

Caracterización estructural por adsorción y difracción de rayos X de monolitos de carbón activado a partir de cáscara de coco y cuesco de palma africana

Diana Paola Vargas Delgadillo¹, Liliana Giraldo-Gutiérrez¹, Juan Carlos Moreno-Piraján^{2*}

¹Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Avenida Carrera 30 N° 45-03 Bogotá, Colombia.

^{2*}Departamento de Química, Universidad de los Andes, Carrera 1ª N° 18ª-10, Bogotá, Colombia

Adsorption and Structural Characterization by Adsorption and X-Ray Diffraction of Activated Carbon Monoliths from Coconut Shell and African Palm Cuesco

Caracterització estructural per adsorció i difracció de raigs X de monòlits de carbó activat a partir de closca de coco i pinyol de palma africana

Recibido: 1 de junio de 2009; aceptado: 16 de septiembre de 2009

RESUMEN

Se prepararon monolitos de carbón activado tipo disco utilizando como precursores por separado cáscara de coco y cuesco de palma africana mediante la activación química con ácido fosfórico, utilizando diferentes concentraciones, sin el uso de ningún aglomerante. Se presentan el rendimiento del proceso, así como los parámetros estructurales determinados por adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K, y se comparan con algunos parámetros cristalográficos determinados por difracción de rayos X. Se obtuvieron cinco muestras de monolitos de carbón tipo disco MCO y cinco MCU; los monolitos presentan un volumen de microporo entre 0,36 cm³g⁻¹ y 0,61 cm³g⁻¹, y valores de área BET entre 752 m²g⁻¹ y 1711 m²g⁻¹.

Palabras clave: Monolitos de carbón activado, isoterma de adsorción, difracción de rayos X.

SUMMARY

Activated carbon monoliths type disc are prepared by chemical activation of Coconut Shell and African Palm Cuesco with phosphoric acid using different concentrations, without the use of any binder. We report the yield of the process, and the structural parameters determined by adsorption of N₂ at 77 K and CO₂ at 273 K, and they are compared

with some crystallographic parameters determined by X-ray diffraction. Were obtained five samples of activated carbon monoliths MCO and five disc MCU, the monoliths have a micropore volume between 0.36 and 0.61 cm³g⁻¹, and area BET between 752-1711 m²g⁻¹.

Key Words: Activated carbon monoliths, adsorption isotherm, X-Ray diffraction.

RESUM

Es preparen monòlits de carbó activat tipus disc utilitzant com precursores per separat closca de coco i pinyol de palma africana mitjançant l'activació química amb àcid fosfòric, emprant diferents concentracions i sense fer servir cap aglomerant. Es presenta el rendiment del procés, així com els paràmetres estructurals determinats per adsorció de N₂ a 77 K i CO₂ a 273 K, i es comparen amb alguns paràmetres cristal·logràfics determinats per difracció de raigs X. S'obtenen cinc mostres de monòlits de carbó tipus disc MCO i cinc MCU; els monòlits presenten un volum de microporus entre 0,36 cm³g⁻¹ i 0,61 cm³g⁻¹, i valors d'àrea BET entre 752 m²g⁻¹ i 1711 m²g⁻¹.

Mots clau: Monòlits de carbó activat, isoterma d'adsorció, difracció de raigs X.

INTRODUCCIÓN

El Carbón Activado es un adsorbente versátil preparado mediante procesos físico-químicos para que obtenga un elevado grado de porosidad y una alta superficie interna¹. Estas características son las responsables de sus propiedades adsorbentes, que son utilizadas ampliamente en procesos de descontaminación tanto en fase líquida como en fase gaseosa. A lo largo del tiempo se han desarrollado diferentes formas de presentación de este material: gránulos, polvo, pellets, telas, fibras y monolitos. Los monolitos son estructuras compactas con forma de disco y panales, presentan bajos valores de pérdida de carga al paso de los gases a tratar, excelentes propiedades mecánicas y reducen las limitaciones generadas por fenómenos de difusión interna². La importancia de los monolitos de carbón activado radica en que gracias a las propiedades que presentan, son múltiples sus aplicaciones en el campo de la catálisis, adsorción y almacenamiento de gases entre otros.

