

## **DESARROLLO DE MICROFIBRAS DE CARBON DE BAJA PUREZA Y SU EVALUACIÓN EN LA ELIMINACIÓN DE METALES PESADOS DEL AGUA**

**Juan Carlos Tapia Picazo<sup>1\*</sup>, David Vásquez Chávez<sup>1</sup>, Adrian Bonilla Petriciolet<sup>1</sup>, Antonio Champion Coria<sup>2</sup>, Alberto Alvarez Castillo<sup>2</sup>, J. Gabriel Luna Bárcenas<sup>3</sup>**

- 1) Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica, Instituto Tecnológico de Aguascalientes. Av. Adolfo López Mateos No. 1082 Ote., Fracc. Bona Gens, C.P.20256. Aguascalientes, Ags., Correo electrónico: [tapiajc@hotmail.com](mailto:tapiajc@hotmail.com)
- 2) Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Záratepec, calzada Tecnológico 27, Záratepec, Morelos (México), C.P. 62780.
- 3) Centro de Investigación y Estudios Avanzados del IPN, unidad Querétaro, Libramiento Norponiente 2000, Fracc. Real de Juriquilla, Querétaro, México, C.P. 76060.

*Recibido: Febrero 2012; Aceptado: Agosto 2012*

### **RESUMEN**

Una aplicación importante de la fibra acrílica es como fibra precursora de fibra de carbón. La fibra de carbón es una fibra que se utiliza normalmente como material de refuerzo en materiales de alto rendimiento (ligeros, alta resistencia, flexibles, etc...). Cabe mencionar que la fibra acrílica para utilizarse en la fabricación de una fibra de carbón de calidad requiere de características especiales, como son: alta tenacidad, bajo nivel de impurezas, nivel de porosidad bajo, composición química que favorezca la permeabilidad de la fibra y la disminución de la temperatura de reblanquecimiento, además de un peso molecular promedio alto, principalmente. En este proyecto se presenta el desarrollo de un proceso de fabricación de microfibras de carbón que permite el control de diferentes niveles de pureza y propiedades físico-químicas de las mismas, para poder utilizarlas en aplicaciones especiales. El proceso de producción incluye las etapas de reacción, hilatura (extrusión) y carbonización. Respecto al proceso de hilatura se presenta el diseño y construcción de un prototipo experimental. En el presente trabajo se muestra la evaluación y caracterización de las microfibras de carbón obtenidas, en la reducción de metales pesados presentes en el agua (plomo) con el objetivo de maximizar rendimientos y eficiencias.

**Palabras claves:** microfibras de carbón, fibras estabilizadas, fibras de carbón activadas, remoción de plomo, fibras precursoras de carbón.

### **ABSTRACT**

An important acrylic fiber application is as carbon fiber precursor. The carbon fiber is normally used like composite material in high performance materials (light, high strength, flexible, corrosion resistance, etc...). In order to use acrylic fiber in obtaining high quality carbon fibers, especial characteristics are required, like: high tenacity, low impurities level, low void fraction and chemical composition than improves fiber permeability and reduction of Tg temperature, also including high average molecular weight. In this study, it is shown the development of a carbon microfibers production process than permits the control of different purity levels and physical-chemical properties of the fibers to use them in special applications. The production process includes reaction, extrusion (spinning) and carbonization steps. For spinning stage are show the design and construction of an experimental prototype. In this study it is presented the characterization of the produced microfibers, and their evaluation as materials for reducing heavy metals (lead) present in water solution, with the objective to maximize performance and efficiency.

**Key words:** carbon microfibers, stabilized fibers, activated carbon fibers, lead reduction, carbon precursor fiber.

### **INTRODUCCIÓN**

Los metales pesados representan una de las principales fuentes de contaminación en el agua. Parte de los responsables de esto son las industrias ya que descargan en sus efluentes diferentes metales pesados que son tóxicos tales como el cromo, cadmio, cobre, plomo, entre otros. Al plomo,

considerado como uno de los metales pesados peligrosos por su elevada toxicidad, se le atribuyen diferentes enfermedades tales como afectar al funcionamiento del hígado, y el riñón, entre otros [1].

