

## CARACTERIZACION DE CARBON ACTIVADO POR CALORIMETRIA DE INMERSION

Liliana Giraldo G\*, Juan Carlos Moreno P., Alfredo Gómez O\* y Anundo Polanía L.

\*Laboratorio de Termodinámica y Calorimetría, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, SantaFé de Bogotá.

**Keywords:** Immersion calorimetry, wetting calorimetry, surface area of activated carbon.

### RESUMEN

Se determina el calor de inmersión en  $\text{CCl}_4$ , de una muestra de carbón activado, con un calorímetro isoperibólico de inmersión construido y calibrado en un trabajo previo desarrollado en este laboratorio (1).

Los valores del calor de inmersión permiten el cálculo del área superficial del material tratado y conocer el área microporosa, al utilizar la ecuación de Stoeckli-Krahenbühl (2,3) que combina datos calorimétricos y de adsorción.

El resultado obtenido para la muestra de carbón estudiada fue de  $1.186 \pm 17 \text{ m}^2/\text{g}$  con una reproducibilidad de 0,5%. Estos resultados están en concordancia con los hallados previamente con un microcalorímetro de precisión tipo Calvet. (4).

### ABSTRACT

The heats of immersion for activated carbon in  $\text{CCl}_4$  are determined by using an isoperibol immersion calorimeter which was constructed and calibrated in a previous work in this laboratory (1).

The heat of immersion values allow the calculation of total and microporous areas by using the Stoeckli-Krahenbühl's equation which combines calorimetric and adsorption data.

The result obtained for the carbon sample was  $1.186 \pm 17 \text{ m}^2/\text{g}$  with a 0.5% of reproducibility which is in good agreement with the value measured by a Calvet type microcalorimeter (4).

## INTRODUCCIÓN

Se describe en este artículo la metodología a seguir para obtener al área superficial, total de una muestra de carbón activado, a partir de datos de calorimetría de inmersión.

La técnica calorimétrica se ha utilizado en los últimos años para determinar características de los sólidos como su área superficial, la forma y distribución de los poros existentes en el sólido y de acuerdo al reactivo de mojado empleado, se puede tener conocimiento del tipo de grupos activos presentes en la superficie. Tal técnica se emplea además en investigaciones de interacciones sólido-líquido y actualmente se ha convertido en un método importante para el estudio de catalizadores (5), adsorbentes (6) y carbones activados (7) entre otros.

Dado que diversos métodos basados en isoterma de adsorción para caracterizar sólidos consumen bastante tiempo, la calorimetría de mojado se presenta así como una alternativa rápida y confiable para este tipo de estudios.

## CONSIDERACIONES TEÓRICAS

La cantidad de calor generado al mojar un sólido en un líquido, es directamente proporcional a la superficie del sólido, a condición que no se presenten reacciones entre los dos. Así, el calor de inmersión es utilizado para determinar rápidamente la superficie del sólido.

Stoeckli y Krahenbühl (2,3) estudiaron los calores de inmersión de carbones de diferente grado de polaridad y establecieron una ecuación que permite calcular la entalpía de inmersión del sólido microporoso en líquidos orgánicos. Para los carbones activados, la entalpía de inmersión de microporos  $-\Delta H_{mi}$  puede calcularse por medio de la ecuación:

$$-\Delta H_{mi} = \frac{\beta E_0 W_0 \sqrt{\pi} (1 + \alpha T)}{2V_m} \quad [1]$$

Donde:  $\beta$  y  $V_m$  ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ ) son constantes propias del líquido (coeficiente de afinidad y volumen molar respectivamente);  $\alpha$ , es el coeficiente de expansión térmica del líquido ( $^{\circ}\text{C}^{-1}$ );  $E_0$ ; es la energía característica del sólido ( $\text{J}/\text{mol}$ ) y  $W_0$ , es el volumen de microporos ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ).

Ya que el calor de inmersión generado es la suma de las contribuciones de la superficie externa y la superficie de microporos, la entalpía causada por la inmersión

de la superficie externa ( $\Delta H_{i,ext}$ ) es:

$$\Delta H_{i,ext} = \Delta H_{i,exp} - \Delta H_{i,ini} \quad [2]$$

El cálculo de la superficie externa a partir de esta ecuación es posible, puesto que las entalpías de inmersión de superficies abiertas no porosas en diferentes líquidos permiten plantear la relación:

$$\Delta H_{i,ext} = \Delta H_{i,ini} + \Delta H_{i,estandar} \cdot S_{ext} \quad [3]$$

donde  $\Delta H_{i,estandar}$ , es la entalpía de inmersión estándar por  $m^2$  de sólido de referencia.

Se obtiene entonces la superficie externa del carbón activado así:

$$S_{ext} (m^2/g) = \frac{\Delta H_{i,exp} (J/g) - \Delta H_{i,ini} (J/g)}{\Delta H_{i,estandar} (J/m^2)} \quad [4]$$

$$S_{ext} (m^2/g) = A_{total} (m^2/g) - A_{mi} (m^2/g) \quad [5]$$

**A<sub>total</sub>**: Área total del sólido poroso en estudio.

**A<sub>mi</sub>**: Área de microporos del mismo sólido.

De acuerdo con la ecuación [5] se observa que la técnica calorimétrica proporciona independientemente de los datos de adsorción, el valor del área total del sólido.

