

---

# Adsorción de CO<sub>2</sub> en carbón activado con diferente grado de activación

Liliana Giraldo<sup>1</sup>, Juan Carlos Moreno<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Nacional de Colombia. Sede Bogotá. Carrera 30 No 45-03, Bogotá Colombia. <sup>2</sup>Departamento de Química. Facultad de Ciencias. Universidad de los Andes. Carrera 1 este No 18A-10, Bogotá, Colombia.

---

*CO<sub>2</sub> Adsorption on activated carbon with different degree of activation*

*Adsorció de CO<sub>2</sub> en carbó activat amb diferents graus d'activació*

*Recibido: 31 de mayo de 2010; revisado: 24 de julio de 2010; aceptado: 27 de julio de 2010*

## RESUMEN

Se realiza la adsorción de CO<sub>2</sub> en siete muestras de carbón activado obtenido a partir de un material lignocelulósico, semillas de *Mucuna mutisiana*, por activación física con vapor de agua-nitrógeno a diferentes tiempos de activación. Se determinaron isothermas de CO<sub>2</sub> a 273 K y entalpías de inmersión en CCl<sub>4</sub> para las muestras con el propósito de obtener relaciones entre los parámetros energéticos obtenidos de los modelos de Langmuir y Dubinin-Radushkevich y las cantidades adsorbidas del gas. Los valores para los volúmenes máximos adsorbidos se encuentran en un rango entre 70,9 y 107 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>.

**Palabras clave:** carbón activado, isothermas de adsorción de CO<sub>2</sub>, entalpía de inmersión

## SUMMARY

The CO<sub>2</sub> adsorption on seven samples of activated carbon obtained from a lignocellulosic material, seeds of *Mucuna mutisiana*, by physical activation with steam- nitrogen at different activation times are realized.

The CO<sub>2</sub> isotherms at 273 K and immersion enthalpies in CCl<sub>4</sub> for the samples are determined with the intention of obtaining relations between the energetic parameters obtained of the Langmuir and Dubinin-Radushkevich models and the quantities adsorbed of the gas. The values for the

volumes maximum adsorbed are in a range between 70.9 and 107 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>.

Finds that the adsorption energy characteristic of CO<sub>2</sub> and the immersion enthalpy in CCl<sub>4</sub> follow a behavior of second order

**Key words:** activated carbon, CO<sub>2</sub> adsorption isotherms, immersion enthalpy

## RESUM

Es realitza l'adsorció de CO<sub>2</sub> en set mostres de carbó activat obtingut a partir d'un material lignocel·lulósic, llavors de *Mucuna mutisiana*, per activació física amb vapor d'aigua-nitrogen a diferents temps d'activació. Es determinen isoterms de CO<sub>2</sub> a 273 K i entalpies d'immersió en CCl<sub>4</sub> per a les mostres amb el propòsit d'obtenir relacions entre els paràmetres energètics obtinguts a partir dels models de Langmuir i Dubinin-Radushkevich i les quantitats adsorbides del gas. Els valors per als volums màxims adsorbits es troben en un marge d'entre 70,9 i 107 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>. Es troba que l'energia característica d'adsorció de CO<sub>2</sub> i l'entalpia d'immersió en CCl<sub>4</sub> segueixen un comportament de segon ordre

**Mots clau:** carbó activat, isoterms d'adsorció de CO<sub>2</sub>, entalpia d'immersió

## INTRODUCCIÓN

La carbonización de materiales celulósicos y lignocelulósicos es un proceso muy utilizado en la preparación de carbones de origen vegetal y constituye la primera etapa de la producción de carbón activado. Para este tipo de precursores se ha descrito que las mayores transformaciones ocurren entre 200 y 400 °C, donde se pierde alrededor del 70% de la masa y se reduce el tamaño de la partícula cerca del 40%. Teniendo en cuenta que los materiales celulósicos y lignocelulósicos no son rígidos, la fragmentación de los polímeros de celulosa y lignina que se produce durante la carbonización para expulsar el hidrógeno y el oxígeno, que debilita la estructura, debe ir acoplado a un conjunto de entrecruzamientos de las cadenas transformadas y como el producto es cada vez más rico en carbono, aumenta su rigidez y se crea porosidad<sup>(1, 2)</sup>.