Existen varias técnicas para remover el plomo de aguas contaminadas, entre las que se pueden mencionar la precipitación química, resinas de intercambio iónico, separación con membranas, adsorción, etc.... [2]. La adsorción presenta ventajas de economía, debido a que se puede realizar usando derivados de materiales de desecho. Entre los diferentes materiales adsorbentes están microfibras de carbón activado, las cuales presentan grandes áreas superficiales, capacidad y velocidad de adsorción superiores en comparación con otros materiales como los polvos o gránulos de carbón activado [3]. Aunque existen gran variedad de microfibras basadas en distintos precursores, procesos químicos y tecnológicos, su preparación conlleva a las siguientes etapas comunes:

1. Hilatura (extrusión) para obtener las fibras a partir de una solución de polímero.
2. Estabilización de las fibras hiladas mediante pre-oxidación o estabilización térmica para evitar que la fibra se funda en el posterior proceso de carbonización.
3. Carbonización en atmósfera inerte (1200 – 1400 °C).

Con estas etapas se obtienen las denominadas fibras de carbono de uso general (FCUG). Para obtener fibras de carbono de altas prestaciones (FCAP), fibras de carbono conductoras (FC) o fibras de grafito (FG), es necesario someter las microfibras a tratamientos térmicos adicionales a temperaturas que pueden variar entre los 2.000 y los 3.000°C.

En el presente trabajo se muestra el desarrollo de microfibras de carbón activado de baja pureza que presentan una alta capacidad de adsorción de contaminantes y representan una alternativa en la remoción de plomo en solución acuosa respecto de otros materiales existentes. El desarrollo comprende la obtención de las microfibras precursoras de fibra de carbón a partir de un polímero precursor y un proceso especial de hilatura que permite el control de características físico-químicas de las fibras, tales como propiedades mecánicas, cristalinidad, porosidad, forma de los filamentos y área superficial, las cuales están directamente relacionadas con las propiedades de las fibras de carbón que se obtienen con las mismas en el proceso de estabilización y carbonización, los cuales fueron analizados en procesos batch para la evaluación de las condiciones para el control de las propiedades finales de las fibras de carbón. Para las evaluaciones y análisis se efectuaron diseños de experimentos ortogonales y caracterización mediante diferentes técnicas analíticas.

**Antecedentes.** El proceso de producción de la fibra de carbón parte de la fibra acrílica o de rayón principalmente, respecto a la fibra acrílica, ésta parte de dos materias primas principales que son acrilonitrilo (AN) y un comonómero (acetato de vinilo, acrilato de metilo, etc...). Se lleva a cabo una reacción de polimerización por radicales libres entre las dos materias primas formando un

compuesto llamado polímero de poli(acrilonitrilo) (PAN). Este producto es mezclado con un disolvente orgánico o inorgánico para obtener una solución altamente viscosa y necesaria para poder extruirse. La solución viscosa se hace pasar por una serie de espreas con miles de orificios tan pequeños y de una configuración específica que hacen posible la formación de las fibras con las características requeridas (Figura 1).



Figura 1. Cara frontal de una esprea de 350.000. Cortesía planta *Crysel* grupo *Cydsa*.

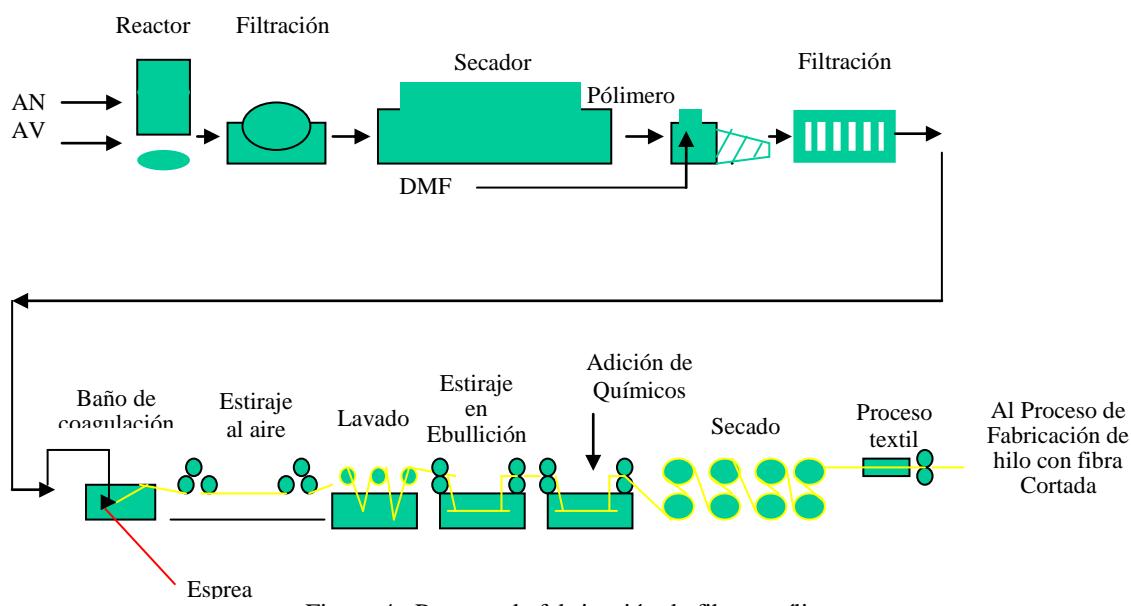
La extrusión es llevada a cabo, al hacer pasar la solución viscosa a través de dichas espreas en un baño con una solución disolvente-agua. Una vez que se ha formado la fibra esta es lavada, estirada y se le aplican químicos necesarios para darle propiedades específicas para que el producto pueda ser transformado. La fibra acrílica obtenida de la máquina de extrusión tiene la forma de cable (entre 200.000 y 350.000 filamentos, véase la Figura 2). Cada máquina de extrusión puede generar entre 3 y 8 cables (Figura 3). El cable de fibra acrílica para aplicaciones textiles, se corta mediante navajas a una longitud determinada.



