

RELACIÓN ENTRE PARÁMETROS TEXTURALES Y ENERGÉTICOS DE MONOLITOS DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE CÁSCARA DE COCO

RELATION BETWEEN TEXTURAL AND ENERGETIC PARAMETERS OF ACTIVATED CARBON MONOLITHS FROM COCONUT SHELLS

RELAÇÃO ENTRE PARÁMETROS TEXTURAIS E ENERGÉTICOS DE MONOLITOS DE CARVÃO ACTIVADO A PARTIR DE CÁSCARA DE COCO

Diana Paola Vargas¹, Liliana Giraldo^{1,2}, Juan C. Moreno³

Recibido: 23/04/09 – Aceptado: 31/08/09

RESUMEN

Se realizaron comparaciones entre las características estructurales y parámetros energéticos de cinco muestras de monolitos de carbón activado tipo disco, obtenidos a partir de cáscara de coco, mediante activación química con ácido fosfórico con diferentes concentraciones. Las muestras se caracterizaron por adsorción física de N₂ a 77 K, CO₂ a 273 K, y calorimetrías de inmersión en benceno. A partir de los datos obtenidos, se calcularon volúmenes de microporo, mesoporo, microporosidad estrecha y parámetros energéticos de la entalpía de inmersión, *K* del modelo Langmuir y Energías características, *E_o*, del modelo Dubinin-Radushkevich. Los resultados experimentales indicaron que la activación con ácido

fosfórico produce desarrollo de microporosidad, con un volumen de microporo entre 0,36 y 0,45 cm³g⁻¹, área *BET* entre 975 y 1320 m²g⁻¹ y entalpías de inmersión entre 112,9 y 147,7 Jg⁻¹. Se encontró que a mayor área *BET*, existe una mayor entalpía de inmersión en benceno, una menor energía característica y un menor valor de *K*.

Palabras clave: monolitos de carbón activado, porosidad, constante *K* de Langmuir, entalpía de inmersión, energía característica.

ABSTRACT

Structural characteristics and the energetic parameters of five monoliths of activated carbon were compared. The samples

1 Departamento de Química, Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia, sede Bogotá. Bogotá, Colombia.

2 lgiraldogu@unal.edu.co

3 Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes. Bogotá, Colombia. jumoreno@uniandes.edu.co

were obtained from coconut shells by means of chemical activation using different concentrations of phosphoric acid. The samples are characterized by means of physical adsorption of N_2 at 77K, CO_2 at 273K, and immersion calorimetry in benzene. From the data obtained the volumes of micropore, mesopore, narrow microporosity and energy parameters of immersion enthalpy were calculated. Also were calculated, K of the Langmuir model and characteristic energies, E_0 , of the Dubinin-Radushkevich model. The experimental results show that the activation with phosphoric acid develops microporosity, giving a micropore volume between 0,36 and 0,45 $cm^3 g^{-1}$, area BET between 975 and 1320 $m^2 g^{-1}$ and immersion enthalpy between 112,9 and 147,7 $J g^{-1}$. It was found that for higher BET area, there is a greater immersion enthalpy in benzene, lower characteristic energy and smaller value of K .

Key words: activated carbon monolith, porosity, K Langmuir model, immersion enthalpy, energy characteristics.

RESUMO

Realizaram-se comparações entre as características estruturais e parâmetros energéticos, de cinco mostras de monolitos de carvão ativado tipo disco, obtidos a partir de cáscara de coco mediante ativação química com ácido fosfórico a diferentes concentrações. As mostras caracterizaram-se por adsorção física de N_2 a 77K, CO_2 a 273K, e calorimetrías de inmersión em benceno. A partir dos dados obtidos, calcularam-se volumes de microporo, mesoporo, microporosidad estreita e parâmetros energéticos da entalpia de inmersión, K do modelo Langmuir

e Energias características, E_0 , do modelo Dubinin-Radushkevich. Os resultados experimentales indicaram que a ativação com ácido fosfórico produz desenvolvimento de microporosidad, com um volume de microporo entre 0,36 e 0,45 $cm^3 g^{-1}$, área BET entre 975 e 1320 $m^2 g^{-1}$ e entalpías de inmersión entre 112,9 e 147,7 $J g^{-1}$. Encontrou-se que a maior área BET, existe uma maior entalpia de inmersión em benceno, uma menor energia característica e um menor valor de K .

