

Rev. Colomb. Quím., 2008, 37(3):355-370

## MONOLITOS DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE CÁSCARA DE COCO E IMPREGNACIÓN CON NÍQUEL Y COBRE

### MONOLITHS OF ACTIVATED CARBON FROM COCONUT SHELL AND IMPREGNATION WITH NICKEL AND COPPER

### MONOLITOS DE CARBÓN ATIVADO A PARTIR DE CASCA DE COCO E IMPREGNACION COM NIQUEL E COBRE

Liliana Giraldo<sup>1</sup>, Juan C. Moreno-Piraján<sup>2</sup>

Recibido: 29/01/08 – Aceptado: 17/12/08

#### RESUMEN

Una serie de diferentes monolitos de carbón activado fueron preparados a partir de cáscara de coco por medio de activación química con ácido fosfórico a diferentes concentraciones sin utilizar aglomerantes ni plastificantes. Al monolito que mayor área desarrolló se le impregnó vía húmeda con soluciones de Ni y Cu a diferentes relaciones molares. Las estructuras fueron caracterizadas por la adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, y se exploró su morfología por medio de microscopía electrónica de barrido. Los materiales carbonosos obtenidos, níquel-cobre-monolito, fueron analizados por Reducción Térmica Programada (RTP). Los resultados experimentales indicaron que la activación con ácido fosfórico genera una microporosidad, con volúmenes de microporos entre 0,39 y 0,81 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> y áreas superficiales entre 703 y 1450

m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, y buenas propiedades mecánicas. Se muestra que tanto el cobre como el níquel se fijan al monolito y se interpretan los resultados de RTP respecto a cuándo se modifica su relación molar.

**Palabras clave:** monolitos, activación química, materiales impregnados, microscopía electrónica de barrido, isotermas de adsorción.

#### ABSTRACT

A series of different monoliths of activated carbon were prepared from coconuts-hell by means of chemical activation with phosphoric acid at different concentrations without using binders or plastificantes. The monolith that developed the biggest surface area was impregnated by humidic route with solutions of Ni and Cu at diferents molar relations. The structures were characterized by N<sub>2</sub> adsorption

1 Departamento de Química, Facultad de Ciências, Universidad Nacional de Colômbia, sede Bogotá, Bogotá, Colombia. lgiraldogu@unal.edu.co

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

at 77 K, and the morphology was explored by means of scanning electron microscopy. The carbonaceous materials obtained, Nickel-Copper-Monolithe, were analyzed by Thermal Programmed Reduction (TPR). The experimental results indicated that the activation with the acid generated a microporosity, with micropores volume between 0.40 and 0.81 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> and surface areas between 703 and 1450 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, and a good mechanical properties. It shows that, both the copper and the nickel, are fixed to the monolith and TPR's results are interpreted when these molar relation are modified.

**Key words:** monoliths, chemical activation, impregnated materials, scanning electron Microscope, adsorption isotherms.

## RESUMO

Uma série de diferentes monolitos de carvão ativado foram preparados a partir de casca de coco por meio de ativação química com ácido fosfórico a diferentes concentrações sem utilizar aglomerantes nem plastificantes. Ao monolito que maior área desenvolve se lhe impregno via úmida com soluções de Ni e Cu a diferentes relações molares. As estruturas foram caracterizadas pela adsorção de N<sub>2</sub> a 77 K, e se explorou sua morfologia por meio de microscopia eletrônica de varredura. Os materiais carbonosos obtidos Níquel-Cobre-Monolito foram analisados por Redução Térmica Programada (RTP). Os resultados experimentais indicaram que a ativação com ácido fosfórico gera uma microporosidad, com volúmenes de microporos entre 0,39 e 0,81 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> e áreas superficiais entre 703 e 1450 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, e umas boas propriedades

mecânicas. Mostra-se que tanto o cobre como o níquel se fixam ao monolito e se interpretam os resultados de RTP com respeito a quando se modifica sua relação molar.

**Palavras-chave:** monolitos, ativação química, materiais impregnados, microscopia eletrônica de varredura, isothermas de adsorção.

## INTRODUCCIÓN

Debido a los problemas de contaminación, el interés hacia el medio ambiente se ha incrementado al pasar los años, y con ello se encuentran soluciones y diferentes alternativas a problemas ya existentes. Uno de estos es la contaminación por gases y desechos químicos a efluentes líquidos (1). Como una solución viable para la contaminación de las aguas se usa el proceso de adsorción y el carbón activado como un adsorbente con capacidad de adsorción de diferentes solutos, dadas sus propiedades físicas y químicas (2). Sin embargo, el uso del carbón activado en forma de polvo, presenta dos desventajas: cuando se emplea en lechos fluidizados presenta una caída de presión, y el acceso de compuestos a la superficie no es uniforme. Por esta razón se modificaron las presentaciones de los carbones activados y se diseñaron con éstos piezas sólidas, las cuales disminuyen las desventajas mencionadas anteriormente, y a la vez mantienen los beneficios que posee el carbón activado como adsorbente; estas piezas se les conoce como monolitos (3).

Los monolitos de carbono y de carbón activado son importantes actualmente en las áreas de adsorción y catálisis, de amplio empleo en la industria. Los monoli-

tos se utilizan para tratamiento y transporte de gases, y en el área de catálisis como soporte de metales reactivos, los cuales muestran una mayor actividad y selectividad en el proceso. Lo que hace eficientes a los monolitos de carbono es la combinación de propiedades texturales y químicas que se encuentran en estos (4).

En general, se puede decir que los monolitos de carbón activado proporcionan una alta capacidad de adsorción, ofrecen una caída de presión baja, una alta tolerancia de polvos y partículas, y brindan un mayor soporte de contenido por unidad de volumen en el reactor en caso de su uso como soporte de catalizadores.

Por estas razones los monolitos han ganado importancia, en particular los que poseen una forma similar a panales de abejas, y que llevan este nombre, que debido a sus propiedades de adsorción y resistencia se están convirtiendo en adsorbentes muy utilizados como soportes catalíticos, efectivos para la descontaminación ambiental. Los monolitos en forma de panal son estructuras unitarias, atravesadas longitudinalmente por canales paralelos, los cuales constituyen una nueva concepción en el diseño de adsorbentes y catalizadores, dado que facilitan el flujo uniforme de gases, poseen adecuadas propiedades mecánicas, una alta superficie geométrica por unidad de peso o volumen, y además se comportan como sistemas casi adiabáticos y reducen las limitaciones generadas por fenómenos de difusión interna (5, 6).

Se han fabricado monolitos de carbón activado de varios orígenes: madera, carbón, turba, coco, y se ha medido su capacidad de adsorción con un amplio rango

de compuestos orgánicos: aromáticos, alifáticos, polares y no polares. La síntesis de monolitos de carbono, utilizables como soportes o adsorbentes directos, surge como una alternativa a la problemática ambiental y constituye un campo de investigación innovador (7).