Figura 2. Cable de 200.000 filamentos.  
Cortesía planta *Crysel* grupo *Cydsa*.

Figura 3. Tres cables de 350.000 filamentos.  
Cortesía planta *Crysel* grupo *Cydsa*.

En la Figura 4 se muestra el proceso de fabricación de la fibra acrílica.



En base a la información anterior se construyó un equipo de laboratorio para hilatura de fibra acrílica. Otra aplicación importante de la fibra acrílica es como fibra precursora de fibra de carbón, para este uso la fibra se utiliza en forma de cable y no se corta como en el caso de la industria textil. La fibra precursora es considerada una fibra industrial, que se utiliza para la fabricación de la fibra de carbón. La fibra de carbón es una fibra que se utiliza normalmente como material de refuerzo en materiales de alto rendimiento (ligeros, alta resistencia, flexibles, resistentes a la corrosión, etc...).

El proceso de fabricación de fibra de carbón se muestra en las Figuras 5 y 6.

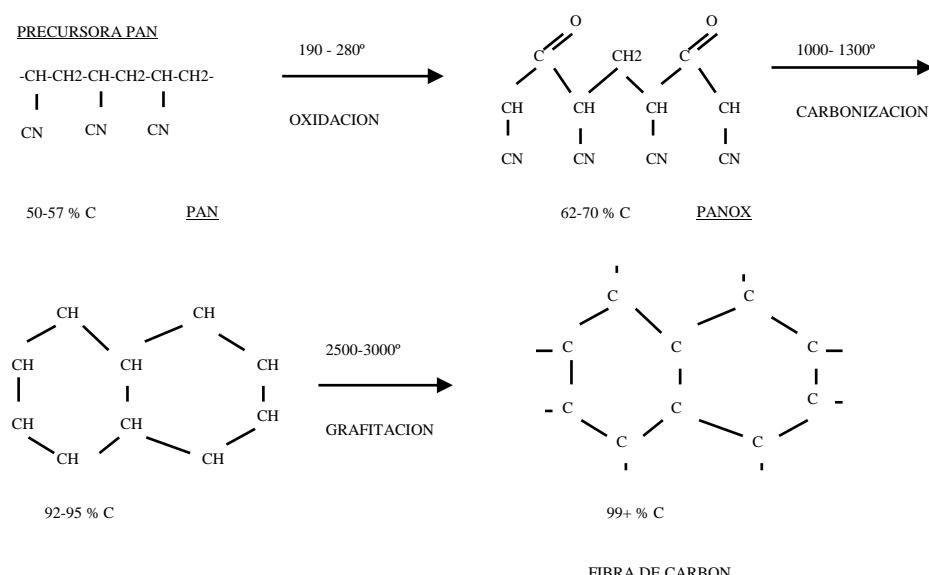


Figura 5. Proceso de fabricación de fibra de carbono (mecanismo).

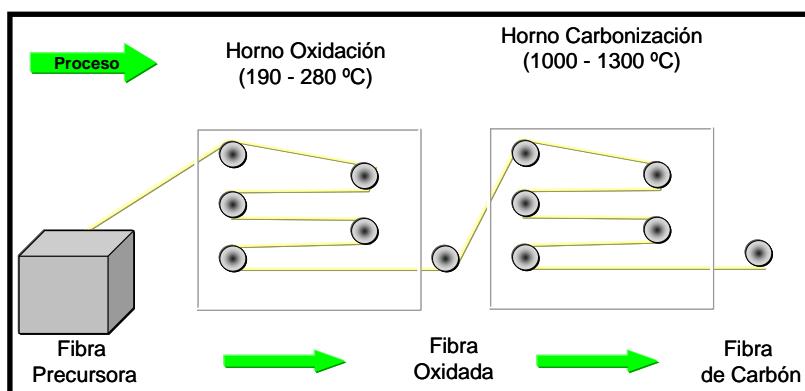


Figura 6. Proceso de fabricación de fibra de carbono.