Palavras-chave: monolitos de carvão ativado, porosidad, constante K de Langmuir, entalpia de inmersión, energia característica.

INTRODUCCIÓN

La caracterización textural y energética es una herramienta para determinar las propiedades con las que cuenta un adsorbente y sus posibles aplicaciones en procesos de descontaminación ambiental. A lo largo del tiempo se han desarrollado técnicas de caracterización que permiten establecer parámetros estructurales y energéticos de diferentes adsorbentes. Una de estas es la adsorción física de gases y vapores en sólidos, que quizás es una de las más usadas para el estudio de la textura porosa. En la caracterización textural de un sólido, los parámetros por determinar son el área superficial, o superficie específica, el volumen y la distribución de tamaño de poros (1).

Para la determinación de estos parámetros se puede recurrir, entre otros, a la adsorción de un gas: N_2 , CO_2 , hidrocarburos, etc., a temperatura constante (por ejemplo, para N_2 77 K, para CO_2 273 K), con lo que se obtiene la isoterma de adsor-

ción (2). Dicha isoterma puede determinarse gravimétricamente, para lo cual se mide la ganancia de peso experimentada por el sólido, como consecuencia de la adsorción a cada presión relativa de gas, y/o volumétricamente, cuando la cantidad adsorbida se calcula mediante la aplicación de las leyes de los gases a la presión y volumen de adsorbato antes y después de la adsorción (4).

El área superficial, así como el volumen y la distribución del tamaño de poro, pueden obtenerse a partir del adecuado análisis de las isotermas de adsorción, para lo cual se han desarrollado diversos métodos. Mediante la isoterma de N_2 se obtiene la información sobre poros desde 35 hasta 4 000 Å, mientras que con la isoterma de CO_2 se obtiene información de la microporosidad más estrecha, con microporos menores que 0,4 nm (1-3).

Para la estimación del área superficial específica se han propuesto teorías en las que se supone el cubrimiento de la superficie del sólido por capas de adsorbato, organizadas en forma de un empaquetamiento cercano tal que la suma de las áreas transversales de las moléculas adsorbidas por unidad de masa representarían un estimado del área superficial. El modelo de Langmuir (4) asume que la energía de adsorción para la primera capa es mayor que para las capas subsiguientes y, por ende, la formación de multicapas es solo posible con presiones mayores a las requeridas para completar la monocapa; en este modelo se desprecian las interacciones adsorbato-adsorbato y se considera la colisión de una molécula de gas con el sólido como inelástica, de forma que la molécula per-

manezca en contacto con el sólido un tiempo antes de retornar a la fase gaseosa (3,4). El modelo BET fue desarrollado a partir de las propuestas de Langmuir, permitiendo extender el análisis a la adsorción en multicapa. De acuerdo con el modelo, las moléculas adsorbidas en una capa actúan como sitios de adsorción para la siguiente capa, y a cualquier presión por debajo de la presión de saturación hay fracciones de la superficie cubiertas por 0, 1, 2... n capas de moléculas adsorbidas (4). Los modelos anteriores son usualmente utilizados en la caracterización de sólidos porosos, como el carbón activado, el cual es un adsorbente con excelentes propiedades para la adsorción de diferentes sustancias contaminantes. Este adsorbente se puede presentar en fibras, polvo, gránulos, telas, estructuras monolíticas, entre otros (5, 6).

La calorimetría es una técnica que permite obtener información con respecto a las interacciones que se producen entre un sólido y diferentes líquidos de inmersión, y la intensidad del efecto de calor lleva a establecer comparaciones y relaciones entre diferentes características de los sólidos porosos. De esta forma, la determinación de la entalpía de inmersión, en unas condiciones específicas, constituye un parámetro adicional en la caracterización de los sólidos, tal como lo son el área superficial, el volumen de poros, el contenido de sitios activos, etc. (7). Las entalpías de inmersión de un sólido en diferentes líquidos normalmente son diferentes, ya que no sólo están relacionadas con el área superficial aprovechable por el líquido, sino con las interacciones específicas entre la superficie del sólido y el líquido de inmersión (8).