En este trabajo se prepararon monolitos de carbón activado utilizando como material precursor cáscara de coco, mediante activación química con ácido fosfórico y el conformado por prensado sin el uso de aglomerantes ni plastificantes (8). Se prepararon piezas en forma de disco y tipo panal de abejas y se compararon sus propiedades. Para la muestra con mayores propiedades de adsorción, se fijaron por el método de impregnación húmeda, níquel y cobre en diferente relación molar para analizar el efecto de cada uno de estos dentro del monolito. Las estructuras monolíticas se caracterizaron mediante adsorción de  $N_2$  a 77 K, microscopía electrónica de barrido, y los monolitos impregnados se analizaron mediante reducción térmica programada (RTP).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Adecuación y caracterización del material precursor

La cáscara de coco se trituro y tamizó a un tamaño de partícula de 20  $\mu\text{m}$ . El precursor se impregnó con soluciones de ácido fosfórico,  $H_3PO_4$ , al 20%, 30%, 50%, para obtener las series de monolitos (disco y panal) MD20, MD30, MD50, MP20, MP30, MP50, cuya denominación se establece de acuerdo con la concentración de la solución de ácido fosfórico, manteniendo constantes las demás condiciones, y consiguiendo como relación de peso (g

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/g precursor) para dichas series 0,4, 0,6 y 1,0, respectivamente. Así mismo, se utilizaron dos presiones de conformado: todas las muestras se prepararon a 4500 psi y la muestra tipo disco MD21, impregnada con solución de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 20% y la muestra tipo panal MP32, impregnada con solución de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> al 30%, se prepararon a 6500 psi. La impregnación se realizó durante 10 h a 90 °C y luego se secó por completo a 110 °C.

A continuación se llevó el sólido a una prensa axial, en donde se dio forma a la pieza por prensado a 180 °C y diferentes presiones utilizando dos tipos de moldes para la obtención de discos y panales.

#### **Análisis termogravimétrico del precursor**

Para poder establecer su comportamiento frente a la temperatura, se sometió el precursor (cáscara de coco), sin y con impregnación de ácido fosfórico a un análisis termogravimétrico (TGA) (9). El análisis de las muestras se realizó en un equipo NETZSCH STA 409 PC/PG; para dicho fin se utilizaron 154,9 mg de cáscara de coco, con un flujo de N<sub>2</sub> de 2 mLmin<sup>-1</sup> y un intervalo de temperatura entre 15 °C y 1100 °C.

#### **Activación de los monolitos tipo disco y panal**

Estas estructuras se carbonizaron en un horno a una temperatura de 600 °C, un flujo de N<sub>2</sub> de 60 mLmin<sup>-1</sup> y un rango de calentamiento de 2 °Cmin<sup>-1</sup> durante 4 horas. Finalmente, se lavaron con solución de ácido clorhídrico 0,1 M y agua destilada hasta pH neutro para eliminar los restos del agente químico usado en la impregnación (10).

#### **Impregnación de los monolitos con soluciones de níquel y cobre**

Para obtener el material impregnado con los metales, se eligió el monolito que había desarrollado mayor área, y se prepararon cuatro muestras diferentes mediante la técnica de impregnación húmeda. Los sólidos Ni-Cu-Monolito fueron preparados como sigue: se adicionó el monolito a una solución que contenía 0,1 gmL<sup>-1</sup> de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y 0,1 gmL<sup>-1</sup> de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, sales marca Merck reactivo analítico. Las mezclas se trataron ultrasónicamente por 1 h, y seguido se agitaron fuertemente durante 6 h; finalmente el agua residual de las mezclas se evaporó en un evaporador rotatorio a 100 °C. Los sólidos Ni-Cu-Monolito se calcinaron a 600 °C por 4 h. Se obtuvieron al final tres tipos de sólidos con relación molar Ni/Cu: 0/1, 0,4/0,6 y 0,8/0,2.

#### **Caracterización de las estructuras**

Todos los monolitos de carbón activado se caracterizaron por adsorción física de N<sub>2</sub> a 77 K usando 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. Algunas muestras también fueron caracterizadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

#### **Ensayo de compresión**

Este ensayo permite determinar la capacidad que tiene la estructura para resistir los esfuerzos que debe soportar en su aplicación dentro de un lecho de adsorción. Las muestras se someten a un esfuerzo axial por un periodo máximo de 2

minutos, en caso tal de que la muestra no falle. Esta prueba se realiza en el equipo Instron 5586.

### Caracterización por RTP de las muestras Ni-Cu-Monolito

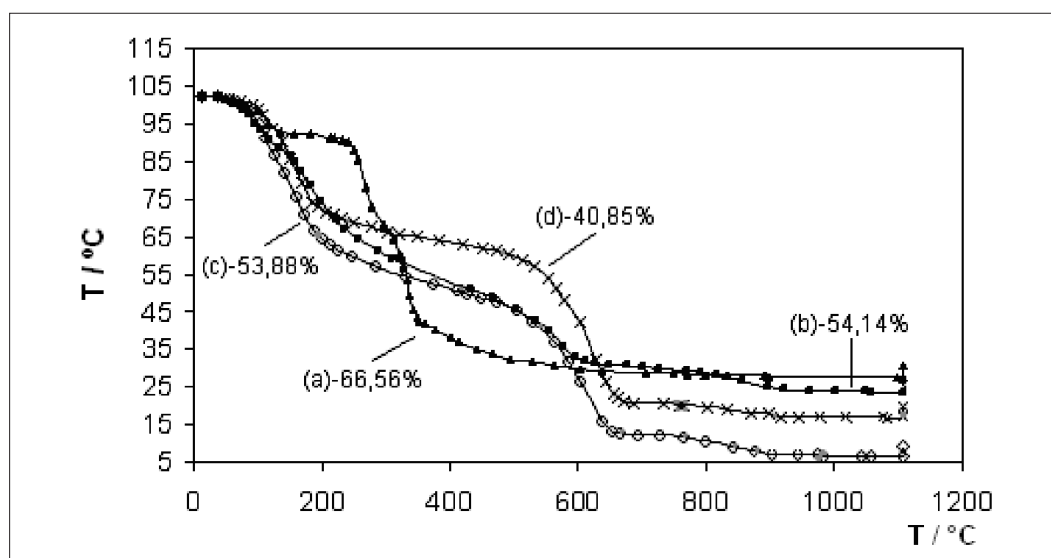
Medidas de reducción por temperatura programada, RTP, de las muestras se llevan a cabo en un reactor de cuarzo en un sistema de flujo Micromeritics, Model 2720, equipado con un detector de conductividad térmica, TCD. Previo a los experimentos de RTP, los materiales se sometieron a una temperatura de 450 °C bajo un flujo de argón y calentamiento a una velocidad lineal de 1 °C min<sup>-1</sup>. Los RTP se llevaron a cabo con un calentamiento lineal de 4 °C min<sup>-1</sup> en un rango de temperatura de 30-800 °C. Una mezcla hidrógeno-argón (5-95 %) se usó para reducir la muestra de aproximadamente 100 mg a un flujo de 20 mL min<sup>-1</sup>. El consumo experimental de H<sub>2</sub> fue monitoreado en línea por una calibración mediante

circulación de argón puro con el mismo flujo.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Análisis termogravimétrico (TGA)

La Figura 1 representa el análisis hecho para la cáscara de coco cruda e impregnada con 20%, 30% y 50% de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. A partir del TGA obtenido para la cáscara de coco cruda, se puede ver que entre 50 °C y 180 °C hay una pérdida de masa inicial del 10,3 % relacionada con la eliminación de la humedad contenida en la muestra. En este intervalo de temperatura, además de la humedad también son removidos compuestos volátiles, los cuales son arrastrados por el flujo de vapor de agua que sale de la biomasa durante el proceso de evaporación; esta aseveración se consolida con el comportamiento del análisis térmico diferencial, DTA, el cual indica un proceso endotérmico propio de la evaporación del agua. A temperaturas superiores a 220 °C, la pendiente del re-