Para utilizar fibra acrílica en la fabricación de una fibra de carbón, requiere de determinadas características especiales, como son: alta tenacidad, bajo nivel de impurezas, nivel de porosidad bajo, composición química que favorezca la permeabilidad de la fibra, disminución de temperatura de fusión y peso molecular promedio alto. El comportamiento térmico de la fibra se evalúa mediante un DSC, el cual determina la velocidad y temperaturas de los cambios en la estructura química de la fibra. Otra manera de evaluar la calidad de una fibra precursora es mediante pruebas de oxidación en las que las variables son temperatura, tiempo de residencia y densidad de la fibra oxidada. Para fibras oxidadas y carbón mayor densidad representa mayor pureza/calidad.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Metodología.** A continuación se describe un desarrollo experimental realizado a nivel laboratorio para la obtención de una fibra precursora: Para identificar las diferencias en el comportamiento térmico entre una fibra estándar textil y una fibra precursora se realizó un análisis DSC, los resultados obtenidos se muestran a continuación en la Figura 7:

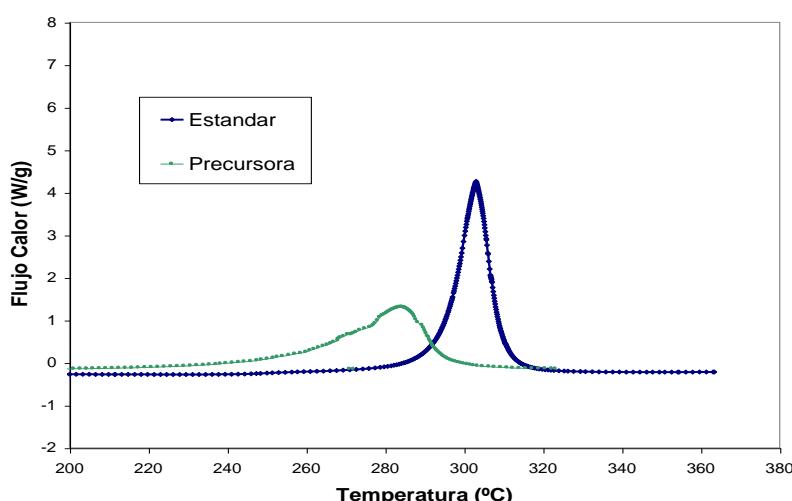


Figura 7. Datos puntuales de los DSC de la fibra estándar vs. precursora comercial.

Para modificar el comportamiento térmico es necesario ajustar las características físico-químicas, por ello se realizó un diseño de experimentos para encontrar los efectos de cada una de las variables del proceso de polimerización e hilatura sobre el DSC. Se efectuó un diseño tipo ortogonal L para analizar una gran cantidad de variables con el mínimo de recursos. Del diseño de experimentos se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 1.

Tabla 1. Variables de impacto en las principales características de un análisis DSC.

<u>Variables de impacto en la temperatura del pico máximo.</u>	<u>Variables de impacto en la altura del pico máximo (W/g).</u>	<u>Variables de impacto en la energía total (J/g).</u>
<p>1.- Temperatura de secado de la fibra Optimo: Minimizar temperatura de secado</p> <p>2.- Estiraje en 2da Zona Optimo: 2.5</p> <p>3.- % Terpolímero Optimo: Mayor a 1.0 %</p>	<p>1.- Solidos en dope: Optimo: 20%</p> <p>2.- % Comolímero Optimo: 5.6 %</p> <p>3.- Temperatura de secado de la fibra Optimo: Minimizar la temperatura de secado</p> <p>4.- % de solvente en fibra Optimo: Menor a 1%.</p> <p>5.- % Terpolímero Optimo: Mayor a 1.0 %</p>	<p>1.- Solidos en dope Optimo: 20%</p> <p>2.- % Solvente en fibra Optimo: Menor a 1%</p> <p>3.- Temperatura del dope Optimo: 70 °C.</p>