En este trabajo se estudian cinco muestras de monolitos en forma de disco, sobre las que se determinan isotermas de adsorción de nitrógeno a 77 K, que proporcionan los datos para construir las isotermas de las cuales se calculan parámetros superficiales como la superficie específica, los volúmenes de microporos, los mesoporos y las energías características con la ecuación de Dubinin-Radushkevich, basada en la teoría potencial de Polanyi (9). Se determinan también las isotermas de adsorción de dióxido de carbono a 273 K, a partir de la cual se calcula la microporosidad estrecha y las entalpías de inmersión de los monolitos en benceno. Las isotermas de adsorción de N_2 proporcionan la información sobre las propiedades texturales de los sólidos, que son necesarias para establecer su utilización como materiales en procesos de descontaminación; además, las interacciones energéticas indican la capacidad de los monolitos para interactuar con adsorbatos que se pueden encontrar tanto en fase gas como líquida, por tanto, la relación de los resultados obtenidos en este trabajo con los procesos de descontaminación se centra en la preparación y caracterización de monolitos con características superficiales adecuadas para llevar a cabo un proceso de adsorción eficiente.

Para la caracterización textural de las muestras, se aplicó la teoría de los modelos BET, Langmuir y DR. Cabe recordar que el modelo BET se basa en la adsorción en multicapas, mientras que el modelo Langmuir lo hace en una monocapa. Por su parte, el modelo DR relaciona el proceso de adsorción con el llenado de los microporos (10).

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de los monolitos tipo disco

El precursor, cáscara de coco, se impregnó con soluciones de ácido fosfórico de diferentes concentraciones (1 gramo de precursor por 2 mL de solución) por 2 h y a 358 K. Luego se sometió a secado a 383 K por aproximadamente cuatro horas. A continuación se llevó a una prensa uniaxial, para darle forma por prensado a 423 K. Estas estructuras se carbonizan en un horno horizontal, a una velocidad de calentamiento lineal de 273 Kmin^{-1} hasta alcanzar una temperatura de 773 K durante dos horas, con un flujo de N_2 de 85 mL min^{-1} . Finalmente, se lavan con agua destilada hasta pH neutro para eliminar los restos del agente químico usado en la impregnación (11, 12). Concentraciones de H_3PO_4 de 24%, 28%, 32%, 36% y 48% p/v se utilizaron para preparar la serie de monolitos disco, simbolizadas mediante las letras MD seguidas de la concentración utilizada para la serie (MD24, MD28, MD32, MD48), manteniendo constantes las demás condiciones. Se obtuvo un grado de impregnación ($X_{pg} \text{ g}^{-1}$ precursor) para dichas series de 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, 0,60 respectivamente. En la Figura 1 se muestran algunas fotografías del proceso de preparación de los monolitos: (a) corresponde al precursor que conduce a la estructura prensada, (b) el horno en el que se carboniza el material impregnado y, finalmente, se muestran los monolitos obtenidos.

Caracterización de las estructuras

Todos los monolitos de carbón activado fueron caracterizados por adsorción física de N_2 a 77 K y de CO_2 a 273 K, usando

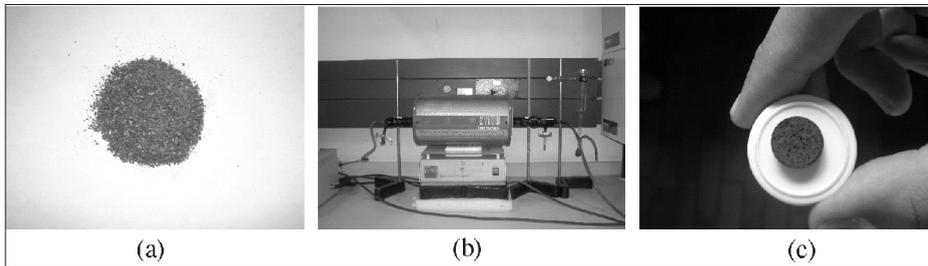


Figura 1. Fotografías del proceso de preparación de los monolitos de carbón activado: (1) cáscara de coco, (2) horno horizontal Carbolite (3) monolitos obtenidos.