**Figura 1.** Análisis termogravimétrico cáscara de coco. (a) Cruda. Impregnada con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (b) 20% (c) 30% y (d) 50%.

gistro termogravimétrico cambia de forma significativa, indicando el comienzo del proceso de carbonización provocado por el desprendimiento de los compuestos volátiles; en 301 °C se ha perdido un 22,3% en masa. En el intervalo de temperaturas comprendido entre 220 y 330 °C, se establece una pérdida creciente de los constituyentes del material, que son retirados de la estructura amorfa de la misma con mayor facilidad, por los efectos de la temperatura. Entre 330 °C y 450 °C se producen los valores máximos de pérdida de masa, y se obtiene un residuo sólido prácticamente sin volátiles, pero aún con un grado incompleto de carbonización dentro de las muestras. En un posterior intervalo de temperatura superior a los 400 °C, ocurre otro cambio en las pendientes de los registros termogravimétricos; en el intervalo de 301 °C a 500 °C se produce la pérdida de masa principal 66,6% como consecuencia del proceso de degradación térmica de la celulosa la cual ocurre en dos etapas: en la primera una reducción del tamaño de cadena debido a la ruptura de enlaces con la generación de radicales libres, grupos carboxílicos y carbonilos, así como la formación de carbón, mientras que la segunda incluye la despolimerización de la celulosa por ruptura de las unidades glucosídicas y la formación de levoglucosano; la descomposición por encima de 410 °C se atribuye a la degradación de la celulosa y la lignina, principales componentes de los materiales lignocelulósicos (11, 12) y que coincide con la zona de flujo máximo de calor; la pérdida de peso con respecto a la masa inicial continúa, pero esta vez de forma muy suave hasta altas temperaturas. Entre 500 °C y 800 °C hay una pérdida de masa del 70,9% quedando un 29,1% por

perder, y en el intervalo de 800 °C a 1099,4 °C la masa restante es del 28,8% lo que indica una pérdida de solo 1,33% en un intervalo considerable de 299,4 °C. El contenido de carbono fijo en el producto residual carbonizado se incrementa con el aumento de la temperatura, obteniéndose un sólido poroso. La observación del registro termogravimétrico correspondiente, Figura 1, permite afirmar que en los intervalos entre 220 °C y 450 °C ocurre alrededor del 66% de la pérdida de masa. A temperaturas de pirólisis superiores a 450 °C se originarán carbonizados de condiciones adecuadas para la posterior preparación de los materiales carbonosos (13). Es recomendable el empleo de bajas velocidades de calentamiento para evitar daños morfológicos drásticos durante el proceso de pirólisis y posterior activación.

Luego de realizar el TGA a la cáscara de coco impregnada con las soluciones de ácido fosfórico a las concentraciones utilizadas en el estudio, y centrando el análisis en la temperatura de 500 °C, se observa que en general a mayor concentración del agente impregnante, existe una menor pérdida de masa, y por tanto más estructura disponible para el proceso de carbonización; esta situación se evidencia con el porcentaje de pérdida másica en este punto que presenta el siguiente orden: precursor crudo con un 66,7% de pérdida de masa, y el precursor impregnado al 20% con 54,1% de pérdida de masa, al 30% con 53,9% de pérdida de masa y al 50% con 40,9% de pérdida de masa. Así mismo, el proceso de deshidratación se incrementa considerablemente con el impregnante, y existe una menor liberación de material volátil conforme aumenta la

concentración de  $H_3PO_4$ ; por ende mayor número de alquitranes están disponibles en la superficie para fijar el carbón y mejorar el rendimiento del proceso (14), hecho que se observa por la pendiente de cada uno de los termogramas. A la temperatura de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , la cantidad de masa pérdida es alrededor de 50%, lo cual permite obtener un sólido con carácter poroso.

### Caracterización textural de los monolitos de carbón activado

En las Figuras 2 y 3 se aprecia que las isothermas obtenidas para los monolitos de carbón activado en forma de discos y de panel corresponden a sólidos con estructuras microporosas con valores altos de área superficial y volumen de microporo. Las isothermas son tipo I de acuerdo con la clasificación de la IUPAC (15), propias de sólidos microporosos de las que se obtienen áreas superficiales entre  $703$  y  $1450\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y volúmenes de microporos entre  $0,39$  y  $0,81\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Estos datos son satisfactorios, teniendo en cuenta que en

condiciones de preparación similares se han obtenido áreas superficiales entre  $500$  y  $2000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , junto con volúmenes de microporo entre  $0,2$  y  $1\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  (16). Los monolitos MD20 y MP20 presentan los valores de área superficial más bajos comparados con los otros monolitos preparados en este trabajo, ya que sus valores son  $800$  y  $726\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , respectivamente, frente a valores de  $1450$  y  $1206\text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para las muestras de disco y panel que se impregnaron con solución de ácido fosfórico al 30%.

En la Figura 3 se observa que las características de las estructuras se ven poco afectadas por las presiones utilizadas en el conformado de las partículas; sin embargo, existe una diferencia entre el área superficial y el volumen de microporo, que permite determinar que el efecto de la presión de conformado es reducir el espacio interpartícula y la porosidad; así, a mayor presión, menor volumen de microporo. Al comparar el comportamiento de los discos frente a los paneles,

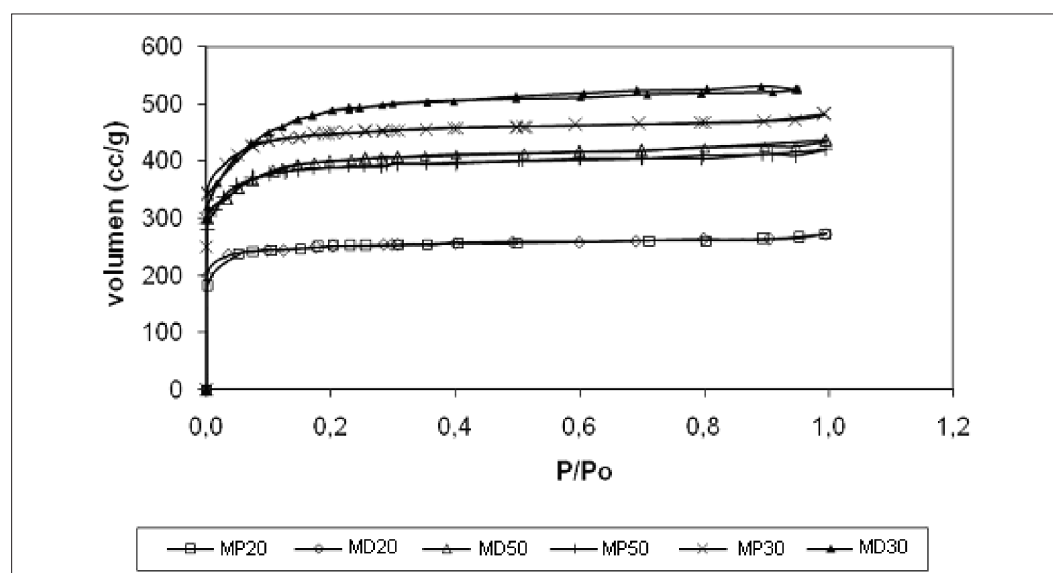


Figura 2. Isothermas de adsorción  $N_2$  a  $77\text{ K}$  de discos y panel a diferentes concentraciones de  $H_3PO_4$ .