Buena parte de los precursores utilizados para la preparación industrial de carbones activados corresponde a materiales lignocelulósicos y la optimización de las variables de operación como velocidad de calentamiento, flujo de gas, temperatura y tiempo de tratamiento, en los procesos de carbonización y activación puede permitir una mejora en el rendimiento del proceso en el caso de activación física<sup>(3)</sup> y obtener el carbón activado adecuado al proceso en el que éste se requiere<sup>(4, 5)</sup>.

Una alternativa en la caracterización de la microporosidad de carbones activados es la adsorción de dióxido de carbono a 273 K, porque el intervalo de presiones relativas cubierto a esta temperatura en un equipo convencional de adsorción es mucho más bajo que para el nitrógeno a 77 K con valores de  $P/P_0$  de 0.03 frente a 1. Dada la baja presión relativa, la adsorción se limita a los microporos más estrechos, por lo que la adsorción de  $\text{CO}_2$  en el sólido complementa a la adsorción de nitrógeno. Las representaciones DR para la adsorción de  $\text{CO}_2$  son mucho más lineales que las de nitrógeno y la extrapolación para calcular el volumen de microporo es mucho menos ambigua, incluso en carbones con relativamente alto grado de activación<sup>(6, 7)</sup>.

El interés de la comunidad internacional con respecto al cambio climático, ha llevado a la búsqueda de tecnologías para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. El crecimiento de la demanda de energía hace que sea difícil reducir, a corto plazo, el uso de combustibles fósiles, que constituyen la principal fuente de emisiones de gases de efecto invernadero entre los que se encuentra el  $\text{CO}_2$ <sup>(8,9)</sup>. El proceso de adsorción se considera como una opción atractiva para la captura de  $\text{CO}_2$ <sup>(10)</sup>. Sin embargo, la captura eficiente de  $\text{CO}_2$  basada en la adsorción requiere adsorbentes sólidos que presenten no solo una elevada capacidad de adsorción sino también una elevada selectividad para retener preferentemente  $\text{CO}_2$  frente a otros gases<sup>(11-13)</sup>.

Los carbones activados son adsorbentes adecuados para la adsorción de  $\text{CO}_2$  y la caracterización de dichos sólidos, permite obtener conocimientos sobre los factores que influyen en la adsorción tanto de  $\text{CO}_2$  como de otros compuestos en fase gas y líquida. Las determinaciones de la entalpía de inmersión del carbón activado en diferentes solventes, proporcionan una medida directa de la energía involucrada en el proceso, que no sólo está relacionada al área de la superficie disponible al líquido, sino también a la interacción específica entre la superficie sólida y el líquido de inmersión, permitiendo conocer el valor de la entalpía

como una propiedad termodinámica que caracteriza la interacción sólido-líquido<sup>(14, 15)</sup>.

La obtención de materiales carbonosos con diferencias en su porosidad que lleven al conocimiento de las condiciones experimentales para conseguir características particulares en los sólidos que permitan una elevada adsorción de  $\text{CO}_2$  y conocer las interacciones energéticas que regulan esta adsorción constituye el principal objetivo de este trabajo. La experimentación en este sentido se hace necesaria porque es una de las herramientas para conocer como se puede retener el adsorbato para posteriormente disponer del mismo en aplicaciones en las que este sea requerido.

En este trabajo se determinan isothermas de adsorción de  $\text{CO}_2$  a 273 K en siete muestras de carbones activados obtenidos a partir de semillas de Mucuna con diferente porcentaje de activación<sup>(16)</sup>; se determinan también las entalpías de inmersión de los carbones activados en  $\text{CCl}_4$  para conocer la intensidad de la interacción energética de la superficie de los sólidos con un solvente de tipo no polar. Las isothermas se ajustan a los modelos de Langmuir y Dubinin-Radushkevich y se obtienen los valores de Volumen adsorbido en la monocapa, la constante  $K_L$  de Langmuir y la energía característica de adsorción  $E_0$ , los cuales se relacionan con los valores obtenidos para la entalpía de inmersión en  $\text{CCl}_4$ .