un equipo Quantachrome, Autosorb 3-B. El volumen de microporo fue calculado mediante la aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich, y el área superficial se obtuvo mediante el método BET. Las muestras fueron también caracterizadas mediante la determinación de entalpías de inmersión en benceno (0,37 nm) usando un equipo tipo Calvet (13).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2a se aprecia que las condiciones experimentales de impregnación, prensado y carbonización de los monolitos tipo disco, permiten la obtención de sólidos microporosos, hecho que se justifica en la forma tipo I de las isothermas. Así mismo, se observa un considerable volumen de nitrógeno adsorbido, hasta $350 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, que comprueba la capacidad de adsorción en estos sólidos. En la Figura 2a se observa además que las muestras MD32 y MD36 adsorben un volumen de nitrógeno cercano a $350 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y se superponen, por lo que se pue-

de decir que no se observan diferencias en su capacidad de adsorción, aunque varía la concentración del agente activante químico. Esto puede explicarse debido a las

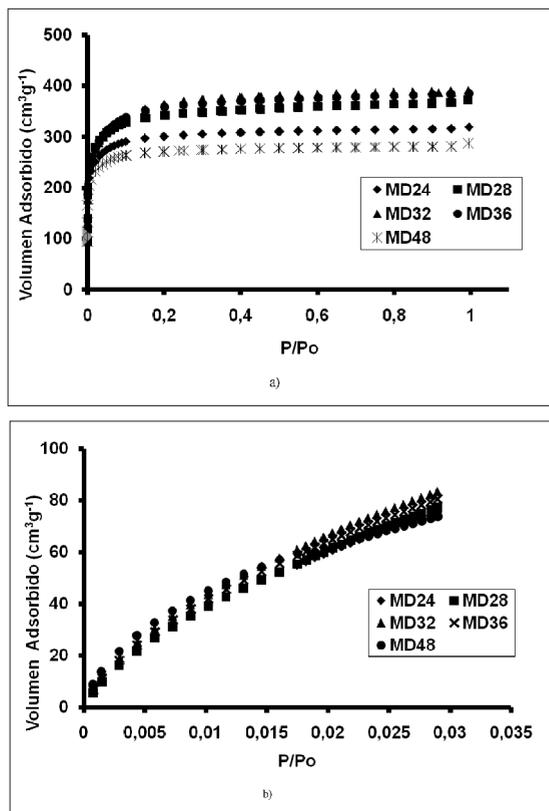


Figura 2. a) Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K, b) isothermas de adsorción de CO_2 a 273 K.

características estructurales: un área *BET* de $1\,320\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y $1\,318\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un volumen de microporo $0,44\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$ y $0,45\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$, similar para dichos monolitos. Los monolitos MD24, MD28 y MD48 presentan una diferencia entre los volúmenes adsorbidos cercana a $30\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, lo cual evidencia el efecto de la concentración del agente activante sobre la capacidad de adsorción de las muestras. Así, la serie de monolitos de carbón activado preparada presenta áreas superficiales entre $975\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ - $1\,320\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y volumen de microporo entre $0,36\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ - $0,45\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, estos resultados son satisfactorios teniendo en cuenta los reportes recientes en la preparación de estos materiales (11, 12).

Las isotermas de adsorción de CO_2 a 273 K , muestran un incremento en la ultramicroporosidad del material con el área *BET*; el mayor desarrollo se observa para la muestra MD32, seguida por MD36, MD28, MD24 y, finalmente, monolito MD48. El volumen de microporo determinado de la isoterma de adsorción de dióxido de carbono se encuentra entre $0,20\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ - $0,24\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, aproximadamente 50% menor con respecto a los valores de volumen de microporo obtenidos de la isoterma de adsorción de nitrógeno, indicando la formación de microporosidad angosta en la que se lleva a cabo la adsorción de la molécula de CO_2 , que presenta una cinética mayor que la de N_2 por factores térmicos.