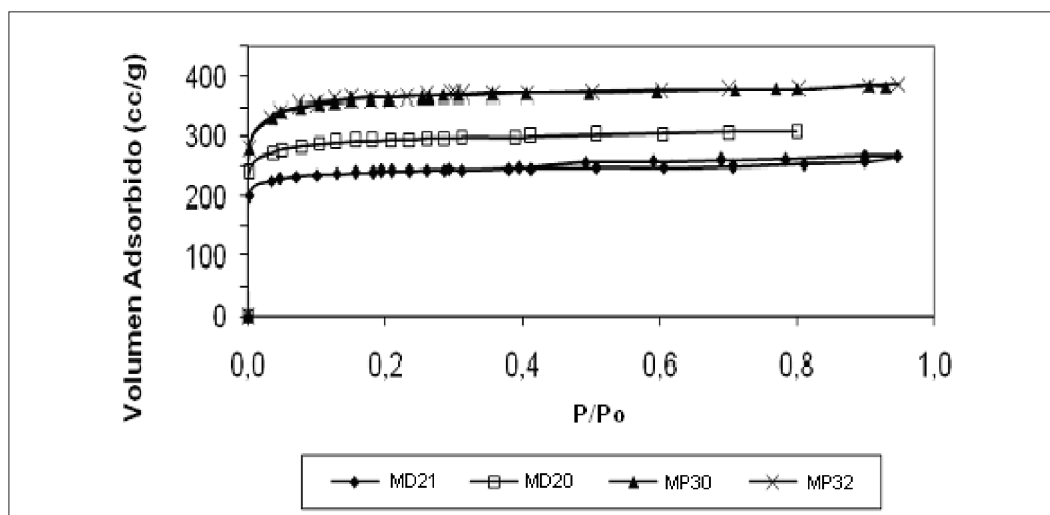


Figura 3. Isotermas de adsorción  $N_2$  a 77 K de discos y panal a diferentes concentraciones de  $H_3PO_4$ .

a una misma presión de compresión de 4500 psi, se evidencia que estos presentan una mayor porosidad y área, situación que se puede atribuir al hecho de que al existir una distribución de partícula uniforme, debido a la ausencia de perforaciones, cuando se prensa se genera una compresión axial sobre una mayor área transversal, generando mayor porosidad. Esta aseveración no es aplicable en el caso de las muestras en las que se utilizan

diferentes presiones de conformado, ya que se usan diferentes concentraciones de impregnación.

En las Figuras 4 y 5 se muestra la influencia de la relación de impregnación en las propiedades superficiales de los monolitos tipo disco y panal. En la Figura 4 se observa un valor máximo en los sólidos que tiene una relación de impregnación de 0,6 g  $H_3PO_4$ /g cáscara de coco, con valores para el volumen de micropo-

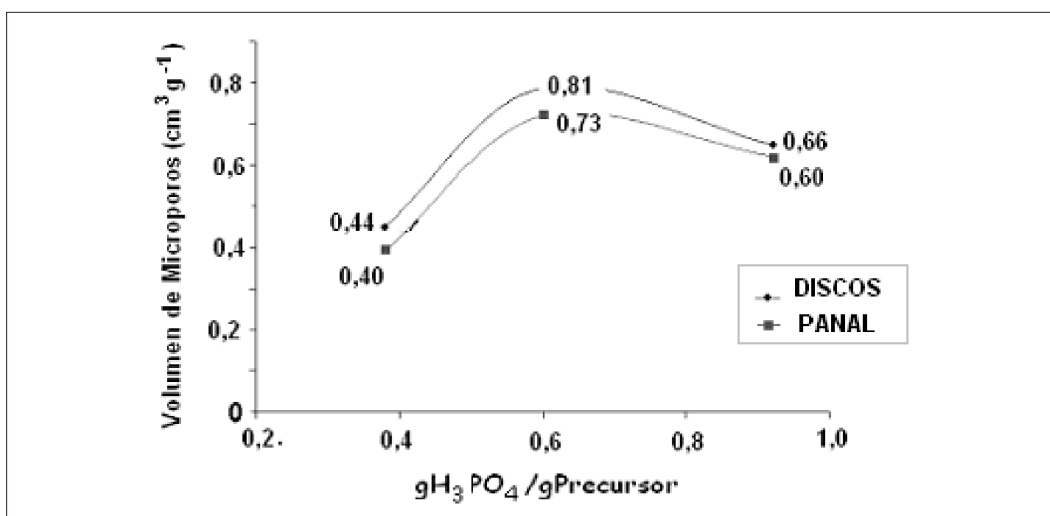


Figura 4. Evolución del volumen de microporo de discos y panales a diferentes relaciones de impregnación.



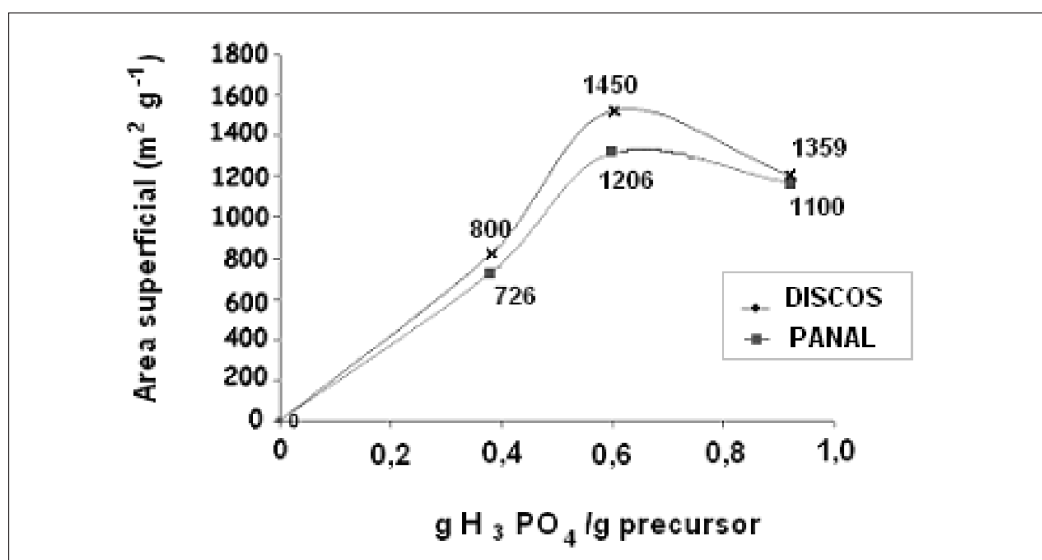


Figura 5. Área superficial de discos y panales a diferentes relaciones de impregnación.

ro de 0,81 y 0,73 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, respectivamente, que se observa en la Figura 4. En la Figura 5 se presenta la relación entre el área superficial y la relación de impregnación, con los valores más altos para dicha relación de impregnación, que son de 1206 y 1450 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, y que está en acuerdo con los resultados obtenidos para el volumen de microporos, lo que indica que en estas condiciones de preparación de los monolitos, para valores superiores a 0,6 g H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/g cáscara de coco en la relación de impregnación en este estudio no se obtienen mejores propiedades en los sólidos.