## MATERIALES Y METODOS

### Características de los carbones activados

Los carbones activados que se utilizan para la adsorción de  $\text{CO}_2$ , son obtenidos a partir de un material lignocelulósico, semillas de Mucuna, por carbonización y posterior activación con una mezcla  $\text{N}_2$ /vapor de  $\text{H}_2\text{O}$ , a una temperatura de 700 °C y diferentes tiempos de activación que varían entre 1 y 9 horas; la denominación de los carbones activados se relaciona con dichas variables<sup>(16)</sup>. Las características superficiales obtenidas por la adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K, se presentan en la Tabla 1

Tabla 1. Características físicas de los carbones activados

Muestra	B-Off %	Área BET ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	$W_0$ DR ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )
VA 700-1	30.35	392	0.196
VA 700-3	46.11	407	0.214
VA 700-4	50.17	449	0.239
VA 700-6	56.90	531	0.253
VA 700-7	62.58	538	0.254
VA 700-8	63.83	566	0.266
VA 700-9	65.72	512	0.263

### Determinación de las isothermas de adsorción de $\text{CO}_2$

Para la determinación de las isothermas de adsorción, se pesan de alrededor de 100 mg de cada uno de los carbones activados, se desgasifica a 523 K por un periodo de 3 horas, en un equipo Autosorb 3B, Quantachrome Co.; la obtención de los correspondientes datos de equilibrio para la adsorción del dióxido de carbono a 273 K, se llevan a cabo en dicho equipo.

### Determinación de la entalpía de inmersión.

Para determinar las entalpías de inmersión de los carbones activados en  $\text{CCl}_4$  se usa un microcalorímetro de

conducción de calor con una celda calorimétrica en acero inoxidable <sup>(17)</sup>. Se colocan en la celda alrededor de 10 mL del solvente, que se ha mantenido en un termostato a 298 K; se pesa una muestra del sólido del orden de 50 a 100 mg y se coloca dentro de la celda calorimétrica en una ampollita de vidrio, se ensambla el microcalorímetro. Cuando el equipo alcanza una temperatura de 298 K, se inicia el registro de potencial de salida por un periodo de aproximadamente 15 minutos tomando lecturas de potencial cada 20 segundos, se procede a realizar el rompimiento de la ampollita de vidrio, se registra el efecto térmico generado y se continúa con las lecturas de potencial por aproximadamente 15 minutos más, finalmente se calibra eléctricamente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan las isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273 K para los carbones activados.

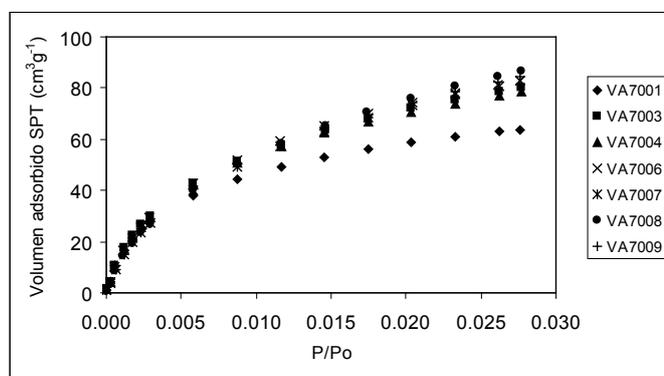


Figura 1. Isotermas de adsorción de CO<sub>2</sub> a 273 K para los carbones activados