En la Figura 3(a) se observa la tendencia que sigue el área *BET* de las muestras sintetizadas con respecto a la concentración de agente impregnante: existe un aumento inicial en el área hasta concentraciones de ácido de 36%, luego de esta concentración se evidencia una disminu-

ción en este parámetro del orden de $945\text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Así mismo, la Figura 3(b) indica un comportamiento similar para el volumen de microporo: existe un aumento inicial hasta concentraciones de 36% pero luego hay una disminución. Lo anterior pone en evidencia lo expuesto en otros trabajos, es decir, a altas concentraciones de ácido fosfórico el desarrollo de microporosidad es insignificante, dando paso al desarrollo de mesoporosidad, debido a que a altas concentraciones la morfología del precursor se pierde porque gran parte de la estructura de la celulosa ha sido degradada y extraída del interior al exterior del partícula. La intensa reorganización modifica las características iniciales de los precursores y esto modifica la estructura aumentando la mesoporosidad (14). Como lo ratifica la Figura 3(c), en la que los monolitos de carbón, activados con mayores concentraciones de ácido fosfórico, 36 y 48%, presentan volúmenes de mesoporos similares del orden de $0,09\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y $0,08\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Finalmente, el comportamiento observado en la Figura 3(d) refuerza lo expuesto anteriormente, ya que la microporosidad estrecha presenta un aumento hasta una concentración de 32% y luego una disminución del orden de 16%, que indica diferencias en la distribución de poro de los sólidos preparados.

En la Figura 4(a) se relaciona la energía característica de la adsorción de la molécula de nitrógeno con la entalpía de inmersión en benceno de las muestras. Se observa que a mayor entalpía de inmersión en benceno hay una menor energía característica de nitrógeno, cuyos valores se encuentran entre $28,71$ y $35,37\text{ kJmol}^{-1}$. A pesar de que estos datos se obtienen mediante técnicas de caracterización diferentes, presentan una tendencia

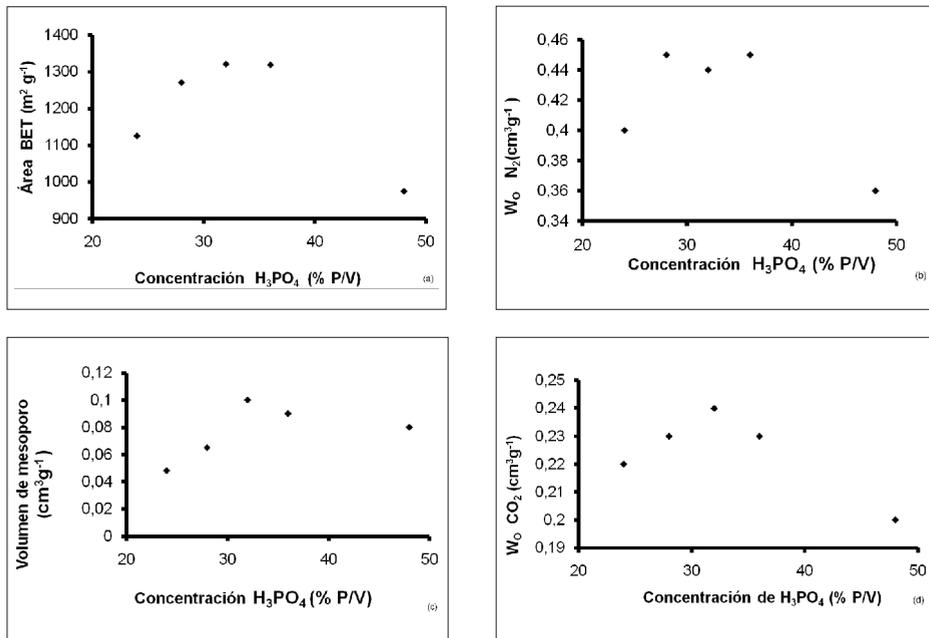


Figura 3. Relación de (a) área BET, (b) volumen de microporo, (c) volumen de mesoporo, (d) volumen de microporosidad estrecha con la concentración de ácido fosfórico.