Con respecto al rendimiento del proceso de carbonización, se observa que aumenta, conforme se incrementa la concentración del agente impregnante; para los discos el rendimiento es 45,9% para MD20, 50,8% para MD30 y 53,7% para MD50, y para los panales es de 35,1%, 45,1% y 51,9% a las tres concentraciones de ácido fosfórico usadas; este hecho se ratifica con el TGA del precursor impregnado a las concentraciones utilizadas en el estudio, ya que a mayor concentración del

agente impregnante, mayor masa residual disponible para la carbonización debido a una mayor cantidad de materia volátil retenida. El calentamiento que se hace durante el prensado reduce la pérdida de materia volátil, aumentando la resistencia y manteniendo los sitios de impregnación. Durante el tratamiento térmico, el impregnante actúa como un agente deshidratante favoreciendo la liberación de H<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> al interior en forma de H<sub>2</sub>O y CO o hidrocarburos. Al mismo tiempo, inhibe la pérdida de materia volátil y alquitranes que fijan el carbón y hacen que el sólido mejore su rendimiento. Este agente penetra en las partículas produciendo una fragmentación parcial de la celulosa y otros biopolímeros de estructura vegetal tales como hemicelulosa y lignina; las reacciones siguientes son la deshidratación y condensación permitiendo que más compuestos aromáticos se produzcan con apariencia de alquitranes, los cuales permanecen en la superficie de la partícula impregnada y actúan como aglomerante (17). Por esta razón no es necesario el uso

**Tabla 1.** Resultados de los monolitos preparados a diferentes presiones de conformado

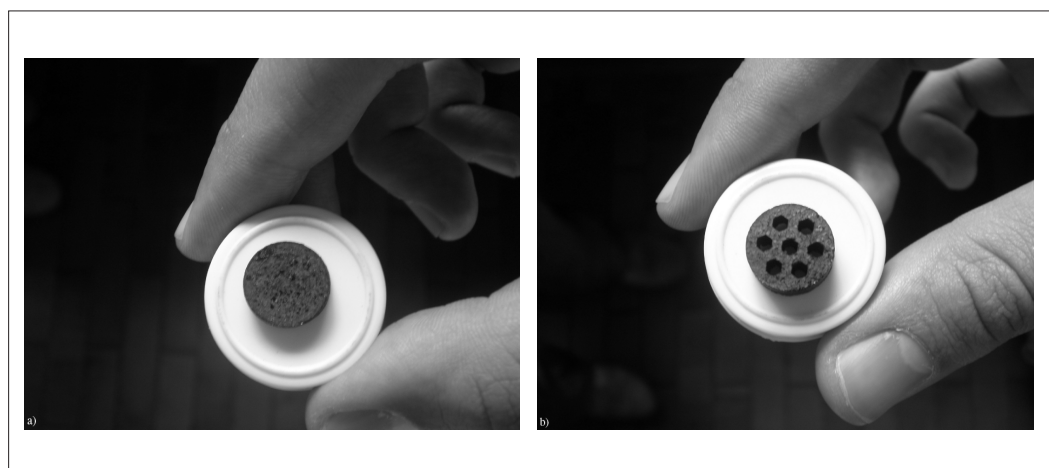
Monolito	Presión (psi)	Volumen de microporo (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Área superficial (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Rendimiento %
MD20	4500	0,44	800	45,9
MD21	6500	0,39	703	58,4
MP30	4500	0,73	1206	45,0
MP31	6500	0,54	1010	56,7

de materiales de este tipo, y así la porosidad no se ve afectada por la presencia de aglomerantes después de la carbonización. Gracias a la impregnación del precursor con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, la masa es deformable con la presión, lo que permite la reducción del espacio entre partículas.

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos para los monolitos preparados a las dos presiones de conformado de este estudio. Se observa que a una mayor

presión se pueden transformar en carbón. La presión tiene un efecto directo en la resistencia mecánica de los discos, porque ésta controla la cantidad de alquitrán destilados por la impregnación del precursor. El alquitrán es liberado durante el tratamiento térmico en el horno, y así llena el espacio entre partículas para después ser transformados en carbón (14).

#### Apariencia de las estructuras



**Figura 6.** Fotografías de las estructuras sintetizadas. (a) Tipo disco, (b) Tipo panel.

presión de aglomerado de las partículas, el rendimiento aumenta. Este hecho puede explicarse debido a que, a una mayor presión, el espacio entre partículas es menor; así hay una mayor retención de alquitrán, y por tanto estos se fijan para des-

#### Resistencia de las estructuras

Si se prensa en caliente a 180 °C, la pérdida de material volátil es escasa y las estructuras sintetizadas poseen buena resistencia mecánica durante todos los pasos de preparación; sin embargo, si se

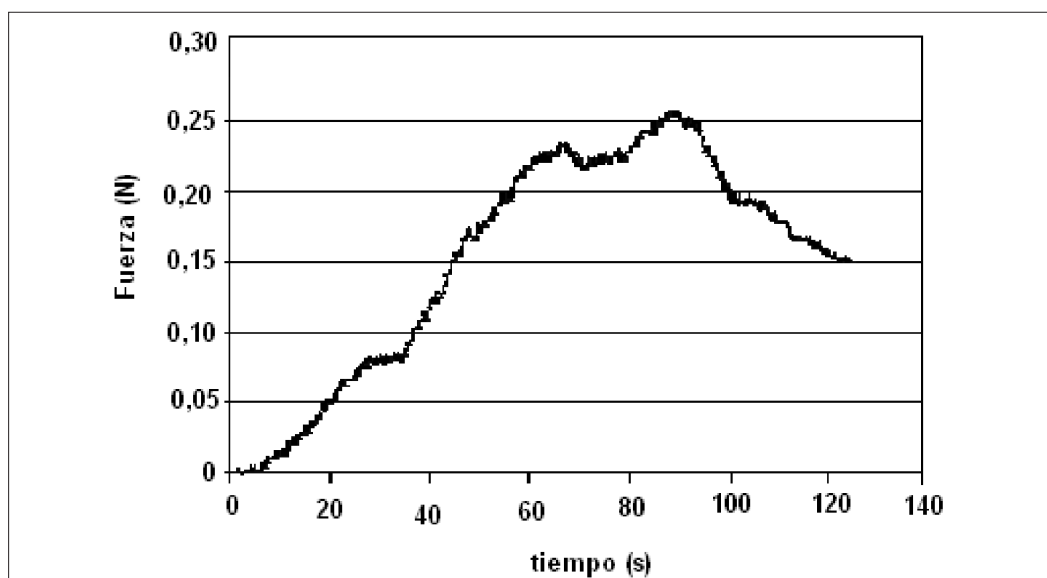


Figura 7. Resultados de prueba de compresión.

utilizan temperaturas superiores durante el conformado, hay una pérdida considerable de materia volátil que afecta la resistencia y causa la ruptura de las muestras durante el lavado; es decir, la cantidad de alquitrán que queda después de la compactación no permite la aglomeración de las partículas en el proceso de carbonización.

La prueba de compresión se realizó para todas las muestras, y el resultado de

las muestras fue semejante. En la Figura 7 se presenta la curva de tiempo en contra de la carga soportada por la muestra.

Cuando la muestra llega a una carga de 0,258 N, la muestra presenta fractura, tras un tiempo de prueba de 89 segundos. El esfuerzo máximo de compresión que resiste la muestra es de 1514 Pa, lo que corresponde a una buena estabilidad mecánica de las muestras.