La estructura del carbón activado está constituida por un conjunto irregular de capas de carbono, con espacios vacíos que constituyen la porosidad. Dicha ordenación al azar de las capas y el entrecruzamiento entre ellas impiden el reordenamiento de la estructura para dar grafito, aun cuando se someta a tratamiento térmico mayores o iguales de 3000°C³. Esta microtextura puede evaluarse por difracción de rayos X, sin embargo los resultados obtenidos por esta técnica pueden ser ambiguos ya que la proporción de cristalinidad en estos materiales es reducida; por tal razón, se proponen interpretaciones estadísticas de los resultados de difracción de rayos X en carbonos activados, que permiten el análisis de estos microcristales^{4,5}.

En este trabajo se describe la preparación de monolitos de carbón activado mediante la activación química de cáscara de coco y cuesco de palma africana utilizados por separado, con H₃PO₄. La caracterización superficial de estos materiales se evalúa por adsorción física de gases, y los resultados que se encuentran en la adsorción se comparan con los resultados estructurales obtenidos con ayuda de la metodología STAC XRD. A partir de los datos obtenidos por difracción de Rayos X, y utilizando el método STAC-XRD (Standard analysis of coal by XRD) como método estadístico para el análisis de los difractogramas, se pretende estudiar el cambio en la microcristalinidad que presenta las muestras, con las diferentes concentraciones de ácido fosfórico. Se debe aclarar que la técnica se puede usar en materiales carbonosos con el propósito de encontrar pequeñas zonas de cristalinidad, que se pueden relacionar con la forma de rendija de los microporos de dichos materiales y con las demás características determinadas mediante otras técnicas de caracterización.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación de los monolitos tipo disco

El precursor, se impregna con ácido fosfórico (1 gramo de precursor por 2 mL de solución) por 2 h y a 85 °C. Luego se somete a secado a 110°C por aproximadamente 4 horas. A continuación se lleva a una prensa uniaxial, en donde se hace el conformado por prensado a 150°C. Las estructuras se carbonizan en un horno horizontal, a una velocidad de calentamiento lineal de 1°C min⁻¹ hasta alcanzar una temperatura de 500°C permaneciendo allí durante 2 horas, con un flujo de N₂ de 85 mL min⁻¹. Finalmente, se

lavan con agua destilada hasta pH neutro para eliminar los restos del agente químico usado en la impregnación⁶. Se utilizaron diferentes concentraciones de H₃PO₄ (24%, 28%, 32%, 36%, 48% p/v) para preparar la serie de monolitos disco simbolizadas mediante las letras MCO (cáscara de coco) y MCU (cuesco de palma) seguido de la concentración utilizada para la serie, manteniendo constantes las demás condiciones mediante las letras MCO seguido de la concentración utilizada para la serie. Consiguiendo un grado de impregnación (Xpg g⁻¹ precursor) para dichas series de 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.60 respectivamente.

Caracterización textural

Las características texturales se establecen determinando las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K y CO₂ a 273 K en un equipo convencional volumétrico, Autosorb 3B, Quantachrome.

Difracción de Rayos X

Los difractogramas de los monolitos de carbón preparados se toman en un equipo Rigaku RU-300 con lámpara de CuKá (λ=1,5418 Å) operado a 40 kV y 80 mA con un barrido entre 10 y 40° 2θ; estas condiciones son las establecidas por los autores que reportan el análisis STAC-XRD (Standard Analysis of Coal by XRD). En esta metodología, los cálculos se realizan sobre la banda debida a la difracción del plano 002 del grafito, calculando en primera instancia la intensidad teórica, definida como^{4,5,7}

$$S = \frac{2S \sin \theta}{\lambda} \quad (1)$$

donde:

$$I_{002} = \frac{S}{F^2} (I_{cor} - I_b) \quad (2)$$

Es definido como distancia recíproca, I_{corr} son los datos de intensidad obtenidos experimentalmente, I_b es la intensidad de la línea base y f es el factor atómico de difusión^{4,5,7}.

Al calcular I 002 se tienen datos de la intensidad corregidos con respecto a la línea base y el factor de difusión.

Posteriormente, a partir de los datos de I 002 se calcula la distribución del número de capas aromáticas por apilamiento (N) y la fracción de estructura apilada (Ps).