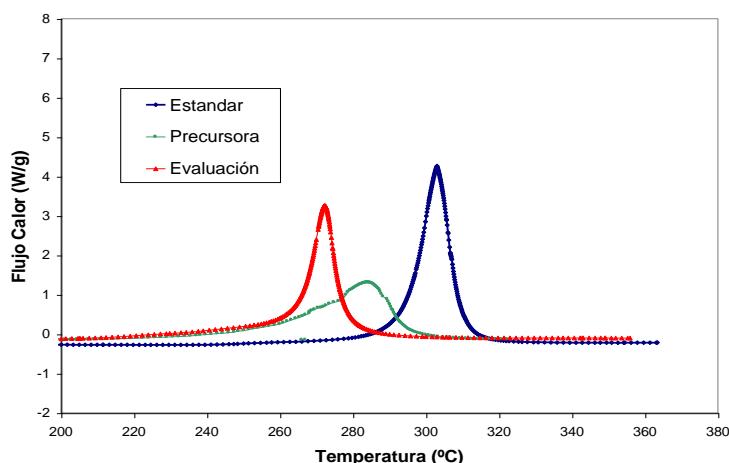


Figura 8. Análisis DSC para fibra estándar textil, fibra precursora comercial y la fibra desarrollada.

En base a los resultados del análisis estadístico realizado al diseño de experimentos, mediante un programa en una hoja electrónica de *Excel* desarrollada por nosotros, se estableció realizar una evaluación óptima de la reacción e hilatura, a continuación se presentan los valores de algunas de las variables manejadas y resultados obtenidos: pH del reactor 2,5, viscosidad específica 0,449 cp, porcentaje de copolímero 6, temperatura de secado del polímero 120°C, sólidos en dope 20%,

temperatura del dope 80°C, concentración de disolvente en baño 40%, estiraje primera zona 1,84, estiraje en la segunda zona 3,64, disolvente en fibra 0,42%, temperatura de secado de fibra 120°C. La fibra obtenida presentó el comportamiento térmico mostrado en la Figura 8.

Se realizaron evaluaciones de oxidación de las fibras teniendo los siguientes resultados: con un mismo perfil de temperaturas se alcanzó una densidad mayor con la fibra desarrollada lo cual indica mayor pureza en la fibra oxidada. La Figura 9 muestra los resultados de los ensayos de oxidación realizados con las diferentes fibras analizadas.

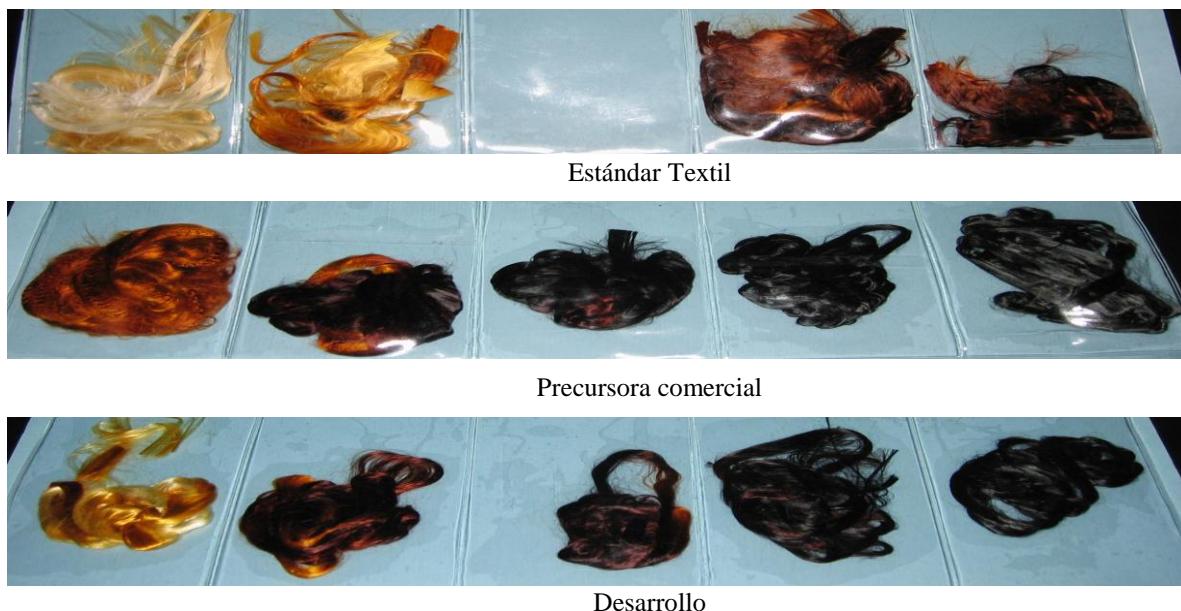


Figura 9. Pruebas de oxidación para una fibra estándar textil, fibra precursora comercial y la fibra desarrollada.

