

INFLUENCIA DEL TIEMPO DE ACTIVACIÓN EN EL DESARROLLO DE LA POROSIDAD DE CARBONES ACTIVADOS FÍSICAMENTE

INFLUENCE OF THE ACTIVATION TIME ON THE DEVELOPMENT OF THE POROSITY OF PHYSICALLY ACTIVATED CARBONS.

J.P. Toso*, **R. Aja Muñiz****, **A. Vallone***, **A. Fernandez Rodriguez****, **C. R. Castillo****,
K. Sapag****, **G. Zgrablich* ,******

*Laboratorio de Ciencias de Superficies y Medios Porosos (LaCSuMP)
Dpto de Física –Fac. de Cs. Fís., Mat. y Naturales
Universidad Nacional de San Luis

** Centro de Investigación para la Industria Minero –Metalúrgica (CIPIMM) (La Habana-Cuba)

*** CONICET

email: jtoso@unsl.edu.ar

En este trabajo se estudia la influencia en la porosidad de carbones activados mediante una mezcla de vapor de agua y nitrógeno, en función del tiempo de activación. Este estudio se basa en la aplicación de tres métodos de análisis distintos: el conocido método DFT, un método analítico basado en una combinación de las ecuaciones de BET y de Kelvin, y un método de simulación de Monte Carlo. Dichos métodos son aplicados sobre los datos obtenidos de las isotermas de adsorción de nitrógeno a 77K sobre una serie de muestras de carbón activado obtenidas bajo condiciones cuidadosamente controladas. Los resultados obtenidos son consistentes para los tres métodos, lo que permite extraer conclusiones confiables sobre la influencia del tiempo de activación en las características de los carbones obtenidos.

In this work, the influence of the activation time on the development of the porosity is studied for carbons activated by means of a mixture of water vapor and nitrogen. The study is based on the application of three different methods of analysis: the well known DFT method, an analytical method based on a combination of the BET and Kelvin equations, and a Monte Carlo simulation method. These methods are applied to experimental data of nitrogen adsorption isotherms at 77K for a series of activated carbons obtained under carefully controlled conditions. Results turn out to be consistent among the three methods, leading to reliable conclusions about the influence of the activation time on the characteristics of the obtained carbons.

I. Introducción

Los carbones activados (CA) son materiales microporosos, con gran capacidad adsorptiva, que se obtienen mediante carbonización y posterior activación de una amplia variedad de materiales orgánicos, llamados precursores (por ejemplo desechos agrícolas). La principal aplicación de los CA es su utilización como materiales adsorbentes de gases y de compuestos disueltos en líquidos, en una innumerable cantidad de procesos industriales como por ejemplo la purificación y separación de gases, su uso como catalizadores, el tratamiento de aguas para su potabilización (tanto a gran escala como para uso doméstico), etc. Para conocer las propiedades adsorptivas de los CA, sobre los mismos se realiza el comúnmente llamado *proceso de caracterización*, basado en el análisis de isotermas de adsorción-desorción de gases (generalmente N₂). En este proceso se analiza el tipo o forma de isoterma, y se miden las magnitudes básicas de la caracterización: *volumen poroso, superficie específica, distribución del tamaño de poros*^(1,5).

En este trabajo se utilizaron CA obtenidos a partir de cáscara de coco (precursor) sobre los que se aplicó una “activación física” realizada mediante gasificación a una temperatura de 800 °C y durante distintos tiempos. Como agente activante fue usada una mezcla de vapor de agua y nitrógeno. El *tiempo de activación* fue usado como variable, obteniendo así distintas muestras, sobre las que se realizaron las isotermas de adsorción de N₂ a 77 K.

