

Adsorción de amoníaco en carbón activado

Miguel A. Autie Pérez, Mercedes Fernández García* y Marisol Carrera Glacial.

Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Playa, Apartado Postal 6414, Ciudad de La Habana.*Instituto de Materiales y Reactivos, Facultad de Química, Universidad de la Habana, Cuba.

Recibido: 7 de febrero del 2001. Aceptado: 4 de septiembre del 2001.

Palabras clave: amoníaco, carbón activado, carbón primario, cascarón de coco, adsorción.
Key words: ammonia, activated carbon, carbonaceous precursor, coconut shell, adsorption.

RESUMEN. Se estudió la adsorción de amoníaco en un carbón, obtenido a partir de un primario de cascarón de coco activado con una mezcla de aire y vapor de agua. El sólido se desgasificó a varias temperaturas para determinar el posible efecto del calentamiento y la desgasificación sobre la porosidad del material. Para el estudio de la porosidad se aplicó la Teoría del llenado volumétrico de microporos de Dubinin y para la determinación de los radios de los poros se utilizó la ecuación de Dubinin-Stoekli. Se encontró que la adsorción del amoníaco es fundamentalmente física y que solo una pequeña cantidad de este gas permanece adsorbida al desgasificar por segunda vez el carbón a 300 K después de su desgasificación a 423 K. Se muestra que en el intervalo de presiones experimentales utilizado el adsorbente presenta, respecto al amoníaco, una estructura porosa heterogénea formada por dos zonas homogéneas. La adsorción del amoníaco se puede describir por una ecuación de dos términos de Dubinin-Radushkievich, uno para la zona de menores radios de poros, y el otro término correspondiente a la zona con poros de mayor radio. Además a la adsorción del amoníaco, en esta última se puede aplicar el modelo de BET lo que permite determinar su superficie específica.

ABSTRACT. Ammonia adsorption on activated carbon was studied. These carbon was obtained from coconut shell carbonaceous precursor, activated at higher temperature gasification with a mixture of H₂O and air (Physical activation). In order to study the thermal effect over carbon porosity the solid was outgassed at different temperatures. Micropores Volume Filling Theory of Dubinin and Dubinin-Steokli equation were used to study the porosity of adsorbent and pore sizes determination respectively. It was found that ammonia was physically adsorbed, and only a little quantity of ammonia remained chemically adsorbed when carbon was a second time outgassed at 300 K after it was outgassed at 423 K. It was found that in the range of experimental pressure analyzed the adsorbent showed, respect to ammonia adsorption, one heterogeneous porous structure which was formed by two homogeneous porous structures. Ammonia adsorption was fitted with one Dubinin-Radushkievich equation of two terms. The first term described the adsorption in the pores with lower radius and the second one described the adsorption in the pores with higher radius. The ammonia adsorption in the pores of higher radius was fitted with BET model which allowed the determination of specific surface.

INTRODUCCION

Como es conocido la Teoría del Llenado Volumétrico de Microporos de Dubinin, (T L V M) que se aplicó inicialmente al estudio de los carbones activados microporosos^{1,2} también ha mostrado su utilidad práctica,

en los estudios de los sólidos microporosos en general como son las arcillas, zeolitas, óxidos, resinas, polímeros, catalizadores, etc., por lo que se recomienda su uso para la determinación de los volúmenes de microporos de los sólidos en general.³

Dicha teoría, que emplea elementos de la teoría del potencial de Polany, tiene un fundamento termodinámico⁴ y su ecuación fundamental es:

$$a = W_0 / v^* \exp [- (A / bE_c)^2] \quad (1)$$

donde:

- a cantidad adsorbida para cada valor de la presión de equilibrio P_e
- W_0 volumen de microporos.
- E_c energía característica de adsorción del vapor estándar, que es frecuentemente el benceno.
- β coeficiente de semejanza, determinado al igual que Pv por la naturaleza del adsorbato.
- v^* volumen molar de este último en estado adsorbido y

$$A = RT \ln (Pv / P_e) \quad (2)$$

expresa la variación de energía libre de Gibbs tomada con signo menos, tomando como estado de referencia el del líquido que se encuentra a la temperatura T en equilibrio con su vapor saturado. Esta expresión es también conocida como potencial de adsorción en la teoría del potencial de Polany.⁴

Por otra parte, en una serie de trabajos, Dubinin y sus colaboradores mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) para ángulos pequeños evaluaron las dimensiones lineales de los microporos.⁵ La característica general de estos últimos la constituye el radio de inercia del microporo, que se determina habitualmente de forma gráfica por la ecuación de Guinier:⁶

$$\ln I_\varphi = \ln I_0 - c R_i^2 \varphi^2 \quad (3)$$

donde:

- I_φ intensidad de la dispersión del rayo bajo el ángulo j .