Las isotermas evidencian la presencia de ultramicroporos para todas las muestras, aun cuando las condiciones de activación especialmente de la mezcla activante vapor de agua-nitrógeno, favorezca la formación de poros de mayor tamaño. De hecho los volúmenes en los que se lleva a cabo la adsorción hasta los valores de P/Po considerados se encuentran entre 63.7 y 86.8 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>, para los carbones activados VA7001 y VA7008 respectivamente y es para esta muestra activada durante 8 horas a 700 °C para la que se obtiene la máxima adsorción de CO<sub>2</sub> para la serie de los carbones activados obtenidos, como se aprecia en la Figura 1. Se muestra que los carbones activados son adecuados para la adsorción del CO<sub>2</sub> con valores comparables con trabajos de adsorción del mismo sobre nanotubos de carbón <sup>(13)</sup>. Al ajustar los datos de adsorción de las isotermas al modelo Dubinin-Radushkevich, se obtienen los valores de las energías características del proceso para cada uno de los carbones activados, dichos valores se encuentran entre 16.4 y 17.1 kJmol<sup>-1</sup> y permiten diferenciar la fortaleza de la interacción entre el CO<sub>2</sub> y los sólidos. En la Figura 2 se presenta la relación que se obtiene entre el área superficial B.E.T. y la energía característica de adsorción Eo. El valor de área superficial de los carbones activados se asocia con la cantidad del adsorbato que se adsorbe y con la característica física del sólido que permite la interacción con el gas.

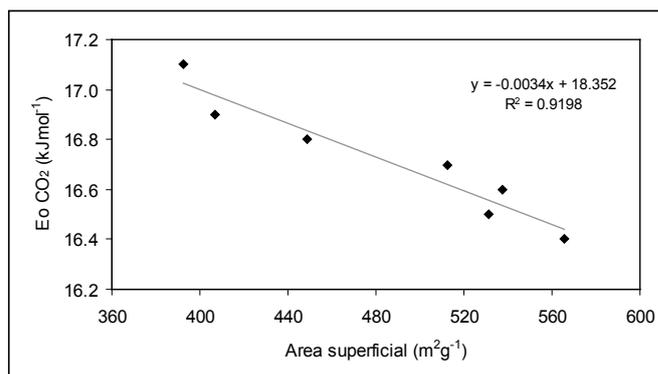


Figura 2. Energía característica, Eo, obtenida del modelo Dubinin-Radushkevich en función del Área superficial B.E.T.

Como se observa en la Figura 2 a medida que aumenta la energía característica Eo de los carbones activados para la adsorción de CO<sub>2</sub>, el valor del área superficial es menor lo que indica que para sólidos carbonosos con estructura similar las moléculas de CO<sub>2</sub> presentan interacciones más fuertes con los sólidos que exponen para su contacto un menor espacio y las fuerzas para que las moléculas se mantengan en la superficie deben ser mayores aunque se logre acomodar un menor número de partículas que cuando se poseen áreas superficiales mayores. Un comportamiento similar obtienen Dastgheib y col. <sup>(18)</sup> al estudiar el efecto de las características físicas y químicas de los carbones activados en la energía de adsorción, al relacionar la energía característica para la adsorción de agua en función del volumen promedio de microporo.

Con el propósito de conocer la energía que se genera en el contacto del sólido con un solvente apolar, que es proporcional al volumen de microporo y en general al área superficial ya que no se presentan otro tipo de interacciones entre el sólido y el líquido, se determina para los carbones activados la entalpía de inmersión en CCl<sub>4</sub>, que son de carácter exotérmico y se encuentran en un rango de valores entre 27.20 y 47.75 Jg<sup>-1</sup>.

En la Figura 3 se muestra la relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en CCl<sub>4</sub> y la energía característica Eo para la adsorción del CO<sub>2</sub>, que representan propiedades energéticas de los carbones activados para procesos que se llevan a cabo en la superficie.