El análisis para estimar la distribución de capas aromáticas (N) se realiza por medio de la transformada de Fourier:

$$P(u) = 2 \int_0^{\infty} \frac{I_{002} \cos 2 \pi u s d s}{f^2} \quad (3)$$

donde P(u) llamada "Función de Patterson" describe la probabilidad de encontrar una capa a una distancia u a lo largo de una línea perpendicular al plano de las capas aromáticas. La ecuación 3 permite obtener la distribución de apilamiento al calcular la segunda derivada de los pesos de cada pico en la transformada (la función de Patterson). Luego, si p(n) es el peso del n-ésimo pico en la transformada, la probabilidad f(n), de encontrar un apilamiento dado con N capas (N≥2) se estima así:

$$f(n) = \frac{p(n) - 2p(n+1) + p(n+2)}{p(1) - p(2)} \quad (4)$$

La distribución de N, se obtiene y el valor promedio de N (N) se calcula con la ecuación 17:

$$\bar{N} = \frac{\sum f(n)}{\sum \frac{f(n)}{n}} \quad (5)$$

La fracción de estructura apilada [Ps] está definida por Shiraishi et al.⁴ como la relación de átomos de carbono en las capas aromáticas apiladas con respecto a todos los átomos de carbono en la estructura de una muestra, y se calcula así:

$$P_s (S) = \frac{SI}{SI (1 - I_{SP}) + I_{SP}} \quad (6)$$

donde SI denota la razón de la intensidad en el máximo del pico 002 por encima de la línea base, con respecto a la intensidad total:

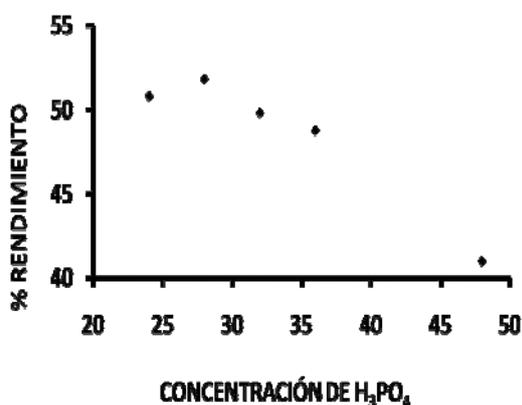
$$SI = \frac{I_m - I_a}{I_m} \quad (7)$$

donde I_m es la intensidad el pico 002, y I_a es la intensidad por debajo de la línea base. I_{sp} se refiere a la intensidad debida a la componente cristalina de la difracción, es introducida al multiplicar por el valor de N la ecuación sugerida por Franklin para el máximo del pico de intensidad^{4,5,7}.

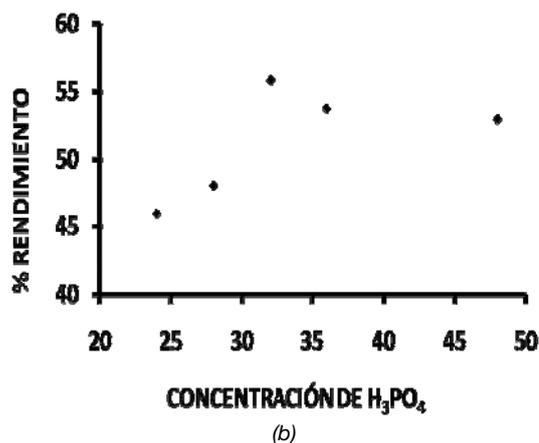
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Rendimiento del proceso

El porcentaje de rendimiento se refiere a la diferencia en peso obtenida del material activado después del carbonizado y del lavado, con respecto al peso inicial. En la figura 1a, se observa que el rendimiento del proceso de obtención para las muestras sintetizadas con cáscara de coco, inicialmente aumenta con la concentración de agente activante, pero luego disminuye, con base en esto se puede inferir que a concentraciones de ácido inferiores a 28% hay una mayor masa residual disponible para la carbonización debido a una mayor cantidad de materia volátil retenida, pero a concentraciones superiores ocurre una mayor liberación de materia volátil y por lo tanto una disminución en el rendimiento. El alquitrán que es liberado durante el tratamiento térmico en el horno, llena el espacio entre partículas para después ser transformados en carbón. Por otro lado, en la figura 1b se ve que las muestras obtenidas a partir de cuesco de palma presentan un aumento del rendimiento a concentraciones de ácido menores a 32%, pero a concentraciones superiores se evidencia una leve disminución, sustentada en la explicación anterior.



(a)



(b)

Figura 1. Rendimiento del proceso de obtención en función de la concentración de ácido fosfórico. a) Coco. b) Cuesco.

