

Rev. Colomb. Quím., 2007, 36(2):259-269

**PREPARACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS A PARTIR DE MATERIALES
TEJIDOS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL POR ADSORCIÓN
Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X**

**PREPARATION AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION BY X-RAY
DIFFRACTION OF ACTIVATED CARBON PREPARED FROM WOVEN
MATERIALS**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ESTRUCTURAL POR ADSORÇÃO
E DIFRAÇÃO DE RAIOS X DO CARBONO ATIVADO PREPARADO
COM MATERIAIS TECIDOS**

Giovanny Rodríguez¹, Liliana Giraldo¹, Juan Carlos Moreno²

Recibido: 16/07/07 – Aceptado: 23/08/07

RESUMEN

Se preparan telas de carbón activado, a partir de dos materiales tejidos de algodón, por activación química mediante impregnación en soluciones acuosas diluidas de ZnCl_2 , AlCl_3 y H_3PO_4 y la posterior carbonización en atmósferas de nitrógeno y dióxido de carbono hasta una temperatura final de 850 °C. Se presentan los porcentajes de contracción y rendimiento así como los parámetros estructurales determinados por adsorción de N_2 77 K, y se comparan con algunos parámetros cristalográficos determinados por difracción de rayos X. Las telas de carbón activado preparadas presentan áreas superficiales de 210 m^2g^{-1} y 951 m^2g^{-1} así como volúmenes de microporo de 0,09

cm^3g^{-1} y 0,528 cm^3g^{-1} que permiten estudiar la influencia de los materiales de partida, el agente químico utilizado en la impregnación y la atmósfera de carbonización.

Palabras clave: tela de carbón activado, isoterma de adsorción, difracción de rayos X.

ABSTRACT

Activated carbon cloths are prepared by chemical activation of two woven materials of cotton, by the impregnation in diluted aqueous solutions of ZnCl_2 , AlCl_3 and H_3PO_4 and the later carbonization in nitrogen and carbon dioxide atmosphere up to a final temperature of 850 °C. We

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

2 Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes, Bogotá, Colombia.

report the percentage of contraction and yield as well as the structural parameters determined by adsorption of N_2 77 K, and they are compared with some crystallographic parameters determined by X-ray diffraction. The prepared activated carbon cloths exhibit a superficial area of between $210 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and $951 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, as well as micropore volumes $0,09 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ and $0,528 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ that allows to study the influence of the precursors, the chemical agent used as impregnant and the atmosphere of carbonization.

Key words: activated carbon cloth, adsorption isotherm, X-ray diffraction.

RESUMO

Os panos ativado de carbono são preparados por ativação química de dois materiais tecidos do algodão, impregnando-los em soluções aguadas diluídas de $ZnCl_2$, $AlCl_3$ e H_3PO_4 e carbonizando-lhos numa atmosfera de nitrogênio e de dióxido de carbono até uma temperatura final de $850 \text{ }^\circ\text{C}$. Nós relatamos a porcentagem da contração e rendimento, assim como os parâmetros estruturais determinados pela adsorção do N_2 77 K, e eles são comparados com alguns parâmetros cristalográficos determinados pela difração de raios X. Os panos preparados de carbono ativado exibem uma área superficial de $210 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $951 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e volumes do micropore de $0,09 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ e $0,528 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ que permitem estudar a influência dos precursors, de agente químico usado como impregnante e a atmosfera de carbonização.

Palavras-chaves: pano de carbono ativado, isoterma de adsorção, difração de raios X.

INTRODUCCIÓN

En el conjunto de adsorbentes carbonosos que se utilizan en la actualidad y que son objeto de numerosos estudios e investigaciones, las telas de carbón activado, o fibras tejidas de carbón activado, llaman la atención en los últimos años ya que gracias a su desarrollada porosidad y su fácil manipulación proporcionan una alta eficiencia en procesos de adsorción ya sea en fase acuosa o gaseosa (1, 2). Estos materiales, al igual que las formas tradicionales de carbón activado, pueden prepararse por activación química o física a partir de precursors que enriquezcan el contenido de carbono fijo en estos procesos térmicos. Los precursors más utilizados en la preparación de estos adsorbentes son materiales tejidos de rayón viscosa (3, 4) y materiales acrílicos oxidados (5, 6) y no oxidados como el acrilonitrilo y el acetato de vinilo (1).