## MEDIDA DE LOS CALORES DE INMERSIÓN

Antes de realizar las medidas calorimétricas, la muestra se somete al siguiente tratamiento con el fin de retirar cualquier tipo de impureza que pueda generar efectos térmicos diferentes a los ocasionados por la porosidad del sólido.

- Tratamiento con HCl al 10% durante 12 horas.
- Lavado con solución concentrada de NaOH.
- Lavado con agua destilada hasta fin de cloruros.
- Secado a 105 °C, hasta el momento de realizar la determinación calorimétrica.

A continuación se colocan en la celda calorimétrica 85 ml de  $CCl_4$  previamente mantenidos en un termostato a 25 °C. Se pesan 100 mg de carbón activado en una

ampolleta de vidrio y se ensambla el calorímetro (1). Cuando el equipo alcanza una temperatura cercana a 25 °C, se inicia el registro de la misma por medio de la observación del potencial de desbalance de un dispositivo termométrico de puente de Maier transpuesto, que tiene como elementos sensores de temperatura termistores del tipo NTC. Con este tipo de termómetro se logra una sensibilidad cercana a  $5 \cdot 10^5 \text{ }^\circ\text{C}/\mu\text{V}$ . Los potenciales termométricos se leen con un multímetro digital de alta precisión Hewlett-Packard 3478A. Se registra la temperatura de la celda calorimétrica durante 5 a 10 minutos y luego se procede a efectuar el mojado de la muestra, al romper la ampolla de vidrio que está sumergida dentro del  $\text{CCl}_4$ , se observan los efectos térmicos resultantes y finalmente se determina la capacidad calorífica del sistema (1,8).

## RESULTADOS

Se realizaron nueve experiencias calorimétricas con una muestra de carbón activado Excoco, obtenida por Polanía A. (4).

Los resultados se incluyen en la tabla 1; en ella se indican: La cantidad de carbón activado que ha sido mojado, en gramos;  $C_p$  sist., la capacidad calorífica del sistema con  $\text{CCl}_4$  en  $\text{Cal}/^\circ\text{C}$ ;  $Q$  inmer., la cantidad de calor generada, en calorías;  $\Delta H_{\text{inmer.}}$ , la entalpía de inmersión en  $\text{J/g}$ ,  $A$  total, el área total en  $\text{m}^2/\text{g}$  y finalmente  $S_{\text{ext.}}$ , la superficie externa del carbón expresada en  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Al someter los datos al análisis estadístico se obtiene como resultado un calor de inmersión por gramo de carbón activado de,  $\Delta H_{\text{inm.}} = -136,49$  julios/g, con una

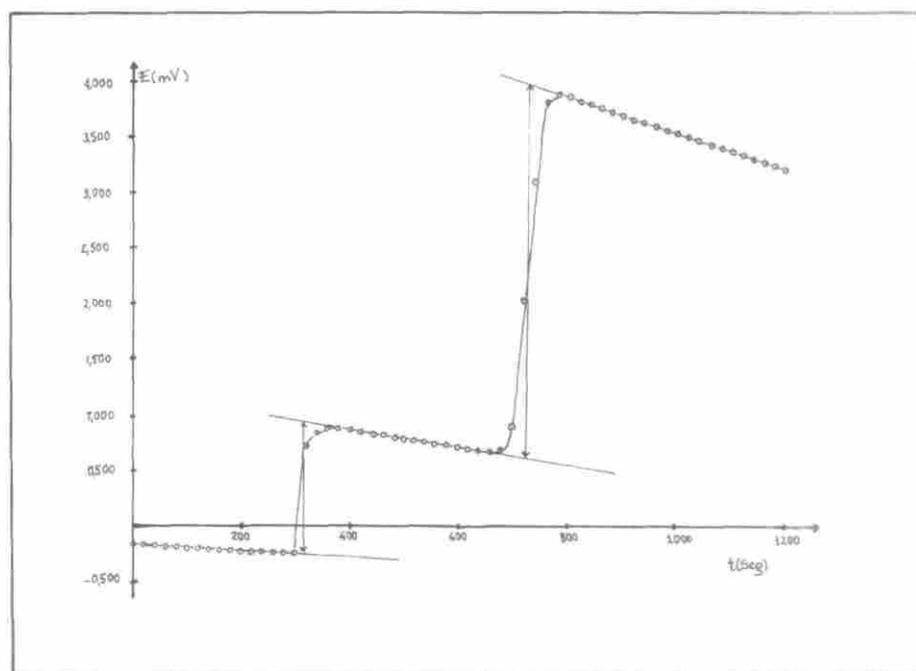
**Tabla 1. Calorimetría de inmersión. Carbón activado ex-coco**