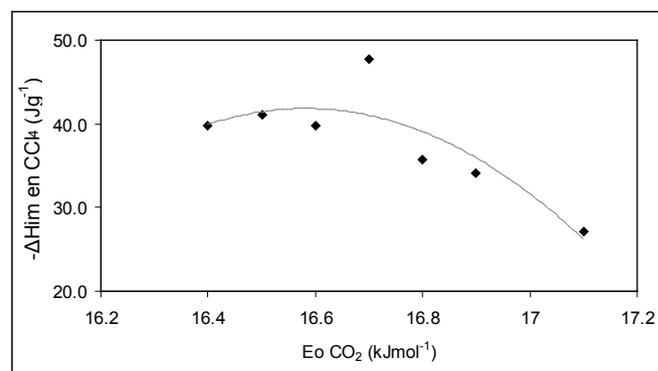


Figura 3. Relación entre la entalpía de inmersión de los carbones activados en CCl<sub>4</sub> y la energía característica de la adsorción de CO<sub>2</sub>

La Figura 3 muestra que los resultados experimentales tienen un comportamiento que se ajusta a una función de segundo orden, con excepción de la muestra VA700-9 que se aleja de la tendencia general de los otros carbones activados; dicha muestra corresponde a la que presenta el mayor valor para la entalpía y en la que se ha empleado el mayor tiempo de activación, de 9 horas, y que al desviarse de la tendencia con una entalpía de inmersión mayor indica que puede haberse producido un tipo de estructura superficial diferente a las otras muestras.

Para obtener los valores de los volúmenes máximos de  $\text{CO}_2$  adsorbidos en las isotermas, éstas se ajustan al modelo de Langmuir y se obtienen además las constantes  $K_L$  para el modelo, que están relacionadas con las variaciones de energía del proceso. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos.

Con respecto a los volúmenes máximos se encuentra que éstos aumentan a medida que los carbones activados se obtienen con mayores tiempos de activación hasta 8 horas con un volumen máximo de  $108 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  y después al aumentar el tiempo el volumen de adsorción disminuye lo que indica que parte de la porosidad se destruye a partir de un determinado tiempo de activación; como resultado de incrementar el tiempo de activación en 7 horas conduce a un aumento en el volumen máximo adsorbido de  $\text{CO}_2$  de alrededor del 34 por ciento dado que las demás condiciones de activación del precursor se mantienen constantes, se observa que la máxima adsorción del  $\text{CO}_2$  se presenta para la muestra VA7008, tal como se observó en la isoterma, pero no corresponde a los valores más altos de energía característica  $E_0$ , ni a la entalpía de inmersión de los carbones activados en  $\text{CCl}_4$ .

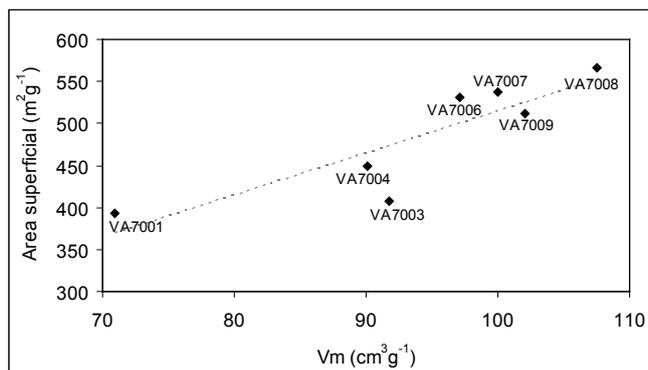
En cuanto a la constante  $K_L$  del modelo de Langmuir, que corresponde al parámetro energético del mismo, éste disminuye cuando la adsorción del  $\text{CO}_2$  es mayor, lo cual resulta consistente con lo que ocurre con el modelo DR y con la entalpía de inmersión de los carbones activados en el solvente.

**Tabla 2.** Parámetros del modelo de Langmuir en la adsorción de  $\text{CO}_2$

Muestra	Volumen máximo ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$K_L$
VA 700-1	70.9	0.322
VA 700-3	91.7	0.244
VA 700-4	90.1	0.241
VA 700-6	97.1	0.220
VA 700-7	100	0.183
VA 700-8	108	0.162
VA 700-9	102	0.182

