruro de Zinc. Tesis. Escuela Politécnica Nacional. Jul 2014.