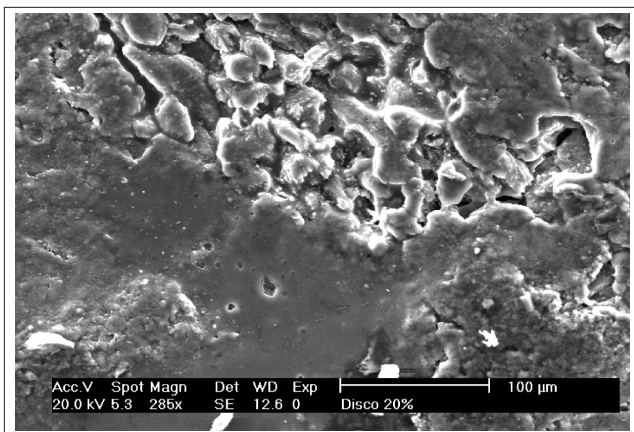


Figura 8. Microfotografías SEM para los monolitos tipo disco MD20.

#### Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las microfotografías de las muestras seleccionadas se exponen en las Figuras 8 y 9 en una escala de 100  $\mu\text{m}$ . Se puede observar en ambos casos el desarrollo de la porosidad en regiones internas y externas de las piezas; igualmente se aprecia que el monolito tipo disco, Figura 8, tiene una estructura más compacta que los tipo panales. En la Figura 9 donde se nota el

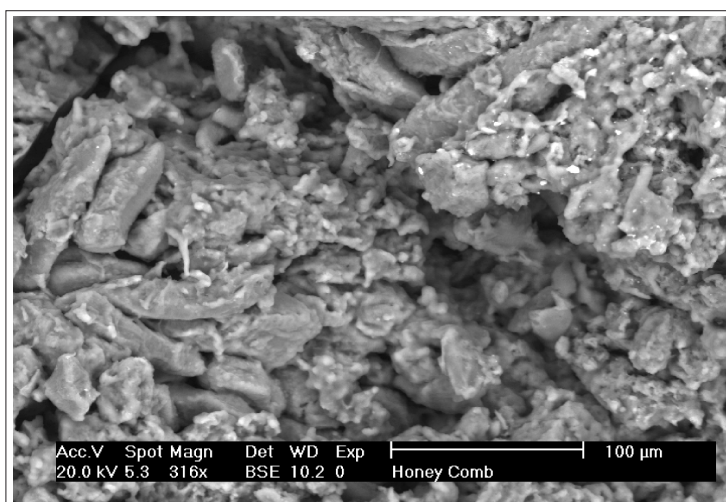


Figura 9. Microfotografías SEM para los monolitos tipo panal MP20.

espacio vacío entre las partículas. Las microfotografías son comparables con las obtenidas en otros trabajos similares (18-20).

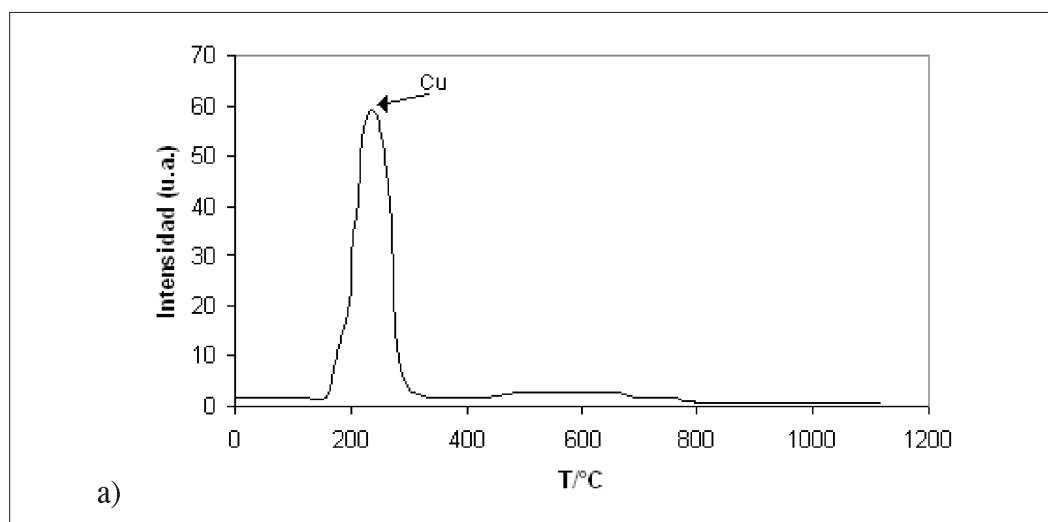
### Reducción por temperatura programada (TPR) de Ni-Cu-Monolito

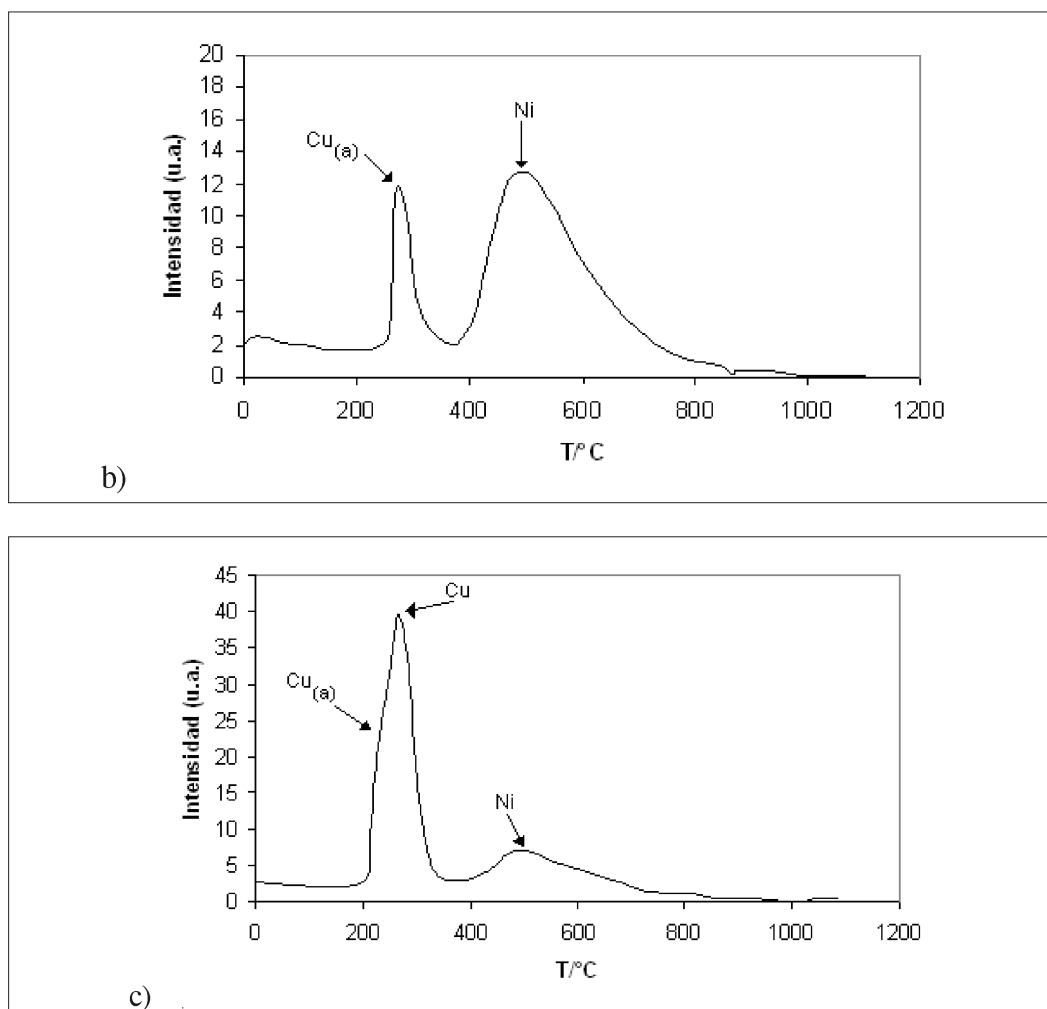
El níquel y el cobre fueron impregnados sobre el monolito tipo panal MH30, que fue el que desarrolló más área superficial en la serie de panales. Los resultados para

la reducción térmica programada, TPR, se muestran en la Figura 10 para las tres mezclas preparadas, 0/1, 0,4/0,6 y 0,8/0,2 (Ni/Cu).