y una concordancia con el área *BET*: como se ve en las muestras que tienen una mayor área *BET*, poseen una mayor entalpía de inmersión en benceno, siendo este el comportamiento esperado, ya que hay una mayor superficie dispuesta a interactuar con el adsorbato (15); a la vez, tienen una menor energía característica. La disminución en la energía característica cuando aumenta el área superficial de los monolitos se relaciona con el aumento en la cantidad de mesoporos en el material, pues la energía de adsorción disminuye al aumentar el tamaño de los poros (16). En la Figura 4(b) se observa que a mayor entalpía de inmersión hay un menor valor para la constante Langmuir: para valores de *K* entre 0,11 y 0,20, las muestras con mayor área *BET* tienen por consiguiente una menor *K*, lo cual indica una medida

directa de la intensidad de la adsorción de la molécula de N₂, lo que coincide con lo descrito en la Figura 4(a). Finalmente, en la Figura 4(c), que muestra la relación existente entre dos parámetros energéticos obtenidos de dos modelos diferentes, Langmuir y Dubinin- Radushkevich, es evidente que las muestras con mayor área *BET*, poseen una menor energía característica y a la vez una menor *K*, lo cual valida los resultados obtenidos en las demás relaciones establecidas. El comportamiento de las gráficas de la Figura 4, muestran relaciones entre los diferentes parámetros que se explican por las características de los monolitos y son consistentes al aplicar técnicas diferentes de caracterización como la adsorción de gases y la calorimetría de inmersión en líquido; de forma que aquí se muestra cómo el co-

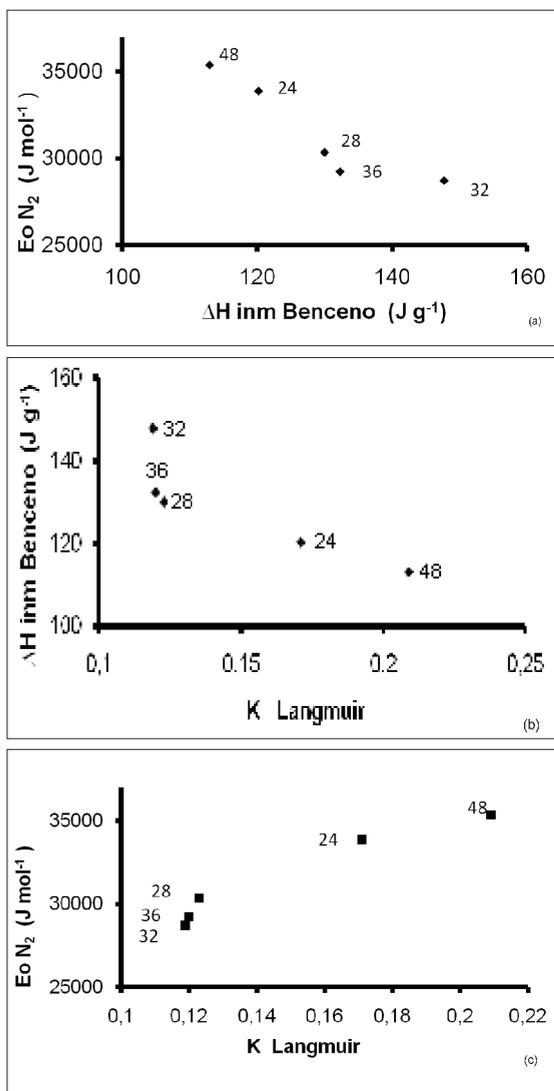


Figura 4. (a) Relación entre la entalpía de inmersión en benceno y la energía característica de N_2 , (b) relación entre la constante Langmuir y la entalpía de inmersión en benceno, (c) relación entre la energía característica de N_2 y la constante Langmuir. Los números representan la concentración de H_3PO_4 .

nocimiento de las propiedades del sólido, ya sean medidas directamente o determinadas a partir de modelos del proceso de adsorción, describen las diferencias su-

perficiales de los sólidos y, además presentan correlación entre estas.