I_0 intensidad general.

R_i radio de inercia del microporo.

La ecuación de Guinier por su estructura es análoga a la de la T L I V M, en forma lineal:

$$\ln a = \ln W_0/v^* - 1/E_c^2 A^2 \quad (4)$$

Sobre la base de esta analogía y su comprobación experimental⁷ se puede asumir que la energía característica E_c de adsorción es inversamente proporcional al radio de inercia del microporo R_i . Datos experimentales de Dubinin⁷ de muestras típicas de carbones microporosos mostraron que con buena aproximación se cumple que:

$$E_c R_i = 14,8 \pm 0,6 \text{ (kJ nm/mol)} \quad (5)$$

Para el modelo que considera los microporos como ranuras con paredes laterales limitadas, el semiancho de la ranura x es aproximadamente proporcional a su radio de inercia R_i . Entonces, la dependencia de la energía característica de adsorción E_c respecto de las dimensiones lineales del microporo para el modelo de ranuras puede expresarse como:⁷

$$x = k/E_c \quad (6)$$

En esta expresión el coeficiente k será 14,8 kJ nm/mol si las dimensiones lineales del microporo se expresan como su radio de inercia, y será 12 kJ nm /mol⁷ para el modelo de ranuras con semiancho x .

De acuerdo con todo lo anterior, la ecuación térmica de la T L I V M toma la forma:

$$a = W_0 / v^* \exp(-m x^2 A^2) \quad (7)$$

en la cual $m = (1/\beta k)^2$ es un coeficiente constante para el vapor estudiado. Esta última ecuación para el benceno tiene dos parámetros: W_0 que es el volumen de microporos y x que es su semiancho. La dependencia de la adsorción de la temperatura y de la presión relativa se expresa a través de (2) por la energía libre de adsorción A . De la ecuación (7) se deduce directamente que ella expresa el caso límite de adsorción de vapor en microporos de iguales dimensiones, es decir para adsorbentes microporosos homogéneos.

MATERIALES Y METODOS

La muestra estudiada fue un carbón activado físicamente en un flujo de aire y vapor de agua. El material de partida fue un carbonizado obtenido de cascarón de coco. El sólido se molió, se tamizó y se seleccionó la fracción de 0,25 a 0,16 mm para realizar los estudios de adsorción.

Las isothermas se obtuvieron a 273 K, en un sistema volumétrico clásico de adsorción de gases.⁸ La muestra se desgaseó por espacio de 15 h a la temperatura seleccionada y a una presión de 0,13 Pa. El amoníaco utilizado, previamente seco y purificado, al ser analizado por espectometría de masas arrojó una pureza superior al 99,98 %.

Debido a las características del NH_3 , es posible que este se adsorba químicamente si existen centros ácidos con la fortaleza suficiente para provocar una quimisorción. Para aclarar esto último se obtuvieron las isothermas a 273 K, después de desgasificar la muestra en el orden siguiente:

Primero a 300 K para no eliminar posibles grupos ácidos (débilmente enlazados al sólido), e impurezas residuales debido al proceso tecnológico experimentado por el sólido.

Posteriormente, a 423 K para eliminar impurezas y grupos que se pueden mantener en el sólido cuando se desgasifica a 300 K.

Por último, a 723 K, para eliminar las impurezas (posibles residuos de la pirólisis, originadas en el proceso tecnológico de producción) que no salieron en las desgasificaciones anteriores.

A las isothermas experimentales se les aplicó la T L I V M, y mediante la ecuación (4) se representaron en coordenadas de Dubinin. A partir de los interseptos y de las pendientes de las zonas lineales se determinaron las adsorciones máximas y energías características correspondientes. Los radios equivalentes de los poros se determinaron asumiendo el modelo de ranuras mediante la ecuación (6).

La superficie específica de la zona de mayor radio de poros se determinó mediante la ecuación de la isoterma de Brunauer, Emmet y Teller (BET):⁹

$$a = \frac{a_m C(P/P_s)}{(1 - P/P_s)[1 + (C - 1)P/P_s]} \quad (8)$$

en la cual mediante los interseptos y pendientes de las regiones lineales se determinan las constantes a_m y C . La primera es la capacidad de la monocapa y la segunda está relacionada con el calor neto de adsorción mediante la expresión:¹⁰

$$C = \exp(Q_1 - \lambda)/RT \quad (9)$$

donde:

Q_1 calor de adsorción en la primera capa.