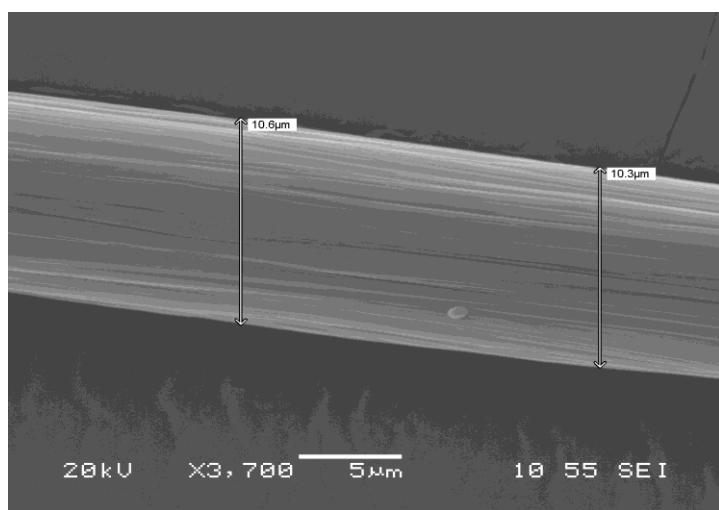


Figura 10. Microfotografía de fibra oxidada.

El cambio de coloración (oxidación) del desarrollo es muy similar a la fibra precursora comercial. Posteriormente se realizó una caracterización de las microfibras mediante el análisis de

densidad, diámetro de filamentos y microscopía electrónica de barrido (SEM).

En la Figura 10 se presenta un análisis SEM. La microfotografía muestra la superficie de una fibra oxidada con densidad de 1,3, el cual es un valor típico de una fibra oxidada comercial. Se puede observar la estructura microporosa de la fibra y el diámetro del filamento de 10 micras el cual corresponde a una microfibra.

**Evaluación de las microfibras obtenidas en la eliminación de plomo.** Para la remoción de plomo se optimizó un proceso de activación de las microfibras de carbón mediante un diseño de experimentos  $3^k$  teniendo como variables independientes: temperatura de calcinación (350, 400, y 450°C), tiempo de calcinación (30, 60, y 120 minutos), relación en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: microfibra de carbón (1:2, 1:1, 1.5:1) y tiempo de impregnación (12, 24 y 48 horas.). Como variable de respuesta la capacidad de adsorción (mg de plomo/g de adsorbente) la cual se evalúo en condiciones constantes en un sistema *Batch* con agitación preparándose una solución madre de nitrato de plomo a una concentración de 200 mg/L, tomándose 25 mL de esta y poniéndose en contacto con 0,05 g del adsorbente durante 24 horas, a una temperatura de 30°C y un pH inicial de 4 unidades.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis estadístico aplicado a los datos experimentales indica que las variables significativas para incrementar la capacidad de remoción de plomo fueron la temperatura de calcinación y tiempo de calcinación en sus niveles altos (450°C y 120 minutos, respectivamente), por otra parte la relación en peso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:microfibra de carbón y tiempo de impregnación propuestos no mostraron un cambio significativo en la variable de respuesta, lo que implica que estas variables no afectan en gran medida a la capacidad de adsorción. La capacidad máxima de adsorción observada a las condiciones anteriores fue de 24 mg/g, considerándose relevante en comparación con otros materiales adsorbentes existentes. En la Figura 11, se presenta el impacto de las variables significativas sobre la capacidad de remoción de plomo.

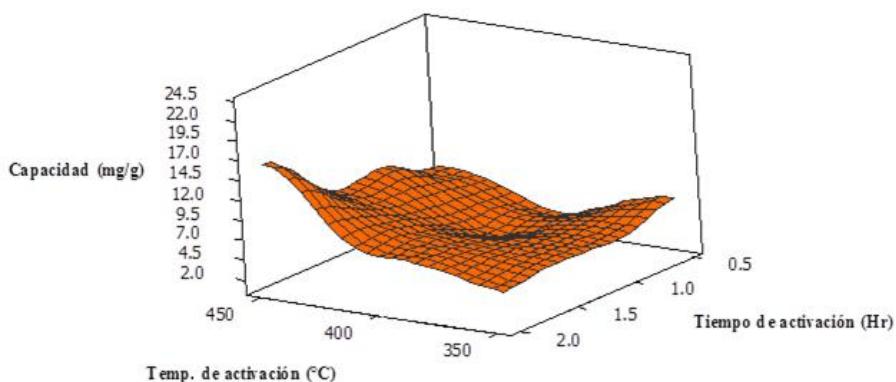


Figura 11. Capacidad de adsorción vs tiempo de calcinación, y temperatura de calcinación.

