

PREPARACIÓN DE INTERCAMBIADORES CATIONICOS A PARTIR DE CARBÓN

Álvaro Orjuela L., Nicolás Civetta D., Jairo Rivera R., Alejandro Boyacá M¹, Jesús Díaz V²

Aceptado: Mayo/2000

Keywords: coal, cationic exchange, sulfonated coal.

Resumen

El carbón, en su estructura natural, posee alguna capacidad de intercambio de iones, característica que puede ser aumentada drásticamente por medio de procesos que generan grupos funcionales definidos. El presente trabajo presenta un procedimiento para la obtención de materiales intercambiadores cationicos de acidez fuerte, a partir de la sulfonación de cuatro carbones colombianos. Se realizó la caracterización de tales materiales y se determinó el efecto del rango de los carbones de partida. Los materiales obtenidos mostraron capacidades de intercambio similares a las de resinas poliméricas.

ABSTRACT

Coal in its natural structure has some capacity as ionic exchanger. This characteristic can be increased drastically through chemical functionalization processes. The current paper presents the verified procedure to obtain strong cationic exchange resins by sulfonating four co-

lombian coals. It was carried out the characterization of such materials and the effect of the departure coal range was determined. Materials obtained showed similar exchange capacities to polymeric resins.

INTRODUCCIÓN

Los carbones colombianos, de los cuales se cuenta con importantes reservas, son utilizados fundamentalmente en la generación de energía, aunque –debido a su estructura y propiedades físicas y químicas– constituye un material versátil para fines menos convencionales. Las posibilidades de aplicación de los carbones, además del tradicional uso en carboquímica y siderurgia, cubren campos tan variados como la producción de resinas de intercambio iónico, fertilizantes orgánicos, carbones activados y fibras sintéticas (5). En razón de su disponibilidad y bajo costo, resulta de gran interés realizar estudios sobre posibles usos alternativos del carbón, en aplicaciones no energéticas.

Las propiedades de una resina de intercambio iónico dependen de su estructura física y de los grupos funcionales ácidos o básicos presentes. La estructura

1 Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, a quien puede dirigirse correspondencia. E-mail: laboyaca@ing.unal.edu.co

2 Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá.

física es una red polimérica cuyo grado de entrecruzamiento determina la porosidad, densidad y poder de hidratación particulares, y éstos a su vez, junto con las características químicas, condicionan la capacidad y velocidad de intercambio, la selectividad y la estabilidad. A diferencia de las resinas de intercambio catiónicas débiles, las resinas fuertemente ácidas son efectivas en un amplio rango de pH; las aplicaciones más frecuentes comprenden la neutralización de bases y el intercambio de bases, aun en medio salino:



o para la separación de sales:



En las reacciones de intercambio iónico, inicialmente tiene lugar la disociación para la producción de protones. La facilidad con la que sucede esta reacción es, desde luego, bastante mayor para los intercambiadores de acidez fuerte, y por tanto en un proceso de titulación progresiva, las resinas sulfonadas –a diferencia de las resinas ácidas débiles–, mantienen el pH en un valor bajo hasta que se produce la saturación completa de los sitios ionógenos.

La neutralización en presencia de cloruro de sodio, como en la reacción [3], se verifica:



Los protones liberados reaccionan con los iones OH^- del álcali para formar agua. Para resinas catiónicas débiles, la disociación es incompleta, y, como consecuencia, el pH varía continuamente. Este comportamiento diferente determina las

posibilidades de uso y además constituye un principio de caracterización de los dos tipos de acidez.

De otra parte, similar a un polímero, el carbón posee una estructura macromolecular constituida por unidades monoméricas; en la estructura básica, la unidad más significativa es de naturaleza aromática (anillos aromáticos condensados) y a su vez el hidrógeno de estas unidades aromáticas es muy susceptible del proceso de sulfonación. La relación de carbono-hidrógeno y la naturaleza estructural dependen del rango, así las antracitas y semiantracitas poseen comparativamente menor contenido de hidrógeno. Estructuralmente, los carbones ligníticos y sub-bituminosos tienen una red altamente entrecruzada, mientras que los antracíticos presentan estructuras laminares superpuestas.

En estado natural, los carbones de bajo rango como los lignitos y los sub-bituminosos presentan alguna capacidad de intercambio debido a la presencia de radicales carboxílicos y fenólicos, los cuales son poco estables (3). Sometidos a procesos de intercambio, estos grupos funcionales son de carácter débil, con facilidad de ionización y posterior desactivación en soluciones iónicas.

La acidez fuerte puede inducirse mediante procesos de modificación química y entre ellos uno de los más frecuentes es la sulfonación; el grupo ácido sulfónico le imparte al carbón el carácter fuertemente ácido, y tal como las matrices poliméricas sintéticas modificadas, puede ser utilizado como intercambiador iónico para desmineraliza-

ción de agua, adsorción de metales, o aun como catalizador ácido (2).