Las isotermas obtenidas fueron analizadas mediante tres modelos distintos: el conocido modelo de la *Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)* y dos modelos alternativos. Estos últimos son llamados en este trabajo *Modelo A* (basado en la simulación de Monte Carlo) y *Modelo B* (un modelo analítico basado en una combinación de las ecuaciones de BET y de Kelvin). Finalmente se realiza una comparación de los resultados obtenidos por cada uno de los modelos. A partir de la concordancia de los resultados que los distintos modelos arrojan, se evalúan las diferencias encontradas en las distintas muestras de CA, debidas a los distintos tiempos de activación.

II. Material y Métodos

Preparación de las muestras:

Para este trabajo se empleó como materia prima carbón obtenido a partir de la pirólisis del cascarón de coco suministrado por la Empresa de Forestales de Cuba. El carbón primario (o char) obtenido fué sometido a una etapa de molienda y clasificación para lograr una granulometría de 2 a 4 mm (granos con diámetro entre 2 mm y 4 mm).

Para el proceso de activación se siguieron los siguientes pasos:

1. Se introducen 200gr de carbón primario en un portamuestras y se hace circular una corriente de nitrógeno para desplazar el O₂ presente. Posteriormente se coloca el portamuestras dentro del horno previamente calentado a la temperatura de activación (800 °C) y se espera el tiempo necesario para alcanzar la temperatura de trabajo en el interior del portamuestras, manteniendo el suministro de nitrógeno.

2. Una vez alcanzada esta temperatura, se comienza la alimentación de los flujos de vapor y nitrógeno (para una presión parcial de un 50%) requeridos para el tiempo de residencia correspondiente. Este proceso se realizó para tiempos de 30, 45, 60, 90, 105 y 120 minutos, dando lugar a seis muestras distintas:

M-30, M-45, M-60, M-90, M-105 y M-120.

3. Transcurrido el tiempo de activación, se extrae el portamuestras del horno, cerrándose el suministro de vapor y disminuyendo el flujo nitrógeno con la finalidad de controlar la atmósfera durante el proceso de enfriamiento hasta una temperatura menor a 100°C.

4. Finalmente se descarga el material activado y se limpia mediante un imán para eliminar las partículas de hierro (procedentes del portamuestras) que pudieran haberlo contaminado.

Obtención de las isothermas experimentales:

Las muestras fueron analizadas en el *LaCSuMP*. Los procesos de desgasificación y de adsorción-desorción fueron realizados en un sortómetro de N₂, marca Micromeritics, ASAP 2000, obteniéndose isothermas de adsorción-desorción a 77 °K (-196 °C).

III. Modelización

a) Modelos tipo “poros independientes”^{(1) (2) (3) (4)}:

Si bien un sólido poroso real está compuesto por una colección de poros interconectados de diferentes formas y tamaños, es usual modelizar a los sólidos microporosos como una colección de poros que, para un proceso adsorptivo, se llenan o vacían en forma independiente. La geometría asignada a los poros suele depender del tipo de material. Para el caso particular de los CA, la hipótesis más simple es considerar a cada poro como un *par de placas paralelas de grafito separadas por una distancia “d”, que representa al diámetro del poro.*

Estos modelos se completan definiendo el tipo de interacciones adsorbato-sólido y adsorbato-adsorbato, y a partir de ellas se calculan las isothermas individuales para cada tamaño de poro. De esta manera cada modelo genera una *familia de isothermas*, que luego serán utilizadas para caracterizar las muestras. Dicha caracterización está basada en un ajuste de mínimos cuadrados sobre una función Δ , definida de la siguiente manera:

$$\Delta = \sum_{j=1}^N (V_{\text{exp}}(p_j) - V_{\text{mod}}(p_j))^2 \quad (1)$$

donde $V_{\text{exp}}(p_j)$ y $V_{\text{mod}}(p_j)$ son los puntos “*Volumen adsorbido vs presión*” de la isoterma experimental y la isoterma del modelo, respectivamente. Además $V_{\text{mod}}(p_j)$ está dada por

$$V_{\text{mod}}(p_j) = \sum_{i=1}^M f_i \cdot V_i(p_j) \quad (2)$$

en donde cada $V_i(p_j)$ corresponde al volumen adsorbido por un poro de tamaño d_i a la presión p_j . El mínimo de la función Δ se busca respecto de los M parámetros f_i que determinan la distribución de tamaños.