Haciendo una búsqueda en la superficie de respuesta de la Figura 11, con la finalidad de mejorar el resultado obtenido se realizó una prueba en la cual se incremento el valor en la variable de mayor impacto, temperatura de calcinación de 470°C y se mantuvieron en sus valores altos a las demás variables, se obtuvo una capacidad de adsorción de 29 mg/g la cual es superior a la máxima encontrada mediante el diseño de experimentos. Con la finalidad de obtener un panorama más amplio del material desarrollado, se obtuvieron cinéticas e isotermas de adsorción a diferentes valores de pH y temperaturas, los cuales fueron definidos en base a los valores típicos de algunos efluentes industriales. En la Figura 12 se presentan las isotermas obtenidas y en la Figura 13 el ajuste de los datos respecto a las ecuaciones de *Langmuir* y *Freundlich*.

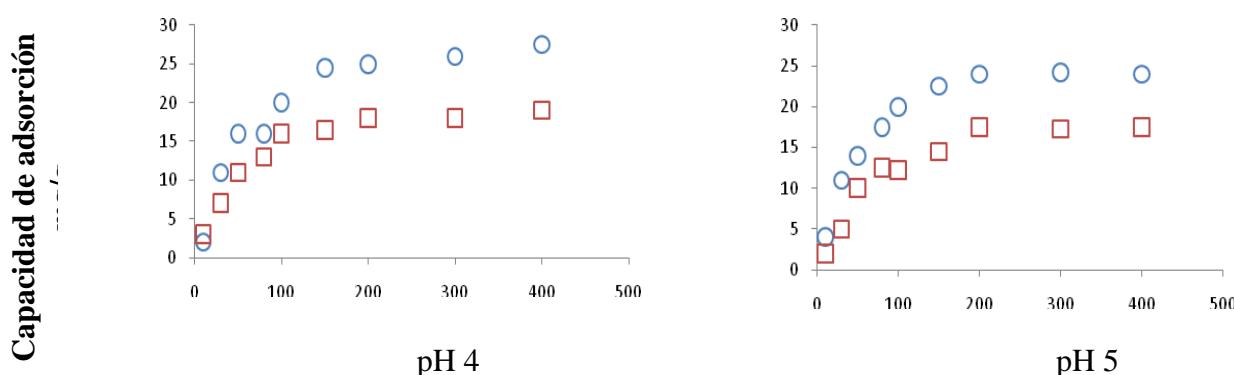


Figura 12. Isotermas de adsorción de plomo en solución empleando microfibras de carbón activado. Condiciones de experimentación: 25 mL de solución, 0,05 g de adsorbente. (□) T = 40 °C, (○) T = 30°C.