Los procesos de sulfonación se llevan a cabo usando agentes como ácido sulfúrico concentrado, Oleum o SO_3 , los sitios atacados son los átomos de hidrógeno unidos a los anillos aromáticos del carbón, la reactividad de éstos es más alta en carbones con un contenido de carbono fijo mayor a 80% (3, 4). Sin embargo, dado el carácter oxidante de los agentes mencionados, adicional a la sulfonación se generan grupos carboxílicos y fenólicos por ataque sobre fragmentos alifáticos y heterociclos de la matriz sólida. Se ha reportado el efecto favorable de altas concentraciones de ácido y altas temperaturas (3) respecto de la aparición de este tipo de productos de reacción, de forma que el proceso de oxidación puede volverse competitivo con la sulfonación disminuyendo su eficiencia.

El propósito del presente trabajo es la modificación de la estructura de cuatro carbones colombianos de diferente rango, para obtener materiales capaces de producir procesos de intercambio de iones, mediante introducción de grupos funcionales que aportan acidez fuerte a la red estructural y la caracterización correspondiente. La selección del origen de las muestras de carbón se cumplió tratando de incluir carbones de diferente rango, de esta manera se incluyó una muestra de la región norte (Córdoba), pues usualmente estos carbones son de bajo rango. Igualmente se consideraron muestras del interior (Cundinamarca), que generalmente corresponden a rangos más altos.

PARTE EXPERIMENTAL

La caracterización de los carbones de partida, identificados según su procedencia, se encuentra consignada en la tabla 1.

Las condiciones a las cuales se verificó la sulfonación son similares a las establecidas en trabajos anteriores (1, 2, 3). Se sulfonaron 100 g de cada una de las muestras, con un tamaño de partícula entre 0,35 – 0,41 mm. Se utilizó H_2SO_4 al 98% como reactivo de sulfonación en relación 4/1 ácido/ carbón (mL/g); la reacción se llevó a cabo en un reactor agitado de 2L, a una temperatura de 100°C durante 4 horas. El producto fue filtrado y lavado con ácido de progresiva menor concentración y agua destilada hasta quedar libre de ácido. Posteriormente fue secado a 32,42 kN/m² y 92°C durante 4 horas.

La caracterización realizada a cada uno de los productos de sulfonación anteriores comprendió las siguientes pruebas: determinación de capacidad total de intercambio, CTI; capacidad de ruptura de sales, CRS; velocidad de intercambio, titulación potenciométrica y densidad. Para el manejo de estas características, se hará referencia al carbón ya sometido al proceso de sulfonación como carbón tratado.

Capacidad total de intercambio: Se determinó mediante contacto de 1,00 g de carbón sulfonado con 200 mL de una solución 0,1 N NaOH (preparada en una solución de NaCl al 5%) durante 12 horas. Posteriormente se tomaron 50 mL de solución sobrenadante y se tituló con una solución 0,1 N HCl. La capacidad total de intercambio, CTI, se calculó como miliequivalentes de NaOH por gramo de carbón tratado seco.

Capacidad de ruptura de sales: Se determinó por contacto de una muestra de 5,00 g de carbón sulfonado con 1 L de solución al 4% de Na_2SO_4 , se retiraron 100 mL de la solución sobrenadante y se titularon con solución 0,01 N de NaOH. La capacidad de ruptura de sales se expresó como miliequivalentes de NaOH adicionados por gramo de carbón tratado seco.

Velocidad de intercambio: Se tomaron 50 mL de una solución 0,5 N NaCl y se mezclaron con 2 mL de una solución 0,1 N NaOH y 2 gotas de fenofaleína. Se adicionó 1,00 g de carbón tratado seco y se accionó un cronómetro. Después de la decoloración del indicador se reportó el tiempo y se adicionó 1 mL de una solución 0,1 N NaOH. El procedimiento continuó hasta que la coloración fue permanente. La figura 1 muestra los miliequivalentes de NaOH adicionados por gramo de carbón tratado seco contra el tiempo.

Titulación potenciométrica: Se prepararon 15 muestras de 1,00 g de carbón tratado seco y cada una se colocó en 50 mL de una solución 1 M NaCl. Posteriormente se agregaron diferentes volúmenes de una solución 0,1 N NaOH hasta 15

mL. El sistema se dejó en reposo durante 12 horas, luego de lo cual se determinó el pH de la solución sobrenadante. En la figura 2 se representan los valores de pH contra los miliequivalentes de NaOH adicionados por gramo de carbón tratado seco.