La ec(2) indica que un modelo de poros independientes se basa en una *familia de M isothermas* con N puntos cada una. Si las M isothermas están normalizadas, el valor de f_i (dado por el ajuste) representa la cantidad de volumen de poros que corresponde a poros de tamaño d_i .

b) Modelos utilizados en el presente trabajo

En el presente trabajo se han utilizado en forma individual, tres modelos tipo “poros independientes”, adaptados a la adsorción de gas N₂ a carbones activado. Estos modelos serán rotulados como “*modelo A*”, “*modelo B*” y “*modelo DFT*”.

Modelo A (simulación de Monte Carlo)^(1,6): Se utiliza un algoritmo de simulación de Monte Carlo en el conjunto Gran Canónico. Para describir la interacción *gas-sólido* se utiliza el llamado “*potencial de Steele para el grafito*”⁽⁴⁾ y para describir la interacción *gas-gas* se utiliza un potencial tipo *Lennard-Jones* de alcance acotado. Mediante la simulación se obtiene el número medio de moléculas de gas, dentro de un poro “ d_i ”, que están en equilibrio termodinámico con el gas exterior, que está a una presión p_j . De esta forma se obtienen los puntos $V_i(p_j)$ que forman la *familia de isothermas* del modelo.

Modelo B (combina ecuaciones BET y Kelvin)⁽²⁾: Se supone que en el llenado de un poro hay una primera etapa en donde se forma una multicapa sobre las paredes, y una segunda etapa de llenado abrupto por condensación capilar. Para la primera etapa se utiliza la muy conocida *ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (ec. BET)* ^{(4) (5)}, adaptada al caso “*espesor finito*” (tamaño d del poro). En la *ec. BET* se incorpora el “*potencial de*

Steele para el grafito” para la interacción *gas-sólido*. Para la segunda etapa se utiliza la *ecuación de Kelvin*⁽⁵⁾. Combinando ambas ecuaciones se obtienen los puntos $V_i(p_i)$ de la familia de isothermas.

Modelo DFT⁽³⁾⁽⁴⁾: Este modelo, basado en la *Teoría de la Densidad del Funcional de la Densidad (Density Functional Theory)* es uno de los más utilizados en la actualidad. El *modelo DFT* se basa en la construcción de un potencial termodinámico, denotado habitualmente como $\Omega(\rho)$. Desde el punto de vista matemático, $\Omega(\rho)$ es un funcional de $\rho = \rho(r)$, siendo $\rho(r)$ la densidad del gas dentro de un poro de tamaño d en función de r , que es la distancia a una de las paredes del poro. El funcional $\Omega(\rho)$ tiene incorporado los potenciales de interacción *gas-gas* y *gas-sólido*. El perfil de concentración en el interior de un poro se obtiene minimizando a $\Omega(\rho)$ respecto de la función $\rho(r)$, para un dado tamaño de poro y una dada presión. Conocida $\rho(r)$ se calcula la familia de isothermas $V_i(p_i)$ del modelo, que por lo general está incorporada, como un “software” adicional, a los instrumentos de medida.

IV. Resultados y Discusión

En la Fig.1(a) se muestran cuatro de las seis isothermas experimentales, junto con los ajustes obtenidos para el *Modelo A* (para los otros modelos, los ajustes son similares). Las isothermas experimentales son claramente del Tipo I^(4,5) (clasificación de la IUPAC), o sea que presentan un crecimiento abrupto en la zona de bajas presiones para luego llegar a una saturación o crecer lentamente. Este comportamiento es típico de los sólidos microporosos. Aunque los ajustes son por lo general buenos, no reproducen adecuadamente la región curva (rodilla) y se apartan de los puntos experimentales en la región de muy bajas presiones ($\sim 10^{-5}$ p/p₀), tal como se observa en la Fig.1(b). Una causa de estas discordancias, especialmente para la zona de la rodilla, podría deberse a la hipótesis simplificadora de “poros independientes”. Otra causa menos profunda, esta vez para la zona de muy bajas presiones, podría ser que la sensibilidad del equipo de adsorción es insuficiente en esa zona.