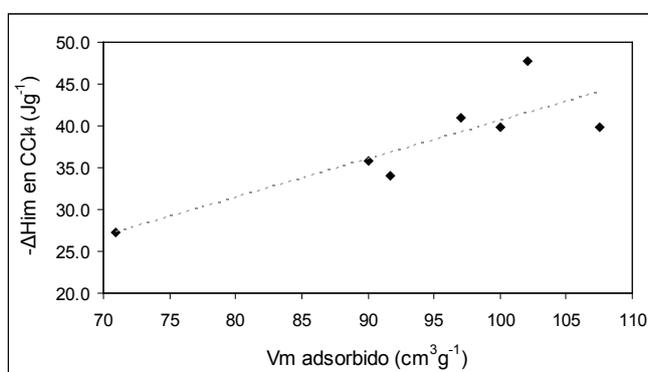
En la Figura 4 se muestra la relación entre el área superficial B.E.T. y el volumen máximo adsorbido de  $\text{CO}_2$

De acuerdo a la Figura 4 a medida que aumenta en área superficial de los carbones activados, el volumen máximo adsorbido de  $\text{CO}_2$  también aumenta, pero se observa que los datos experimentales están dispersos con respecto a la línea de tendencia, que se muestra en gris, lo que sugiere que la adsorción del gas se ve afectada por otras interacciones como puede ser la distribución de la porosidad y la naturaleza química de la superficie de los carbones activados. Con el propósito de corroborar lo anterior se realiza una gráfica de la entalpía de inmersión de los



**Figura 4.** Área superficial B.E.T. de los carbones activados en función del volumen máximo adsorbido de  $\text{CO}_2$

adsorbentes en  $\text{CCl}_4$  y el volumen máximo adsorbido, que se muestra en la Figura 5.



**Figura 5.** Entalpía de inmersión de los carbones activados en  $\text{CCl}_4$  en función del Volumen máximo adsorbido de  $\text{CO}_2$

Como el área superficial y la entalpía de inmersión en los sólidos son propiedades proporcionales, se obtiene que a medida que aumenta el valor del volumen adsorbido también lo hace la entalpía de inmersión y la disposición de los datos experimentales es similar a la de la Figura 4, en cuanto a que los datos aparecen dispersos con respecto a la línea de tendencia que se marca; nuevamente se observa que los carbones activados que presenta los mayores valores de entalpías de inmersión también presentan altos valores de adsorción de  $\text{CO}_2$ .

## CONCLUSIONES

Se realiza la adsorción de  $\text{CO}_2$  a 273 K en carbones activados de origen lignocelulósico, que tienen valores de área superficial entre  $392$  y  $566 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , las isotermas presentan formas y volúmenes de adsorción similares.

Se observa que el tiempo de activación afecta la adsorción de los carbones activados, de tal forma que el volumen de  $\text{CO}_2$  adsorbido es mayor para los carbones activados a obtenidos a mayores tiempos, la muestra con mejores propiedades para la adsorción es la VA7008; de acuerdo al objetivo propuesto se observa que este carbón activado presenta valores de los parámetros energéticos bajos.

Se determinan las entalpías de inmersión de los carbones activados en  $\text{CCl}_4$  con valores que se encuentran entre  $27.20$  y  $47.75 \text{ Jg}^{-1}$  y se observa que para las muestras con

mayores valores de entalpía de inmersión se presentan las mayores adsorciones para el CO<sub>2</sub>

Los datos experimentales de las isotermas se ajustan a los modelos de Langmuir y Dubinin-Radushkevich de los cuales se obtienen el volumen máximo adsorbido, la constante K<sub>L</sub> del modelo de Langmuir y la energía característica de adsorción E<sub>o</sub> para el CO<sub>2</sub>.

Las relaciones entre los diferentes parámetros indican variaciones energéticas en la adsorción de CO<sub>2</sub> para la serie de carbones activados. Al establecer la relación entre éstos, se encuentra que la energía característica de adsorción de CO<sub>2</sub> y la entalpía de inmersión en CCl<sub>4</sub> siguen un comportamiento de segundo orden