Los rendimientos obtenidos en esta investigación son altos ya que se encuentran entre 41%-55%, comparados con los de trabajos anteriores similares en los que este parámetro fluctúa entre 30%-45%^{6,8}. La activación química de cuesco de palma con ácido fosfórico presenta un mayor rendimiento que el de la cáscara de coco.

Características estructurales de los monolitos.

Los monolitos tipo disco obtenidos son estructuras compactas que cuentan con las siguientes dimensiones: diámetro de 1.4 cm, altura 0.5 cm.

Tabla 1. Características estructurales de los monolitos.

Muestra	Método DR		Área BET m ² g ⁻¹	Rendimiento%
	N ₂	CO ₂		
	Wo cm ³ g ⁻¹	Wo _{micro} cm ³ g ⁻¹		
MCO24	0,40	0,22	1125	50,84
MCO28	0,46	0,23	1270	51,86
MCO32	0,44	0,24	1320	49,84
MCO36	0,45	0,23	1318	48,80
MCO48	0,36	0,20	975	41,02
MCU24	0,32	0,19	752	45,96
MCU28	0,42	0,21	1013	48,08
MCU32	0,45	0,21	1397	55,83
MCU36	0,59	0,14	1711	53,76
MCU48	0,61	0,11	1706	52,95

Los resultados que se presentan en la Tabla 1 sugieren que la metodología propuesta de activación química de los precursores utilizados en el estudio, permite la preparación de carbones activados con características texturales importantes, ya que las áreas superficiales se encuentran en un rango que varía entre 752-1711 m²g⁻¹, los volúmenes de microporos se encuentran entre 0,32 y 0,61 cm³g⁻¹, y estos valores, en comparación con los reportados de volumen total de poro, confirman el carácter microporoso de estos materiales.

Difracción de Rayos X

Los datos experimentales obtenidos por medio del análisis de rayos X, en primera instancia fueron suavizados matemáticamente por el método de Loess. El pico entre 20-25°2θ corresponde a la reflexión del plano 002 del carbón debido a la estructura apilada de capas aromáticas;

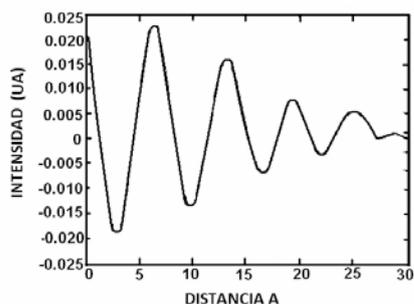
la amplitud de este pico 002 puede ser interpretado en términos de las pequeñas dimensiones de los microcristalitos perpendiculares a las capas aromáticas, que han sido investigados en otros estudios^{4,5}.

En la tabla 2 se presentan los resultados de la caracterización por la metodología STAC-XRD aplicada a carbones activados. Los parámetros establecidos para realizar el análisis corresponden a \bar{N} , calculado por la ecuación (4), y que está relacionado con la probabilidad de encontrar apilamientos de capas mayores a dos, y su valor se expresa en promedio; y el parámetro, P_s , que corresponde a la proporción de átomos de carbono apilados con respecto a los átomos de carbono en la estructura, y que se calculó por la ecuaciones (6,7).

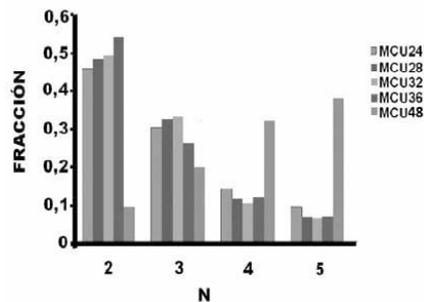
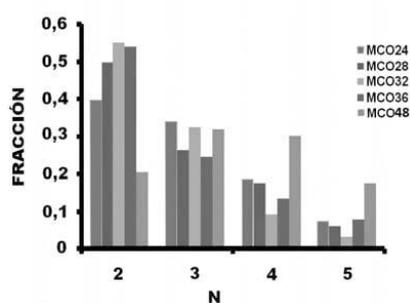
Tabla 2. Resultados de la caracterización por STAC XRD

MUESTRA	N	SI	Isp	Ps
MCO24	0,85	0,259	0,71	0,330
MCO28	2,21	0,231	1,84	0,140
MCO32	3,13	0,141	2,58	0,029
MCO36	2,06	0,170	2,62	0,009
MCO48	2,53	0,005	1,98	0,002
MCU24	3,05	0,221	2,59	0,098
MCU28	4,15	0,214	3,46	0,072
MCU32	4,18	0,205	3,32	0,073
MCU36	2,29	0,217	1,80	0,133
MCU48	2,21	0,050	1,71	0,136

En la figura 3 aparece la función de Patterson de una de las muestras, así como la distribución del número de capas por apilamiento (N). El diagrama presenta la probabilidad de encontrar apilamientos de dos, o más capas a los largo del plano 002, y que se calcula por medio de la ecuación (5).



a)



b)

Figura 2. a) Función de Patterson y b) distribución de capas por apilamiento para las muestras.