En la Fig.2 se representan las magnitudes básicas, obtenidas del análisis de las isothermas, para caracterizar un sólido poroso: el volumen poroso y la superficie específica. La Fig.2(a) muestra el *volumen poroso* para las distintas muestras (distintos tiempos de activación), según lo calculado por los tres modelos junto con lo calculado a partir de la muy conocida y clásicamente utilizada *ecuación de Dubinin-Raduskevich* (ec. *DR*)^{(4),(5)}. Se observa un comportamiento muy similar entre los *modelos A* y *B* y, salvo en (c), una buena concordancia con la ec. *DR*, a pesar de que la misma parte de hipótesis empíricas. En cuanto al efecto de la activación, y en concordancia con la Fig.1(a), se observa que el volumen poroso (cm³/g) tiende a aumentar con el tiempo de activación, para finalmente decrecer. Una forma de explicar este comportamiento es que a medida que aumenta el tiempo de activación crece el número de microporos, hasta un

punto en que estos comienzan a unirse (y por lo tanto perderse) formando mesoporos y macroporos. Estos últimos no son detectados por la adsorción de N₂, a presiones menores de la saturación, por lo que el resultado se traduciría en una pérdida o decrecimiento del volumen poroso. La Fig.2(b) grafica la *superficie específica* para las distintas muestras. Nuevamente los tres modelos siguen la misma tendencia, aunque el *modelo DFT* da valores notablemente más bajos. Por otro lado, a pesar de su simpleza, la *ec. BET* arroja resultados concordantes con los otros modelos. De acuerdo a la literatura^(4,5), la aplicación de la *ec. BET* a sólidos microporosos sobreestima el valor de la superficie específica, pero este hecho es apenas notorio en este caso dado que la superficie específica no es extremadamente alta. En cuanto a lo que ocurre en las muestras, la *superficie específica* calculada sigue un comportamiento similar al del volumen poroso. Esto de alguna manera indica que la *distribución de tamaños de poro* no ha sufrido cambios sustanciales con el tiempo de activación (ver Fig. 3, 4 y 5).

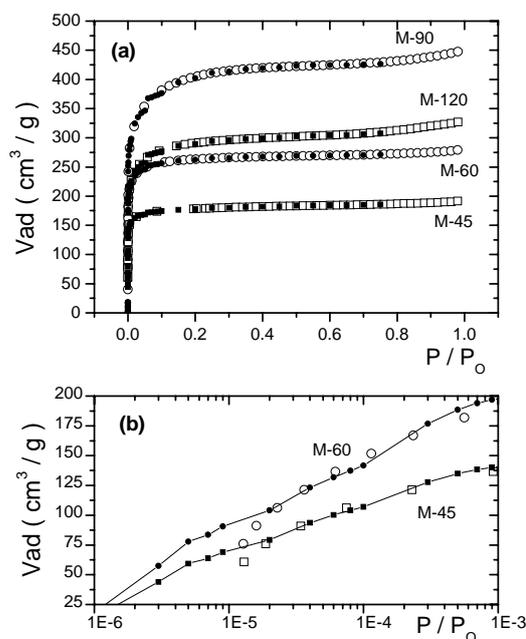


Figura 1: isothermas experimentales (puntos blancos) y los ajustes para el modelo A (puntos negros). La abscisa se indica como presión relativa, siendo P₀ la presión de condensación del N₂. En (b) se representa, para dos de las muestras, la región de bajas presiones. Los volúmenes adsorbidos (V_{ad}) responden a cm³ de N₂, por gramo de muestra, a condiciones “estandar” de presión y temperatura (STP).