λ calor molar de condensación.

La superficie específica se determinó mediante la expresión:³

$$s = a_m N_A w \quad (10)$$

donde:

a_m capacidad de la monocapa.

N_A número de Avogadro.

w área ocupada por la molécula de amoníaco.

El área de la molécula de amoníaco se calculó por la ecuación (9):

$$\omega = 3,46 \cdot 10^{16} [M / (4 \cdot 2^{1/2} N_A D_s)]^{2/3} \quad (11)$$

donde:

M masa molecular.

D_s densidad del adsorbato a la temperatura del experimento.

Efectuando la ecuación (11) se llega a $\omega = 1,59 (M/D_s)^{2/3}$. En este trabajo para el amoníaco a 273 K, $\omega = 14,3 \text{ \AA}^2$.

RESULTADOS Y DISCUSION

Al analizar las isothermas obtenidas (Fig. 1) se consideró el intervalo de las presiones relativas experimentales. Estas últimas fueron desde $3 \cdot 10^{-3}$ hasta 0,17, lo que demostró que el último valor experimental de P_e ($\cong 75$ kPa) estaba lejos de la presión de vapor del NH_3 a 273 K ($\cong 444$ kPa), esto determinó que solo se obtuviera la parte inicial de las curvas, por lo que resultó imposible determinar a que tipo de las isothermas, cóncavas hacia el eje de las presiones (Tipos I, II o IV), de la clasificación de Brunauer⁹ pertenecieron. Pero se pudo apreciar claramente, por las elevaciones de las partes iniciales de las isothermas, que el orden de la interacción adsorbato-adsorbente fue: activada a 725 K > activada a 423 K > activada a 300 K. Además, las curvas características (Fig. 2), permitieron determinar los potenciales de adsorción a partir de valores relativamente bajos de los recubrimientos ($N_a/N_m < 0,1$), y mostraron que dichos potenciales siguieron el mismo orden que las partes iniciales de las isothermas, lo que ratificó que en esa zona las interacciones adsorbato-adsorbente crecieron al aumentar la temperatura de desgasificación. En cambio, en la zona de mayores recubrimientos ($N_a/N_m > 0,4$) los potenciales se diferenciaron poco. Como entre los potenciales y los radios de los poros se puede considerar que existe una relación:

$$RT \ln Pv/P_e \sim 1/r$$

donde r es el radio del poro, las curvas características mostraron que el aumento en la temperatura de

desgasificación originó una variación en el carbón, en el sentido de aumentar la interacción adsorbato-adsorbente en la zona de los radios menores, lo que se puede deber a la apertura de poros total o parcialmente bloqueados.

Cuando se representaron las isotermas experimentales en coordenadas de Dubinin (Fig. 3), ellas mostraron dos regiones donde la ecuación de Dubinin-Radushkevich, en forma logarítmica, dió lugar a líneas rectas. Se obtuvieron entonces dos

valores de E_c , N_m y V_p para cada isoterma que se diferenciaron claramente (Tabla 1). Esto confirmó la información obtenida del análisis de las curvas características, y mostró que el carbón con respecto a la adsorción del NH_3 , consta de una estructura heterogénea constituida por dos regiones homogéneas y que dicha adsorción para cada temperatura de desgasificación se puede describir por la ecuación de dos términos de Dubinin-Radushkevich:⁵

$$N_a = 2,81 \exp[-(A/9\ 922)^2] + 6,41 \exp[-(A/4\ 516)^2] \quad (8)$$

Para desgasio a 300 K.

$$N_a = 2,46 \exp[-(A/12\ 656)^2] + 6,62 \exp[-(A/4\ 381)^2] \quad (9)$$

Para desgasio a 723 K.

$$N_a = 2,57 \exp[-(A/9\ 527)^2] + 8,24 \exp[-(A/4\ 062)^2] \quad (10)$$

Para repetición de 300 K.