Densidad: Se utilizó un picnómetro, al cual se agregó un peso de carbón conocido. Posteriormente se agregó un volumen de agua hasta completar el volumen del recipiente. Se dejó en reposo durante 12 horas para desplazar el aire de los poros, se volvió a completar a volumen y se tomó nuevamente el peso. La densidad se determinó por diferencia de peso.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis próximo, tabla 1a, señala que los carbones estudiados corresponden a rangos diferentes, como se consigna en la tabla 1b; de acuerdo con lo esperado, la selección de las muestras cubre rangos distintos y representativos.

La muestra de Páramo de Guerrero es una antracita, mientras las muestras de Yerbabuena y Cogua son carbones bitu-

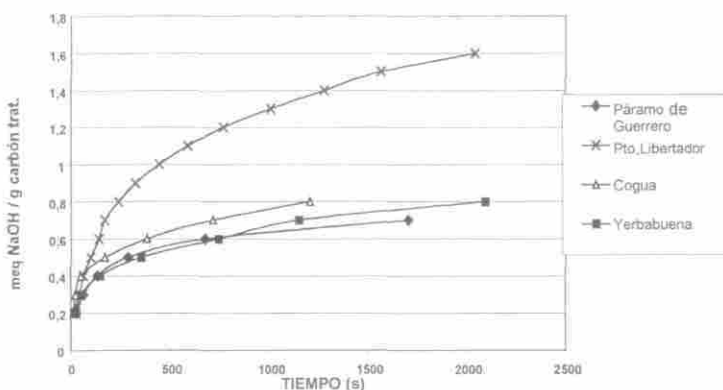


Figura 1. Velocidad de intercambio de carbonos sulfonados (meq NaOH/g vs tiempo).

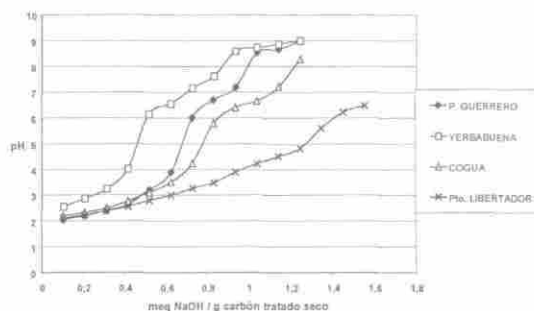


Figura 2. Titulación potenciométrica de carbones sulfonados (pH vs. MeqNaOH/g).

minosos bajo y alto volátil, respectivamente; finalmente, el carbón proveniente de Puerto Libertador es sub-bituminoso.

Los valores de CTI (tabla 2) obtenidos con el proceso de sulfonación son característicos de resinas con alta capacidad de intercambio (7). Ahora bien, se observa que en condiciones de proceso similares, la capacidad de intercambio lograda es in-

versa al rango del carbón de partida; el carbón de más bajo rango, muestra de Puerto Libertador, presenta la mayor capacidad de intercambio, consecuentemente se esperaba que el valor más bajo correspondiera a la muestra de Páramo de Guerrero, lo cual estuvo cerca de cumplirse, pues éste tuvo un valor que difiere del menor en 2,6%. Este resultado está de acuerdo con lo establecido en otros traba-

Tabla 1a. Análisis próximo de carbones empleados.

Muestra	Origen	Humedad %	Ceniza %	M. V. %	C. F. %
Páramo de Guerrero	Cundinamarca	3,61	8,84	5,83	81,72
Yerbabuena	Cundinamarca	1,52	4,04	14,07	80,36
Cogua	Cundinamarca	1,52	13,51	31,24	53,73
Puerto Libertador	Córdoba	13,28*	5,32	41,47	39,92

* Almacenado en agua. M. V.: Materia volátil. C. F.: Carbono fijo.

Tabla 1b. Clasificación de carbones empleados.

Muestra	M. V. %	C. F. %	S%	$-\Delta H_c$ cal / g	Clasificación
Páramo de Guerrero	6,65	93,34	0,43	7520	Antracita
Yerbabuena	14,90	85,09	0,46	8321	Bituminoso bajo volátil
Cogua	36,76	63,23	0,96	7216	Bituminoso alto volátil
Puerto Libertador	50,95	49,04	1,63	5797	Sub-bituminoso

Porcentajes de materia volátil, carbono fijo y azufre libres de humedad y cenizas ΔH_c : calor de combustión

jos (1, 2, 3, 5). En rangos inferiores la mayor presencia de unidades alifáticas y heterocíclicas, bastante reactivas respecto de la posibilidad de oxidación, conlleva a la generación de subproductos, especialmente grupos carboxílicos, los cuales incrementan apreciablemente la capacidad de intercambio.