En la figura 2a, la función de Patterson indica la rápida oscilación debido al apilamiento de las capas, y así, la probabilidad de encontrar capas apiladas superiores a 5 es limitada. Así mismo en figura 4b se observa que la probabilidad de encontrar capas apiladas es diferente en magnitud para cada una de las muestras. Para la series MCO existe un patrón de comportamiento visible, en todas la muestras hay un descenso en la probabilidad de encontrar apilamientos de capas superiores a 2, exceptuando la muestra MCO48. Así mismo se nota que con el aumento de la concentración de ácido fosfórico, la probabilidad de encontrar capas apiladas de 2 aumenta hasta la muestra MCO48, mientras que la probabilidad de encontrar apilamientos de 3, 4 y 5 capas es variable, este comportamiento resulta particular, ya que las muestras obtenidas con concentraciones superiores de ácido, han degradado en mayor proporción su estructura, y por lo tanto se esperaría que el valor de N fuera menor, este comportamiento es comparable con resultados reportados con esta metodología para carbones activados preparados por activación química⁵ donde no hay una tendencia significativa al respecto. Las muestras MCU exhiben un comportamiento similar al descrito anteriormente.

El factor P_s corresponde a la fracción de estructura que se encuentra en los apilamientos, es decir, aquella estructura organizada o cristalina. En la figura 3 se analiza la dependencia de la fracción de estructura apilada con respecto al área superficial aparente, este parámetro es un indicio de la presencia de microcristalinidad en la estructura y permite analizar el efecto del químico utilizado como impregnante, para las muestras MCO se ve un aumento inicial de P_s con el área superficial, pero luego hay una disminución a áreas superiores a $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, con respecto a la acción del ácido sobre el precursor se evidencia que entre menos concentración de agente impregnante hay una mayor fracción de estructura apilada (microcristalinidad), este comportamiento es coherente, ya que al aumentar la concentración de ácido, la degradación de la estructura del precursor es mayor, limitando la formación de microcristales en las muestras. En cuanto a las muestras MCU, el comportamiento es diferente, inicialmente P_s disminuye con el área superficial pero luego presenta un aumento a concentraciones superiores a $1400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, en cuanto a la incidencia del agente químico, se ve que entre mayor concentración hay un mayor desarrollo de microcristalinidad, a partir de la concentración de 28%. Para áreas BET cercanas, la fracción de estructura cristalina es también próxima.

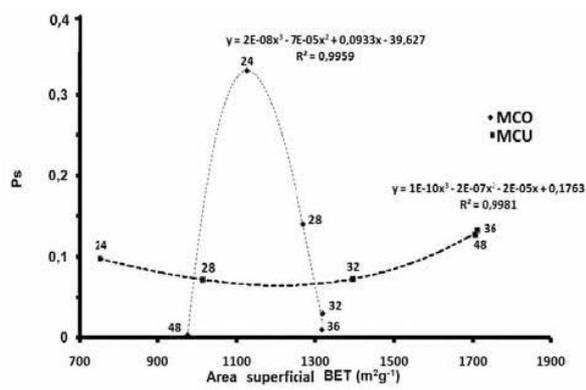


Figura 3. Dependencia de la fracción de apilamiento con el área superficial. Los números indican la concentración de ácido fosfórico.

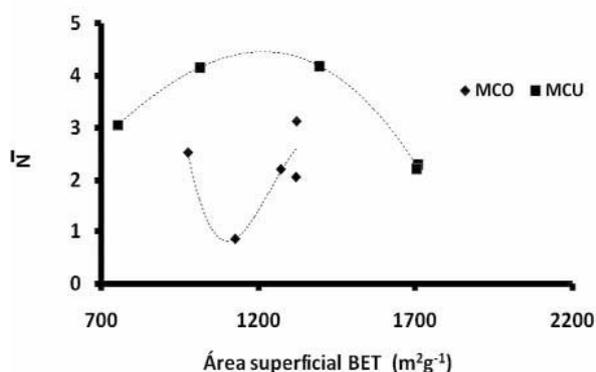


Figura 4. Dependencia del promedio de \bar{N} con el área superficial.