En la Fig.2(c) se representa, para los distintos modelo y muestras, el cociente *superficie específica / volumen poroso*. Este cociente puede tomarse como un indicador de la proporción o grado de microporosidad del sólido. Los tres modelos siguen la misma tendencia, lo que indica similares distribuciones de tamaño de poro. Por otro lado, el cociente entre la *superficie específica* calculado por la *ec BET*, y el *volumen poroso* calculado

obtienen a partir de modelos independientes, hecho que no ocurre para los otros modelos.

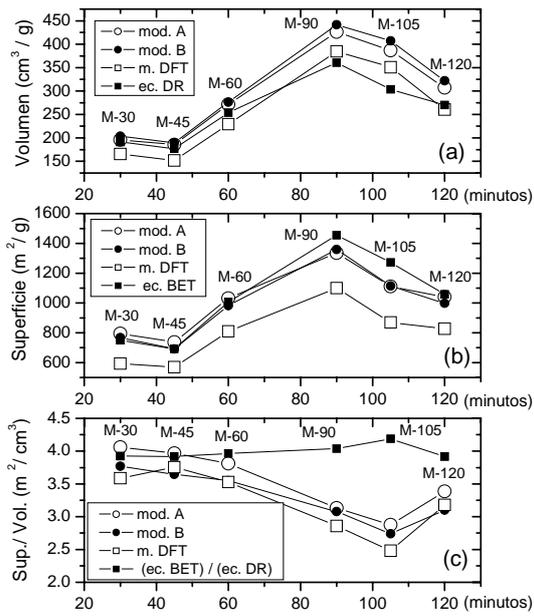


Figura 2: En (a) se representa el volumen poroso (cm^3 de N_2 por gramo de muestra, a STP) y en (b) la superficie específica para las distintas muestras (o sea distintos tiempos de activación). En (c) se representa el cociente entre ambas magnitudes.

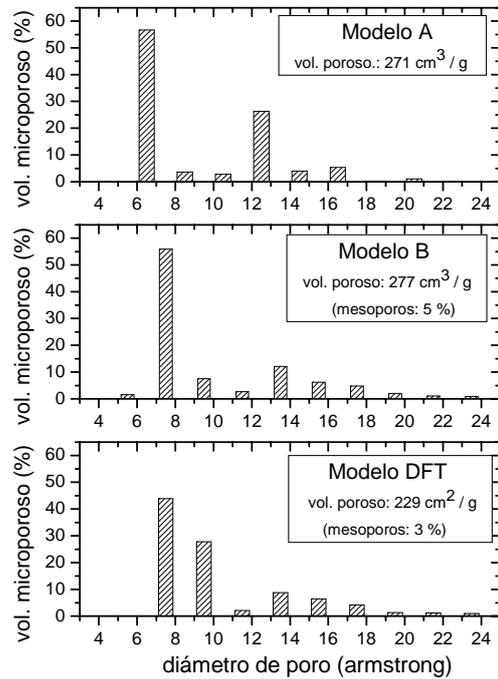


Figura 4. Distribución porcentual de tamaños de poro microporos para la muestra M - 60, según los distintos modelos. Además se informa el volumen poroso total ("microporoso" para el mod. A y "micro-mesoporoso" para los mod. B y DFT), y el porcentaje de mesoporos. El vol. poroso se indica en " cm^3/g de N_2 (STP)".