| Peso<br>(gramos) | $C_p$ sist.<br>( $\text{Cal}/^\circ\text{C}$ ) | $Q$ inmer.<br>(Cal) | $\Delta H_{\text{inmer.}}$<br>( $\text{J/g}$ ) | $A_{\text{total}}$<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | $S_{\text{ext.}}$<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) |
|------------------|--|---------------------|--|---|--|
| 0,10415          | 46,57  | 3,39                | -136,19  | 1184,26   | 8,96   |
| 0,11022          | 46,31  | 3,61                | -137,03  | 1191,57   | 16,27  |
| 0,04102          | 45,95  | 1,33                | -135,66  | 1179,65   | 3,13   |
| 0,11053          | 45,92  | 3,58                | -135,52  | 1178,43   | 3,13   |
| 0,11960          | 46,37  | 3,90                | -136,46  | 1186,61   | 11,31  |
| 0,11231          | 46,89  | 3,64                | -135,60  | 1179,13   | 3,83   |
| 0,12660          | 47,88  | 4,17                | -137,81  | 1198,35   | 23,05  |
| 0,10190          | 45,26  | 3,32                | -136,31  | 1185,30   | 10,00  |
| 0,09412          | 45,90  | 3,10                | -137,80  | 1198,26   | 22,96  |

desviación estándar de  $\pm 0,88$  julio/g y una variabilidad (95%) de  $\pm 0,68$  julios/g. La reproducibilidad obtenida es mejor y el margen de error inferior a los hallados en otros estudios referidos en la literatura, donde se registran errores hasta del 1%, aún con el empleo de microcalorímetros de alta precisión tipo Calvet (2).

En cuanto al área total se obtuvo un valor promedio de  $1.186 \pm 17$  m<sup>2</sup>/g con desviación estándar de  $\pm 7,7$  m<sup>2</sup>/g y varianza E(95%) de  $\pm 0,5\%$ . Para el cálculo de superficie externa se utiliza el valor de  $-0,115$  mJulios/m<sup>2</sup> dado por Krahenbühl (9) para la entalpía estándar del grafito y las constantes  $\beta$  y  $E_0$  indicadas por este autor; de esta manera se obtiene para la entalpía de microporos del carbón estudiado,  $\Delta H_{\text{mi}} = -135,16$  Julios/g. El valor de  $1.186$  m<sup>2</sup>/g hallado para el área total resulta ligeramente mayor al obtenido por Polanía ( $1.155$  m<sup>2</sup>/g) para la misma muestra de carbón con un microcalorímetro tipo Calvet (4). Para la superficie externa se determinaron en este trabajo valores comprendidos entre 3 y 23 m<sup>2</sup>/g; en el trabajo citado anteriormente Polanía halla valores nulos para  $S_{\text{ext}}$ . Sin embargo, este mismo autor encuentra por otros métodos de análisis, resultados hasta de 30 m<sup>2</sup>/g (resultados no publicados).

La gráfica 1 muestra un termograma típico del calor de mojado del carbón activado; se observa que el proceso es bien definido, en cuanto a que es rápido y no presenta



GRAFICA 1.  
CALOR DE INMERSION DE CARBON EN  $\text{CCl}_4$  - ( $T 25 \pm 0,001$  °C)

ningún comportamiento extraño. Se debe anotar que al realizar estas determinaciones, la muestra no fué degasificada y los resultados obtenidos son similares a los hallados por el método de adsorción y calorimetría tipo Calvet.

## CONCLUSIONES

Se logra determinar el área de una muestra de carbón activado mediante la técnica de calorimetría de inmersión. Se obtiene buena concordancia entre el valor tomado como absoluto y el hallado experimentalmente en este trabajo. En la medida de esta área se encontró una variabilidad de  $\pm 0,5\%$  con rango de confianza del 95%.

De esta forma se abre la posibilidad de aplicar la calorimetría de inmersión al estudio de sólidos porosos ya que los resultados obtenidos muestran una buena precisión y permite el estudio de pequeños efectos térmicos como son los asociados con el mojado de sólidos en líquidos.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Giraldo L. y Moreno J. C. "Construcción de un calorímetro isoperbólico de inmersión y su contribución al estudio de sólidos porosos". Tesis de grado.; Departamento de Química.; Universidad Nacional de Colombia.; Bogotá, 1989.
2. Stoeckli H.F. et Krahenbühl F. *Carbon*. 1981, 19, 353-356.
3. Stoeckli H.F. et Krahenbühl F. *Carbon*. 1984, 22, 297-299.
4. Polanía A. *These Docteur es Sciences*, Haute-Alsoce (France), 1985.
5. Chessick J. J. and Zettlemyer A. C. *Advan. Catalysis*. 1959, II, 263.
6. Venable R. I.; Wade W. H. and Hackerman N. J. *Phys. Chem*. 1965, 69, 317-321.
7. Atkinson D.; McLeod A. I. and Wsing K. S. *Carbon*. 1982, 20, 339-343.
8. Pardo G. H.; "Diseño, construcción y calibración de un calorímetro de solución de precisión". Tesis de grado. Departamento de Química.; Universidad Nacional de Colombia, Bogotá. 1987.
9. F. Krahenbühl F. *These Docteur es Sciences*, Neuchatel (Suisse), 1983.