El promedio de capas de los apilamientos (\bar{N}), es un parámetro que permite evaluar la distribución de las capas de apilamiento, mediante un valor promedio.

En la figura 4 se ve que en las muestras MCO el promedio de la probabilidad de encontrar apilamientos disminuye con el aumento del área superficial, pero luego aumenta. Para estas muestras, teniendo en cuenta que el valor de \bar{N} aumenta, el hecho que \bar{P}_s tienda a disminuir, indica que para estos carbones la degradación de la fase amorfa es menos importante que la degradación de la fracción organizada.

Con respecto a las muestras MCU, (\bar{N}) aumenta y luego disminuye, corroborando lo expuesto en trabajos anteriores, es decir que el agente químico va degradando la estructura organizada, generando un aumento en el área y una disminución en \bar{N} . Para estas muestras, teniendo en cuenta que el valor de \bar{N} disminuye, el hecho que \bar{P}_s tienda a aumentar, indica que la degradación de la fase amorfa es más importante que la degradación de la fracción organizada en los carbones, para los valores de área superficial trabajados⁹. Es decir que, al realizar los tratamientos con ácido, se evidencia que se degradan tanto la estructura organizada de los apilamientos como el carbón amorfo, siendo este último proceso más importante y más influyente en el proceso de aumento del área y el volumen de microporos.

Sin embargo es importante tener en cuenta que en la activación química, un modelo manejado⁹, sugiere que esta ocurre por un efecto "plantilla" efectuado por los com-

puestos adicionados (ej. H_3PO_4) que penetran la estructura del carbón y posteriormente desarrollan la porosidad al retirarse. Caso diferente a la degradación progresiva de la materia amorfa que se observa en la activación física.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron monolitos de carbón activado mediante activación química de cáscara de coco y cuesco de palma africana. Los porcentajes de rendimiento del proceso de obtención se encuentran entre 41 y 53%. Como características texturales de estos materiales, se obtuvieron áreas superficiales entre 725 y 1711 m^2g^{-1} y volúmenes de microporo entre 0,32 y 0,61 cm^3g^{-1} , parámetros que indican que las condiciones establecidas de obtención permiten la preparación de monolitos de carbón activado tipo disco con características adsorbentes variadas y comparables con materiales obtenidos a partir de otro tipo de precursores. Así mismo, la metodología STAC XRD aplicada a las muestras hace posible encontrar correlaciones importantes en cuanto a área superficial, promedio de capas de los apilamientos y fracción de estructura apilada, que facilitan distinguir el efecto del precursor y del agente impregnante, hecho que la convierte en una herramienta adecuada para la caracterización estructural de estos materiales.

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. Adicionalmente los autores agradecen a la financiación parcial al Proyecto Semilla de la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes (ColombiaO).

BIBLIOGRAFIA

- González, J.C.; González, M.T.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Sepúlveda, A. Carbon. 33: 1175-1178, 2000.
- Blanco, J.; Ávila, P.; Martín, MP. Microporous. and Mesoporous Materials. 37, 201-208, 2000.
- Guo, Y.; Rockstraw, D.A. Bioresource Technology. 98, 1513-1521, 2007.
- Yoshizawa, N.; Maruyama, Y.; Yamada, Y.; Zielinska-Blajet, M. Fuel. 79, 1461-1466, 2000.
- Yoshizawa, N.; Maruyama, Y.; Yamada, Y.; Ishikawa, E.; Kobayashi, M.; Toda, Y.; Shiraishi, M. Fuel. 81, 1717, 2000.
- Nakagawa, Y.; Molina-Sabio M.; Rodríguez Reinoso, F. Microporous and Mesoporous Materials. 103, 29-34, 2007.
- Takagi, H.; Maruyama, K.; Yoshizawa, N.; Yamada, Y.; Sato, Y. Fuel. 83, 2433-2472, 2004.
- Rodríguez Reinoso, F.; Almansa, C.; Molina Sabio, M. Microporous and mesoporous materials. 76, 185-191, 2004.
- García, Andrés A.; Moreno, Pilar Y.; García, Jesús A.; Giraldo, Liliana.; Moreno Piraján, Juan Carlos. Afinidad. 65, 230-235, 2008.