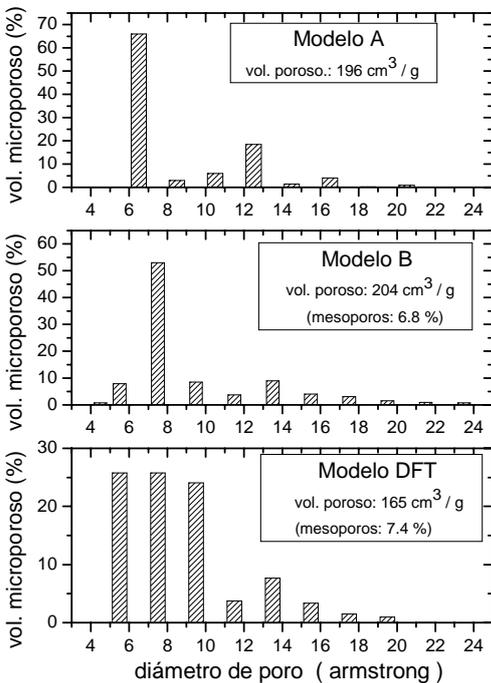


Figura 3. Distribución porcentual de tamaños de poro microporos para la muestra M - 30, según los distintos modelos. Además se informa el volumen poroso total ("microporoso" para el mod. A y "micro-mesoporoso" para los mod. B y DFT), y el porcentaje de mesoporos. El vol. poroso se indica en " cm^3/g de N_2 (STP)".

En las Fig. 3 , Fig. 4 y Fig.5 se representa, para los tres modelos, la distribución porcentual de tamaño de poros para muestras de 30 , 60 y 90 minutos de activación (M-30 , M-60 , M-90). Si bien las distribuciones obtenidas por los tres modelos (para cada una de las muestras) son similares, se ha elegido al *Modelo A* como *modelo de referencia*, por ser el más confiable, pues está basado en primeros principios y no incorpora las aproximaciones de los otros modelos. Comparando las figuras, se puede decir que para un tiempo corto (30 m.) la distribución posee un pico principal en la región de los 6 Å, y otro pico más pequeño en la región de los 12 Å. Para un tiempo intermedio (60 m.) el primer pico decrece levemente a expensas del segundo. Para un tiempo mayor (90 m.) el primer pico decrece de manera notoria, mientras que el segundo pico crece y se ensancha. Puesto que la porosidad ha ido en aumento (ver Fig.2a), una posible explicación de los cambios observados es que mientras transcurre el tiempo de activación se van creando microporos pequeños (~ 6 Å), los cuales pueden "colapsar" en poros más grandes, lo que da lugar a los picos secundarios. Esto además estaría en concordancia

por la *ec. DR*, da un comportamiento distinto. Esto puede deberse en parte a que la *ec. BET* y la *ec. DR* se

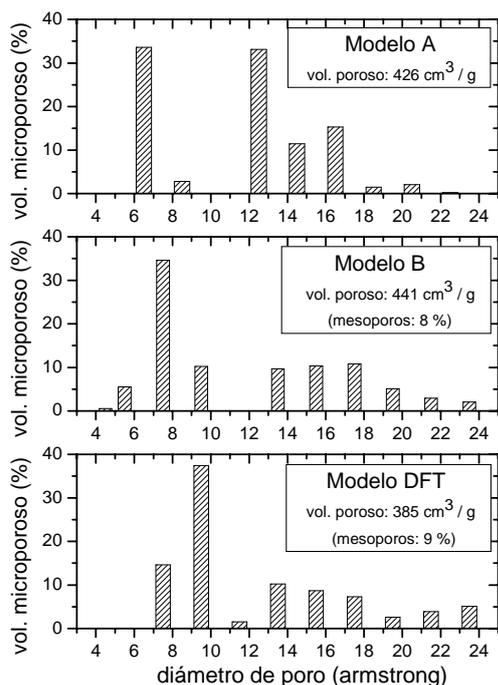


Figura 5. Distribución porcentual de tamaños de poro microporos para la muestra M - 90, según los distintos modelos. Además se informa el volumen poroso total ("microporoso" para el mod. A y "micro-mesoporoso" para los mod. B y DFT), y el porcentaje de mesoporos. El vol. poroso se indica en "cm³/g de N₂ (STP)".