La aplicación de la ecuación de Dubinin Stoekli¹² con las E_c obtenidas, permitieron calcular los radios de poros medios de las regiones de cada isoterma (Tabla 1). Según la clasificación de la IUPAC¹³ los poros con ancho menor que 0,5 nm se clasifican como ultramicroporos, entre 0,5 y 1,4 nm son microporos, de 1,4 hasta 2 nm se consideran como supermicroporos, entre 2 y 50 nm clasifican como mesoporos y mayores que 50 nm como macroporos. Se pudo apreciar entonces que el carbón original posee una región mesoporosa (ancho 2,42 nm) y otra macroporosa (ancho 5,32 nm) (Tabla 1), con la característica de que los mesoporos están cercanos a los microporos, y los macroporos cercanos a los mesoporos. Como la energía característica de Dubinin es el valor de A correspondiente al recubrimiento 0,37, se comprende que en las zonas que se analizan existen poros con radios menores y mayores según el recubrimiento en cuestión.³

En la Tabla 1 se puede observar que el aumento de la temperatura de desgasificación no afecta sensiblemente el volumen de poro de la primera zona, aunque quedan 0,24 mmol retenidos respecto a la adsorción a

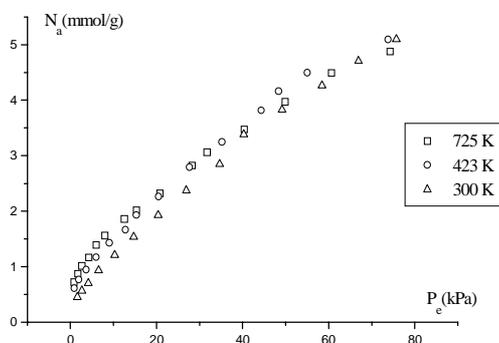


Fig. 1. Isotermas de adsorción de NH_3 a 273 K en carbón M1.

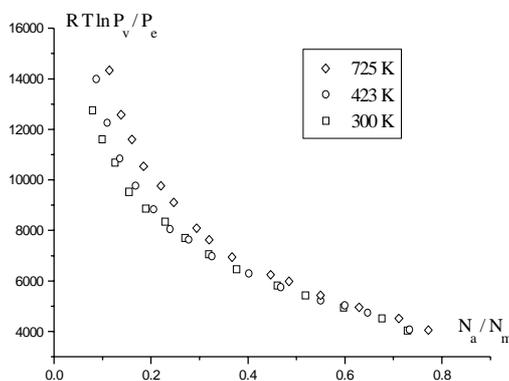


Fig. 2. Curvas características de adsorción de NH_3 a 273 K en carbón CA.

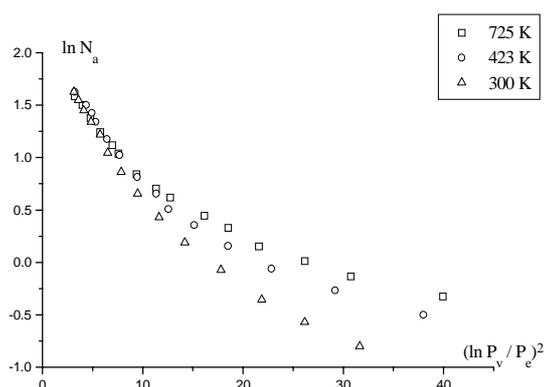


Fig. 3. Isotermas de adsorción de NH_3 a 273 K en carbón CA en coordenadas de Dubinin.

Tabla 1. Adsorciones máximas (N_1 y N_2), energías características (E_1 y E_2), volúmenes de poros (V_1 y V_2), radios de los poros (R_1 y R_2) y porcentaje de los poros de menor radio en el carbón CA, obtenidos por adsorción de amoníaco a 273 K.

Ta	N_1	N_2	E_1	E_2	V_1	V_2	R_1	R_2	MP (%)
723	2,46	6,62	12 656	4 381	0,066	0,18	0,95	2,74	37
423	2,81	6,41	9 922	4 516	0,076	0,17	1,21	2,66	45
300	2,57	8,24	9 527	4 062	0,069	0,22	1,26	2,95	31

Tabla 2. Temperaturas de activación (T_a), constantes C de la ecuación BET (C), adsorciones de las monocapas (N_m), calores de adsorción ($Q_{ads.}$) y superficies específicas (Se) del NH_3 obtenidas a partir de la ecuación BET.

Td	C	N_m	$Q_{ads.}$	Se
723	15,46	5,34	32,46	460
423	10,57	6,75	32,08	581
300	7,6	6,94	27,06	597

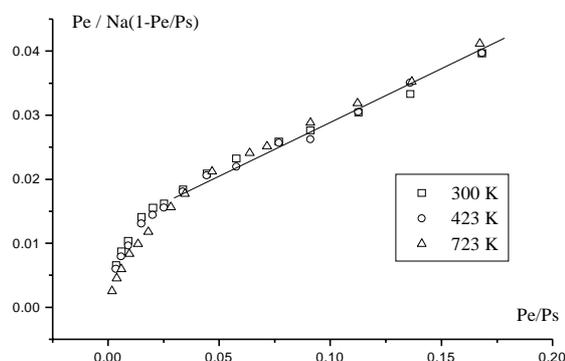


Fig. 4. Isotermas de NH_3 a 273 K en carbón CA desgaseado a varias temperaturas en coordenadas de BET.