Con el remplazo gradual de cobre por níquel en el monolito, se pueden identificar dos picos diferentes. El primero, en la curva por debajo de 300 °C, está asociado a la reducción del cobre,  $\text{Cu}^{\text{II}} \rightarrow \text{Cu}^0$  (21). Únicamente un pico es observado en esta región

para la mezcla Ni-Cu-Monolito, relación 0/1 Ni/Cu. Este pico se debe a la reducción del óxido de cobre altamente disperso sobre la superficie del monolito. La forma y el máximo a 240 °C de este pico son característicos de la reducción de cobre sin interacciones (o muy débiles; identificado como  $\text{Cu}_a$  en la Figura 10) con el monolito. De hecho, la temperatura de reducción obtenida está muy cerca del CuO puro en 230 °C (22). La presencia de cobre en el monolito genera un pico





**Figura 10.** TPR del monolito tipo panel impregnado con diferentes relaciones de níquel-cobre. a) Monolito tipo panel impregnado con cobre, relación 0/1. b) Monolito tipo panel impregnado con níquel y cobre, relación 0,4/0,6. c) Monolito tipo panel impregnado con níquel y cobre, relación 0,8/0,2.

a 280 °C, esto para cuando no hay níquel en la muestra. La presencia de níquel en la composición con el monolito induce a un cambio en un pico a 280 °C en la mezcla. En la mezcla con relación 0,2/0,6 Ni/Cu, se presenta un pico que precede al principal, a 240 °C Cu sin interacción, como un hombro del pico principal, que debería ser asignado a la reducción de los átomos de cobre en la interacción con los átomos de níquel, identificado como Cu<sub>a</sub> en la Figura 10. Este movimiento hacia

las temperaturas altas indica una pequeña transferencia de carga en la dirección opuesta a la que es observada en sistemas, Cu-Zn (22) y que pueden ser relacionados con las respectivas electronegatividades de estos elementos. Cuando la relación Ni/Cu se incrementa, 0,8/0,2, Ni/Cu, el hombro a bajas temperaturas desaparece. El pico bastante agudo en 280 °C indica que todos los átomos de cobre están en la interacción homogénea con átomos de níquel; esto confirma el tipo de interac-

ción entre los metales reducibles. En la temperatura alta, los espectros TPR muestran una amplia cinta con un máximo muy claro entre 450 y 600 °C; es asimétrico y característico de Ni con interacciones diferentes con otros elementos (23). Lo anterior concuerda con las observaciones de Dussault et ál. (24) para el análisis que realizan para la mezcla de óxidos metálicos de NiMgA.

## CONCLUSIONES

El uso de  $H_3PO_4$  como agente impregnante es un buen método para la preparación de monolitos de carbón activado utilizando como material precursor cáscara de coco. Las piezas tipo disco y panal que se obtienen poseen buenas características de adsorción; estas se logran gracias al calentamiento que se genera en los diferentes procesos de obtención, y podrían ser utilizadas para la adsorción de diferentes compuestos. La temperatura de conformado por prensado de las partículas del precursor es un factor importante para la preparación de las piezas, siendo 180 °C la temperatura apropiada, ya que a esta temperatura la pérdida de materia volátil es escasa, lo cual favorece la resistencia. Diez muestras de monolitos de carbón tipo discos y panal fueron preparadas, obteniendo áreas BET entre 703 y 1450  $m^2g^{-1}$ , junto con un volumen de microporo entre 0,39 y 0,81  $cm^3g^{-1}$ ; los mayores valores de éstos se obtienen en las muestras MD30, discos y MP30, panal, las cuales se obtuvieron en las mismas condiciones, variando únicamente la forma de las estructuras. Se evaluó la influencia de la relación de impregnación ácido fosfórico/precursor en el área superficial y volumen de microporo, y se encontró un valor

máximo en el desarrollo de la microporosidad y área a una relación de 0,6 g  $H_3PO_4/g$  coco; así mismo se observó el aumento del rendimiento en el proceso de carbonización a mayor rango de impregnación, atribuido a una mayor masa residual disponible para la carbonización debido a una mayor cantidad de materia volátil retenida, como lo muestra el análisis termogravimétrico. Además se estudió la influencia de la presión de conformado por prensado de las partículas del precursor en el área y volumen de microporo, encontrando que a una mayor presión existe un menor volumen de microporo y de área superficial.

Finalmente, los TPR mostraron la influencia del cobre sobre el níquel cuando se soportan en el monolito empleado. Así, a medida que aumenta la relación molar, el pico de cobre que aparece a 280 °C se modifica por la presencia de níquel.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio Marco entre la Universidad de los Andes y la Universidad Nacional de Colombia, y al acta de acuerdo establecido por los departamentos de Química de ambas universidades.

De igual manera, se agradece a la Facultad de Ciencias de la Universidad de los Andes por el financiamiento parcial de esta investigación a través del Fondo especial Proyecto Semilla.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. McGuire, M. J.; Suffet, I.H. Treatment of water by granular activated carbon. Washington D.C.: American