con la evolución de la mesoporosidad, la cual aumenta con el tiempo de activación (ver los valores reportados dentro de las Fig. 3, Fig. 4 y Fig. 5). Conviene aclarar que los *modelos B* y *DFT* incluyen, dentro sus respectivas *familias de isothermas*, isothermas para mesoporos (poros con diámetros entre 2 y 50 nm). En cuanto a la contrastación entre los resultados obtenidos por los distintos modelos se puede decir que hay mayor coincidencia entre el *modelo B* y el *modelo DFT*. Justamente estos dos modelos coinciden en tratar al adsorbato como un fluido continuo, representación que puede estar bastante alejada de la realidad en escalas nanoscópicas, y además, en ambos modelos, las isothermas individuales presentan un brusco escalón que da cuenta del llenado abrupto de un poro (condensación). En cambio el *modelo A* trata al adsorbato como un conjunto discreto de moléculas, en donde la mayoría de las isothermas individuales presentan un crecimiento paulatino. Es probable que estas similitudes y diferencias entre los modelos sea una de las causas de los resultados obtenidos.

V. Conclusiones

En cuanto a la comparación entre los modelos, se observa que los tres conducen a resultados similares. Por lo tanto, basándose en este limitado número de muestras, no se puede descartar ningún modelo frente a

otro. Por otro lado puede destacarse que la *ec.BET* arroja valores de superficie específica muy similares a los calculados por los tres modelos utilizados. Esto reforzaría el hecho de que la *ec.BET*, a pesar de basarse en un modelo muy simple, es de utilidad a la hora de calcular la superficie específica de un sólido microporoso.

En cuanto al efecto que distintos tiempos de activación causan sobre las muestras puede decirse que en general, los resultados concuerdan con lo esperado. Así, a medida que crece en tiempo de activación aumenta el volumen poroso y la superficie específica, como era de esperar; pero a partir de un cierto tiempo ambas magnitudes decrecen. Que disminuya la superficie específica puede ser explicado con el hecho de que poros más grandes crezcan a expensas de poros más pequeños, pero esto último debería conducir a un aumento del volumen poroso. Una posible explicación de que se observe lo contrario (disminución del vol. poroso), es que a las presiones que se trabajó, los mesoporos formados no lleguen a la saturación. De todas maneras este comportamiento debería estudiarse con más detalle analizando un número mayor de muestras.

En cuanto a la distribución de tamaño de poros obtenida por los modelos para distintos tiempos de activación, puede decirse que a medida que dicho tiempo aumenta, los picos correspondientes a microporos más pequeños van decreciendo (en porcentaje) a expensas de microporos. Inclusive para tiempos largos, la mesoporosidad comienza a ser relevante (aprox. 10 % del volumen).

Referencias

- 1- Valladares, D.L. Tesis Doctoral, Dpto. de Física-Univ. Nac. de San Luis (1998).
- 2- Nguyen, C. and Do, D.D..Langmuir, **15**, 3608-3615 (1999).
- 3- Oliver, J.P. and Conklin, W.B.. *International Symposium on the Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids*. Kazimierz Dolny, Poland.(1992).
- 4- Rouquerol, F., Rouquerol, J. and Sing, K. "Adsorption by powders and porous solid". Academic Press, London (1999).
- 5- Gregg, S.J. and Sing, K.S.W.. "Adsorption, Surface Area and Porosity". Ed. Academic Press Limited, London (1982).
- 6- D.L.Valladares, F. Rodríguez-Reinoso and G. Zgrablich, CARBON 36 (1998) 1491; D.Valladares, G.Zgrablich and F.Rodríguez Reinoso, "On the determination of micropore size distribution of activated carbons from adsorption isotherms, in "Studies in Surface Science and Catalysis", Vol. 128, p. 391, K.K. Unger et al., Eds., Elsevier, Amsterdam (2000).