423 K (Tabla 1), pero influye en la distribución de sus poros, pues a medida que aumenta la temperatura aumenta la energía característica de la zona. Esto indica que, aunque hay una ligera disminución en el volumen hay un mayor aporte a la interacción por parte de los poros de menor radio, debido posiblemente al antes mencionado desbloqueo de dichos poros que origina la aparición de microporos, los valores de los radios de mesoporos (Tabla 1) confirman esto último (ancho ≈ 2 nm). En cambio, las energías características de las segundas zonas varían poco, lo que indica que la temperatura de desgasificación influye menos en esas regiones. Además, se deduce que al adsorber amoníaco en el sólido desgasificado a 723 K, después de desgasificar nuevamente la misma muestra a 300 K, queda cierta cantidad de adsorbato retenido, ya que la energía característica disminuye aproximadamente un 25 % como se puede apreciar en la tabla 1. Esos resultados también permiten deducir que

las isotermas de amoníaco, tanto antes como después de la desgasificación térmica, son del tipo II de la clasificación de Brunauer.

Al representar las curvas experimentales en coordenadas de BET las gráficas presentaron dos intervalos, uno inicial no lineal formado por los primeros cinco a seis puntos experimentales, y a continuación, otro que contenía los demás puntos, que se ajustaron satisfactoriamente a una recta (Fig. 4). Se pudo apreciar que el primer intervalo coincidió aproximadamente con la primera región de Dubinin, mientras que el segundo correspondió a la segunda zona. Esto confirmó la pertenencia de las isotermas al Tipo II, pues es conocido que el modelo de BET no es válido para sólidos con poros estrechos.³ Los resultados (Tabla 2) indicaron que con el aumento de la superficie específica disminuye la interacción adsorbato-adsorbente, ya que los valores de los calores de adsorción disminuyeron.

CONCLUSIONES

La adsorción de amoníaco permite determinar la estructura porosa del carbón activado, obtenido de cáscara de coco mediante activación con una mezcla de CO_2 y vapor de agua.

La adsorción de amoníaco en el carbón estudiado se puede describir mediante la T L V M, con una ecuación de dos términos de Dubinin-Radushkevich.

El carbón estudiado se caracteriza por la presencia de mesoporos y macroporos en su estado original.

La desgasificación a 723 K abre poros que están bloqueados y aparecen microporos, lo que origina el aumento de la interacción-adsorbato adsorbente.

La adsorción en los macroporos se puede describir mediante la ecuación BET para la adsorción superficial, que permite la determinación de su superficie específica.

BIBLIOGRAFIA

- Zaverina E.D., Dubinin M.M., *Zh. Fiz. Jimii*, **13**, 151-162, 1939.
- Dubinin M.M., Zaverina, E.D., Radushkevich, L. V., *Zh. Fiz. Jimii*, **21**, 1351-1362, 1947
- Keltsev N.V., *Osnovi Adsorbtsionnoi Tejniki*. Izd. Jimia, Moskva, 1984.
- Bering B.P., Dubinin M.M., Serpinsky V. V. *J. Col. Int. Sc.*, **21**, 378, 1966.
- Dubinin M.M., en *Adsorbtsia ev Microporaj*. Izd. Nauka, Moskva, 186-192, 1983.
- Guinier A., Fournet G. *Angle Scattering of X-rays*. N.Y., John Willey, 1955.
- Dubinin M.M. *Izv. Akad. Nauk S S R Ser. Jimichiskaia*, **10**, 2199, 1988.
- Young D.M., Crowell A.D. *Physical Adsorption of Gases*, Butterworth, London, 1962.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. *J. Am. Ch. Soc.*, **60**, 309-319, 1938.
- Brunauer S. *Adsorbtsia Gasov y Parov T.I.* Izd. Izdatinlit, Moskva, 1948.
- Brunauer S., Deming L.S., Deming W. E., Teller E. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1723, 1962.
- Dubinin M.M., Poliakov N.C. *Izv. Ak. Nauk. Ser. Jim.*, 1943-1950, 1985.
- IUPAC. Definición de los poros. *Pure App. Chem.*, **57**, 603, 1985.