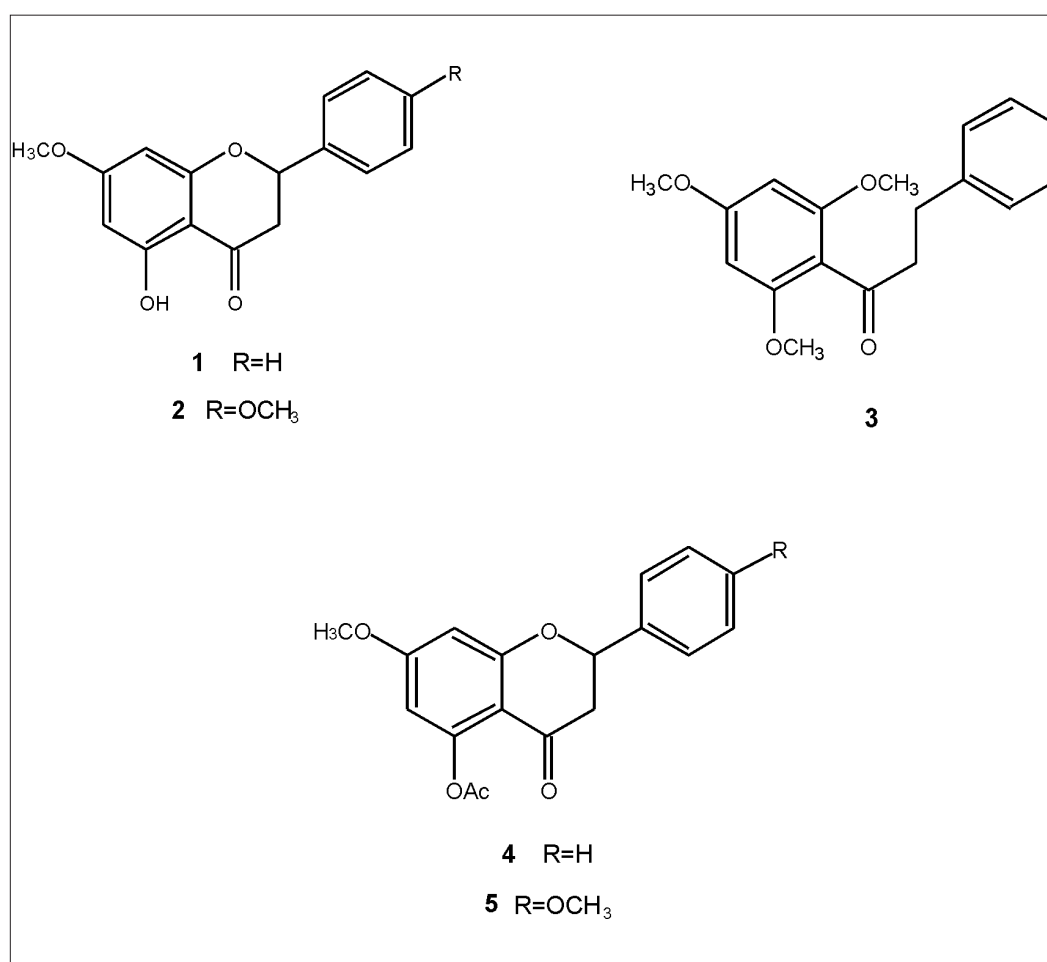
- can Chemical Society. 1983. pp. 1, 79.
2. Laishuan, L.; Zhenyu, L.; Jianli, Y.; Zhanggen, H.; Zenghou, L. Effect of preparation conditions on the properties of a coal-derived activated carbon honeycomb monolith. *Carbon*. 2007. **45**: 2836-2842.
  3. Gatica, J. M.; Rodríguez Izquierdo, J. M.; Sánchez, D.; Chafik, T.; Harti, S.; Zaitan, H.; Vidal, H. Originally prepared carbon-based honeycomb monoliths with potential application as VOCs adsorbents. *Comptes Rendus Chimie*. 2006. **9**: 1215-1220.
  4. Pérez Cadenas, A. F.; Kapteijn, F.; Zieverink, M. P.; Moulijn, J. A. Selective hydrogenation of fatty acid methyl esters over palladium on carbon-based monoliths: Structural control of activity and selectivity. *Cat. Today*. 2007. **128**: 13-17.
  5. Moreno, J. C.; Giraldo, L.; Ladino, Y.; Rodríguez, M. P.; Vargas, D. P. Materiales porosos para procesos de descontaminación ambiental. Fibras y monolitos de carbón. *Hipótesis. Apuntes Científicos Uniandinos*, 2008. **9**: 40-476.
  6. Yates, M.; Blanco, J.; Avila, P.; Martin M. P. Vapour adsorption capacity of controlled porosity honeycombs monoliths. *Micropor. Mesopor. Mater*. 2003. **65**: 219-231.
  7. László, K.; Onyestyák, G.; Rochas, C.; Geissler, E. Honeycomb carbon monoliths from *Pinus sylvestris*. *Carbon*. 2005. **43**: 2402-2405.
  8. Nakagawa, Y.; Molina, Sabio; Reinoso, F. Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with  $H_3PO_4$  and  $ZnCl_2$ . *Micropor. Mesopor. Mater*. 2007. **103**: 29-34.
  9. Medina Álvarez, B. F.; Villegas Aguilar, P. J.; de las Posas del Río, C. E.; Estudio sobre la factibilidad de preparar carbones activados a partir de recursos biomásicos tropicales. Presentado en el III Curso Taller "Adsorbentes para la protección ambiental" Universidad de La Plata. 2003. Junio: 6-9.
  10. Rodríguez Reinoso, F.; Almansa, C.; Molina-Sabio, M. Procedimiento para la obtención de monolitos de carbon activado, monolitos obtenidos y su empleo. Universidad de Alicante. Patente: 2165784. 2003.
  11. González, M. T.; Sepúlveda Escribano A.; Molina Sabio M.; Rodríguez, Reinoso F. Correlation between Surface Areas and Micropore Volumen of Activated Carbons Obtained from Physical Adsorption and Immersion Calorimetry. *Langmuir*. 1995. **11**: 2151-2155.
  12. Rodríguez Reinoso, F.; Molina Sabio, M.; Gonzáles, J.C. Preparation of activated carbon-sepiolite pellets. *Carbon*. 2001. **39**: 776-779.
  13. Cyted. Agencia Iberoamericana de cooperación para el desarrollo. Libro contenedor de una compilación de trabajos de la Red Temática V. F.: Red Iberoamericana de Adsorbentes para la Protección Ambiental. Editado por Francisco Rodríguez Reinoso

- (ISBN: 84 – 96023 – 37 - 0). Noviembre, 2005.
14. Almansa, C.; Molina Sabio, M.; Rodríguez Reinoso, F. Adsorption of Methane into ZnCl<sub>2</sub>-activated carbons derived discs. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2004. **76**: 185-191.
  15. Marsh, H.; Rodríguez Reinoso, F. Activated Carbon. London: Elsevier. 2006.
  16. Liu L.; Liu Z.; Huang Z.; Liu P. Preparation of activated carbon honeycomb monolith directly from coal. *Carbon*. 2006. **44**: 1598-1601.
  17. Molina Sabio, M.; Almansa, C.; Rodríguez Reinoso, F. Phosphoric acid activated carbon disc for methane adsorption. *Carbon*. 2003. **41**: 448-450.
  18. Lozano Castelló, D.; Cazorla Amorós, C.; Linares Solano, A.; Quinn, D. F. Activated carbon Monolitos for methane storage: influence of binder. *Carbón*. 2002. **40**: 2817-2825.
  19. Ubago Pérez, R.; Carrasco Martín, F.; Fairén Jiménez, D.; Moreno Castilla, C. Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2006. **92**: 64-70.
  20. 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.
  21. Rives, V.; Kannan, S. Layered double hydroxides with the hydrotalcite-type structures containing Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> and Al<sup>3+</sup>. *J. Mater. Chem.* 2000. **10**: 489-497.
  22. Fierro, G.; Jacono, M. L.; Inversi, M.; Porta, P.; Cioci, F.; Lavecchia, R. Study of the Reducibility of Copper in CuO-ZnO Catalyst by Temperature Programmed Reduction. *Appl. Catal. A*. 1996. **137**: 327-335.
  23. Coq, B.; Tichit, D.; Ribet, S. Co/Ni/Mg/Al layered double hydroxides as precursors of catalyst for the hydrogenation of nitriles: Hydrogenation of acetonitrile. *J. Catal.* 2000. **189**: 234-245.
  24. Dussault, L.; Dupin, J. C.; Dumitriu, E.; Aurouz, A.; Guimon, C. Microcalorimetry, TPR and XPS studies of acid-base properties of Ni-CuMgAl mixed oxides using LDHs as precursors. *Thermochim. Acta.* 2005. **434**: 93-99.



## ERRATA

En el artículo “FLAVONOIDES AISLADOS DE LAS INFLORESCENCIAS de *Piper hispidum* Kunth (PIPERACEAE) Y DERIVADOS ACETILADOS” de Erika A. Plazas, Luis E. Cuca S. y Wilman A. Delgado publicado en Rev. Colomb. Quim., 2008, 37(2):135-144 faltó incluir la siguiente figura.



**Figura 2.** Flavonoides aislados de las inflorescencias de *Piper hispidum* Kunth 1, 2 y 3 y derivados acetilados 4 y 5.