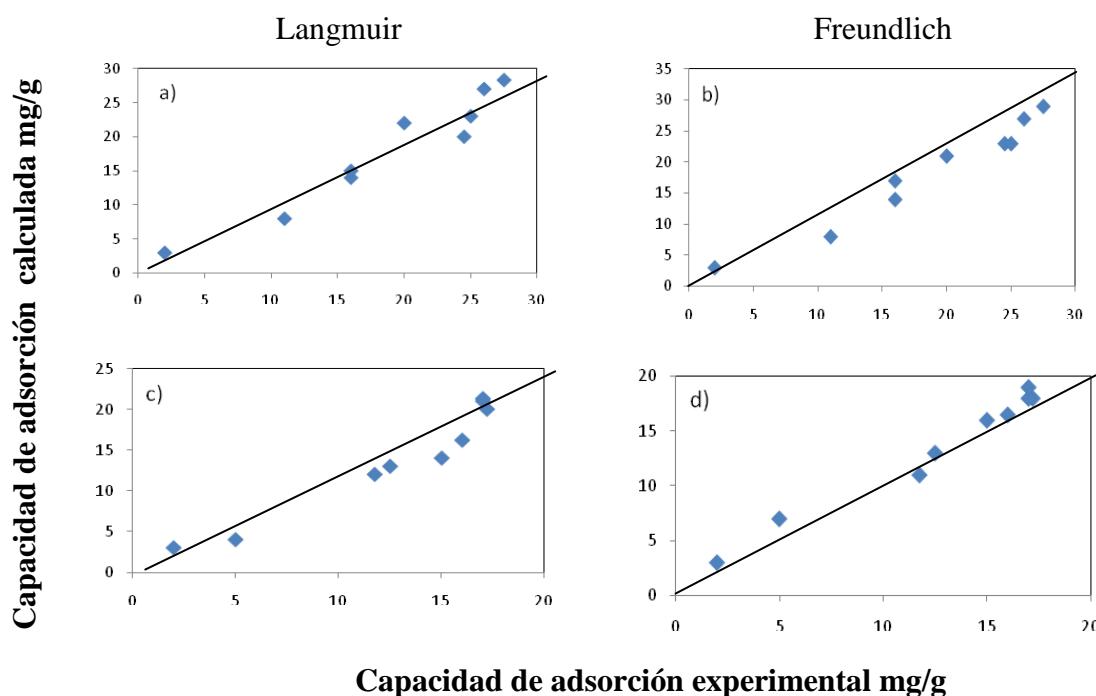


Figura 13. Ajuste de isotermas para modelos de *Langmuir* y *Freundlich* empleando microfibras de carbón activado. Condiciones de experimentación: 25 mL de solución de plomo,  $C_0 = 200$  ppm, pH = 4, 0,05 g de adsorbente. a) y b) T = 30°C, c) y d) T = 40°C.

## CONCLUSIONES

- Se ha desarrollado un proceso de producción de microfibras de carbón que permite obtener una gran diversidad de las mismas con características físico-químicas controladas, lo cual será importante para su implementación en diversas aplicaciones. Las fibras son económicas respecto a las comerciales aproximadamente en un 40%, dado que el proceso definido esta integrado (polimerización–hilatura–carbonización), a diferencia de la mayoría de las fibras comerciales, además la carbonización no requiere de muy altas temperaturas.
- Se logró producir microfibras de carbón activado con las cuales se alcanzaron una capacidad máxima de adsorción de plomo en solución acuosa de 29 mg/g.
- Se determinaron los parámetros de adsorción con los cuales se obtuvieron las mejores capacidades de adsorción para los materiales adsorbentes desarrollados, los cuales son pH de 4 unidades y una temperatura de 30°C.
- Se correlacionaron datos de cinéticas e isotermas, el modelo de segundo orden y el modelo de Langmuir ajustaron mejor respectivamente, lo cual indica para el caso de las isotermas que el proceso de adsorción esta dominado por una adsorción física, lo cual corresponde a este tipo de materiales.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Inglezakis V, Stylianou M, Gkantzou D., Loizidou M. Removal of Pb(II) from aqueous solution by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents. *Desalination* 2007, 210: 248–256.
2. Dal Bosco SM, Sarti R, Alves W “Removal of toxic metals from wastewater by Brazilian natural scolecite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **281**, 424 (2005)
3. Carrott P, Nabais J, Ribeiro M, Pajares J “Preparation of activated carbon fibers from acrylic textile fibers”, *Carbon*, **39**, 1543 (2001)
4. An-Hui L, Jing-Tang Z “Study of Microstructure of High-Surface-Area Polyacrylonitrile Activated Carbon Fibers”, *J. Colloid and Interface Science*, **236**, 369 (2001)
5. Bonilla-Petriciolet A, Lira M, Soto C “Aplicación del método de optimización de recocido simulado en la regresión de isotermas de adsorción”, *Revista internacional de contaminación ambiental*, 201 (2005)
6. Deng S, Bai R, Chen P “Aminated Polyacrylonitrile fibers for lead and copper removal”, *Langmuir*, **19**, 5058 (2003)
7. László K, Tombacz E, Josepovits K “Surface characterization of a polyacrylonitrile based activated carbon and the effect of ph on its adsorption from aqueous phenol and 2,3,4-trichlorophenol solution”, *Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng.*, **47**, 105 (2003)
8. Leyva R, Díaz P, Guerrero R, Mendoza J, Argón A “Adsorción de Cd(II) en solución acuosa sobre diferentes tipos de fibras de carbón activado”, *Rev. Soc. Quím. Méx.*, **48**, 196 (2004)
9. Ryu Z., Rong H., Zheng J., Wang M., Zhang B. Microstructure and chemical analysis of PAN-based activated carbon fibers prepared by different activation methods. *Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng.*, **40**, 1131 (2002).
10. Tapia-Picazo JC, Alvarez G, Sisnett S “Desarrollo de una fibra precursora, materia prima para la fabricación de fibras oxidadas y de carbón”. Clave registro proyecto Fondo ECONOMIA–2003–C01–12885. México