En la determinación de la capacidad de ruptura de sales (tabla 2), se encontró que la muestra de Puerto Libertador obtuvo el valor más alto. La forma como varían los resultados tiene la misma relación inversa con el rango del carbón, como se mencionó antes para la capacidad total de intercambio.

La determinación de velocidad de intercambio de los materiales, figura 1, arrojó resultados con una tendencia coincidente con el rango de los carbones, según la clasificación incluida en la tabla 1. El material preparado con carbón proveniente de Puerto Libertador mostró una velocidad de intercambio notablemente superior a los demás productos, pues la mayor capacidad de intercambio a partir del carbón sub-bituminoso determina una mayor disponibilidad de sitios para ese proceso, lo que debe facilitar la cinética del mismo. La velocidad de intercambio va decreciendo en el orden Puerto Liber-

tador, Cogua, Yerbabuena, Páramo de Guerrero.

Los resultados de la titulación potenciométrica se observan en la figura 2. Las curvas obtenidas son apreciablemente distintas entre sí. La curva correspondiente a la muestra de carbón sub-bituminoso de Puerto Libertador es uniforme y con un pequeño salto de pH aproximadamente entre 4,7-6,5 correspondiente al intervalo 1,3-1,5 meq NaOH, lo cual es característico de resinas de intercambio con acidez débil, posiblemente debido a que el proceso de oxidación fue más importante que el proceso de sulfonación.

Para las muestras de mayor rango se presentan dos zonas de neutralización correspondientes a los dos tipos de acidez; la zona de menor pH es la neutralización de grupos sulfónicos y en la de mayor pH se neutraliza la acidez débil atribuida a grupos débiles carboxílicos y fenólicos. El arreglo en que se presentan las cuatro curvas coincide totalmente con aquel observado respecto de los valores de capacidad total de intercambio, como lógica correspondencia entre la disponibilidad de sitios y la velocidad de la reacción de intercambio.

Tabla 2. Caracterización de intercambiadores iónicos preparados.

Muestra	(meq NaOH/g carbón tratado seco)		Densidad g / cc
	CTP ^a	CRS ^b	
Páramo de Guerrero	3,52	-	1,55
Yerbabuena	3,43	0,69	1,23
Cogua	4,05	0,997	1,31
Pto. Libertador	6,89	1,09	1,36

a: Capacidad total de intercambio; b: Capacidad de ruptura de sales.

CONCLUSIONES

A partir del carbón pueden obtenerse materiales con capacidad de intercambio de iones comparable a la de resinas poliméricas comerciales, aspecto muy significativo respecto de las posibilidades de aprovechamiento de un recurso natural ampliamente disponible en nuestro medio.

Los resultados del trabajo muestran que el carbón sub-bituminoso sometido a sulfonación preferencialmente produce acidez débil, mientras que los carbones de mayor rango, bituminoso bajo volátil y antracítico, producen predominantemente acidez fuerte. Siempre, como resultado del proceso de sulfonación de carbones, en los productos coexisten los dos tipos de acidez, lo cual constituye una diferencia en relación con las resinas de intercambio de tipo polimérico. Sin embargo, es factible favorecer en alguna medida la preponderancia de alguna de las clases de acidez es cogiendo el rango del carbón de partida.

AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a los profesores de la Universidad Nacional de Colombia María Cristina Baquero, del Departamento de Química, y Jairo Perilla, del Departamento de Ingeniería Química, por su ayuda en la consecución de muestras.

BIBLIOGRAFÍA

1. Bravo, J.; Soto, L. (1997). *Optimización del proceso de sulfonación de un carbón de Montelíbano mediante un diseño estadístico*. Tesis de Grado Ingeniería Química. Universidad del Atlántico, Barranquilla.
2. Cívetta, D. N.; Orjuela, L. A.; Rivera, R. J. (1999). *Preparación y evaluación de un catalizador de carbón acidificado en destilación reactiva*. Tesis de Grado Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia, Santafé de Bogotá.
3. Cornelius, R. L.; Sarkar, S. (1980). Cation Exchange Resin from Coal. In: *Indian Chemical Manufacturer*. Indian Institute of Technology, Bombay, India, pp. 17-21.
4. Helfferich, F. (1962). *Ion Exchange*, Mc Graw-Hill, New York.
5. Ibarra, J. V. (1985). *Materiales no energéticos a partir de lignitos*, Instituto de Carboquímica. CSIC, Zaragoza, España, p. 109.
6. Preiss, H.; Oliew, G.; Szulzewsky, K. (1994). Swelling, Intercalation and Reactivity of sulfonated pitches and mesophase pitches. *Fuel*. **73** (2) 243.
7. _____, (1994). Ion exchange: Principles and applications. Reprint from *Encyclopedia of Technical Chemistry*, by the Rohm and Haas Company, VCH, Weinheim, Germany, Vol. A14, p. 393.