## 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 los departamentos de Química de ambas Universidades.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Molina-Sabio, M.; Martínez-Escandell, M.; Rios, R.; Rodríguez-Reinoso, F. Carbonización de materiales lignocelulósicos para obtener espuma de carbono. En: VII reunión del grupo español del carbón. Universidad de Granada. 2005. 19-20.
2. Chang, C.F.; Chang, C.Y.; Tsai, W.T. Effects of burn-off and activation temperature on preparation of activated carbon from corn cob agrowaste by CO<sub>2</sub> and steam. *Journal of Colloid and Interface Science*, **232**, 45-49 (2000)
3. Marco-Lozar, J.P.; Suárez-García, F.; Cazorla-Amorós, D.; Linares-Solano, A. Aumento del rendimiento del proceso de activación de precursores lignocelulósicos por modificación de la etapa de carbonización. En: VII reunión del grupo español del carbón. Universidad de Granada. 2005. 157-158.
4. Jasienko-Hałat, M.; Kedzior, K. Comparison of molecular sieve properties in microporous chars from low-rank bituminous coal activated by steam and carbon dioxide. *Carbon*, **43**, 944-953 (2005)
5. Thomas, J.M.; Thomas, W.J. Principles and Practice of heterogeneous catalyst. VCH Publishers. London. (1996)
6. González, M.T.; Sepulveda-Escribano, M.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F. Correlation between surface areas and micropore volumes of activated carbons obtained from physical adsorption and immersion calorimetry. *Langmuir*, **15**, 2151-2155 (1995)
7. Garrido, J.; Linares-Solano, A.; Martín-Martínez, J.M.; Molina-Sabio, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Torregrosa, R. Use of N<sub>2</sub> vs CO<sub>2</sub> in the characterization of activated carbons. *Langmuir*, **3**, 76-81 (1987)
8. Plaza M.G.; Pevida C.; Martín C.F.; Feroso J.; Pis J.J.; Rubiera F. Developing almond shell-derived activated carbons as CO<sub>2</sub> adsorbents. *Separation and Purification Technology*, **71**, 102-106 (2010)
9. Cordero, R.; Roth, P.; Da Silva, L. Economic growth or environmental protection?. The false dilemma of the Latin-American countries. *Environmental Science & Policy*, **8**, 392-398 (2005)
10. Frankzeman. Energy and Material Balance of CO<sub>2</sub> Capture from Ambient Air. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 7558-7563 (2007)
11. Hsu, S.C.; Lu, C.; Su, F.; Zeng, W.; Chen, W. Thermodynamics and regeneration studies of CO<sub>2</sub> adsorption on multiwalled carbon nanotubes. *Chemical Engineering Science*, **65**, 1354-1361 (2010)
12. Zhang, Z.; Xu, M.; Wang, H.; Li, Z. Enhancement of CO<sub>2</sub> adsorption on high surface area activated carbon modified by N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and ammonia. *Chemical Engineering Journal*, **160**, 571-577 (2010)
13. Bhagiyalakshmi, M.; Yun, L.J.; Anuradha, R.; Jang, H.T. Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO<sub>2</sub> adsorption through TREN/TEPA grafting. *J. Hazard. Materials*, **175**, 928-938 (2010)
14. Rodríguez, G.A.; Giraldo, L.; Moreno J.C. Calorimetric study of the immersion enthalpies of activated carbon cloths in different solvents and aqueous solutions. *J. Therm. Anal. Cal.*, **96**, 547-552 (2009)
15. Stoeckli, F.; Centeno, T.A. On the characterization of microporous carbons by immersion calorimetry alone. *Carbon*, **35** 1097-1100 (1997)
16. Vargas, J.E.; Giraldo, L.; Moreno, J.C. Obtención y caracterización de carbones activados a partir de semillas de Mucura sp. *Revista Colombiana de Química*, **37**, 67-77 (2008)
17. Betancourt, M.; Giraldo, L.; Moreno, S.; Molina, R.; Moreno, J.C. Relation between immersion enthalpy and the acidity of clay pillared minerals. *J. Therm. Anal. Cal.*, **92**, 899-904 (2008)
18. Dastgheib, S.A.; Karanfil, T. The effect of the physical and chemical characteristics of activated carbons on the adsorption energy and affinity coefficient of Dubinin equation. *J. Colloid and Interface Science*, **292**, 312-321 (2005)