CONCLUSIONES

La síntesis de monolitos de carbón activado a partir de cáscara de coco mediante activación química con ácido fosfórico, resulta útil, ya que las estructuras que se obtienen poseen buenas propiedades adsorbentes. Se prepararon cinco muestras de monolitos de carbón tipo disco, las cuales presentan un volumen de microporo entre $0,36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y $0,45 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, valores de área BET entre $975 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $1320 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y calores de inmersión entre $112,96 \text{ J g}^{-1}$ y $147,73 \text{ J g}^{-1}$. Las mejores características fueron obtenidas para las series MD32 y MD36.

Al comparar los diferentes parámetros energéticos con las características texturales, se encontró que a una mayor área BET , hay una mayor entalpía de inmersión en benceno, una menor energía característica de N_2 y menor constante Langmuir.

Adicionalmente se obtuvieron energías características, E_o , de la adsorción de nitrógeno con valores entre $28,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ y $35,4 \text{ kJ mol}^{-1}$, y la constante del modelo Langmuir con valores en un rango entre $0,11$ y $0,20$. Los parámetros energéticos mostraron una concordancia con los parámetros estructurales de las muestras.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Convenio Marco entre la Universidad de los Andes y la Universidad Nacional de Colombia, y al Acta de Acuerdo entre los departamentos de química de las dos universidades. Se agradece igualmente a las vicerrectorías de investigación de las dos instituciones.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Rodríguez Reinoso, F.; Molina Sabio, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Adv in Colloid and Interf Sci.* 1998. **76**: 271-294.
- Kenneth, S.; Sing, W. The use of gas adsorption for the characterization of porous solids. *Colloid and Surfac.* 1999. **38** (1): 113-124.
- Sing, K. S. W. Characterization of porous materials: past, present and future. *Colloid and Surfac. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2004. **241** (1-3): 3-7.
- Martín-Martínez, J. M. Adsorción física de gases y vapores por carbones. Alicante: Publicaciones Universidad de Alicante. 1990. 11-31
- Blanco, J.; Ávila, P.; Martín, M. P. Honeycomb monoliths of activated carbons for effluent gas purification. *Microp. and Mesop. Mater.* 2000. **37**: 201-208.
- Rodríguez Reinoso, F.; Almansa, C.; Molina Sabio, M. Adsorption of methane into ZnCl₂ activated carbon derived disc. *Microp. and Mesop. Mater.* 2004. **76**: 185-191.
- Giraldo, L.; Moreno, J. C. Calorimetric determination of activated carbons in aqueous solutions. *J. Therm. Anal. Cal.* 2007. **89**: 589-594.
- Betancourt, M.; Giraldo, L.; Moreno, S.; Molina, R.; Moreno, J. C. Relation between immersion enthalpy and the acidity of clay pillared minerals. *M. Therm. Anal. Cal.* 2008. **92** (3): 899-904.
- Stoeckli, F.; López Ramón, M.V.; Hugli Cleary, D.; Guillot, A. Micropore sizes in activated carbon determined from Dubinin-Radushkevich equation. *Carbon.* 2001. **39**: 1103-1116.
- Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. Adsorption by powders and porous solids, principles, methodology and applications. London: Academic Press. 1999.
- Rodríguez Reinoso, F.; Almansa, C.; Molina Sabio, M. Patent 2,165,784, 2003.
- Nakagawa, Y.; Molina Sabio, M.; Rodríguez Reinoso, F. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H₃PO₄ and ZnCl₂. *Microp. and Mesop. Mater.* 2007. **103**: 29-34.
- Giraldo, L.; Moreno, J. C. Heats conduction micro-calorimeter with metallic reaction cell. *Instrumentation Science & Technology.* 2002. **30** (2): 177-186.
- Rodríguez Reinoso, F.; Molina Sabio, M. Role of chemical activation

- in the development of carbon porosity. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2004. **241**: 15-25.
15. Silvestre, A. J.; Gómez de Salazar, C.; Sepúlveda Escribano, A.; Rodríguez Reinoso, F. Characterization of microporous solids by immersion calorimetry. *Colloids Surf.* 2004. **187**:151-165.
16. Stoeckli, F.; Ballerini, L.; De Bernardini, S. On the evolution of micropore widths and areas in the course of activation. *Carbon*. 1989. **27**: 501-509.