Los carbonos activados, por su parte, presentan una estructura altamente desordenada en la que láminas aromáticas se conectan y se entrelazan unas con otras, con espacios vacíos que corresponden a la porosidad (7). En el proceso de activación se presentan reacciones de oxidación y degradación de matrices de carbón, así como reordenamientos estructurales en los precursors, que permiten la acomodación de los átomos de carbono en dichas capas aromáticas, las cuales con frecuencia se agrupan formando pilares de 2-3 capas que estructuran unos pequeños cristales dentro de la disposición carbonosa de la matriz general (4, 8).

Ahora bien, pese a que esta microtextura puede evaluarse por difracción de rayos X, los resultados obtenidos por esta

técnica pueden ser ambiguos ya que la proporción de cristalinidad en estos materiales es reducida; por tal razón, se proponen interpretaciones estadísticas de los resultados de difracción de rayos X en carbones activados que permiten el análisis de estos microcristales (8, 9).

En este trabajo se describe la preparación de telas de carbón activado mediante la activación química de materiales tejidos de algodón, por medio de la impregnación en soluciones de baja concentración de ZnCl_2 , AlCl_3 y H_3PO_4 . La caracterización superficial de estos materiales se evalúa por adsorción física de gases, y los resultados que se encuentran en la adsorción se comparan con los resultados estructurales obtenidos con ayuda de la metodología STAC XRD.

METODOLOGÍA

Materiales empleados

Textiles comerciales 100% algodón “Índigo Calypso” 14 onz yd⁻² y “Drill super” 8 y 12 onz yd⁻², tejido plano, distribuidos por Coltejer Industria Nacional (Medellín, Colombia).

Análisis termogravimétrico

Se realiza un análisis termogravimétrico (TG) sobre los dos textiles precursores; para el análisis, 20 mg de tela se someten a un tratamiento térmico en atmósfera inerte de nitrógeno que pasa a través de la muestra a 100 cm³min⁻¹, y una velocidad de calentamiento de 5 °Cmin⁻¹, en un equipo TG-DSC Netzsch STA 409 PC.

Carbonización

Segmentos de 10 x 10 cm de los dos materiales de partida se impregnan por separado durante dos minutos con soluciones al 1% (P/P) de ZnCl_2 , AlCl_3 y H_3PO_4 , luego se secan a temperatura ambiente durante 20 minutos y posteriormente en estufa a 90 °C hasta peso constante. A continuación las telas impregnadas y secas se llevan a un horno horizontal, con controlador de temperatura Eurotherm Thermolab, en una navecilla de cuarzo.

Las telas se carbonizan hasta una temperatura final de 850 °C con un flujo de nitrógeno o de dióxido de carbono de 100 cm³min⁻¹ y una velocidad de calentamiento lineal de 5 °Cmin⁻¹. En cada proceso térmico se llevan a cabo dos detenciones isotérmicas de 20 y 40 minutos a 90 y 230 °C, respectivamente. Para las doce telas preparadas el tiempo de activación es de 1 hora (4, 11).

Finalmente, los materiales carbonizados se lavan con abundante agua destilada, hasta pH neutro, para retirar el exceso de impregnante.

Caracterización textural

Las características texturales se establecen determinando las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K en un equipo convencional volumétrico, Autosorb 3B, Quantachrome.

Difracción de rayos X

Los difractogramas de las telas de carbón preparadas se toman en un equipo Rigaku RU-300 con lámpara de CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) operado a 40 kV y 80 mA con un barrido entre 10 y 40 °2 θ ; estas condiciones son

las establecidas por los autores que reportan el análisis STAC-XRD (Standard Analysis of Coal by XRD) (8, 9).

En esta metodología, en primera instancia se realiza una corrección de intensidad por los factores de Lorentz, polarización y absorción, y posteriormente se realizan los cálculos sobre la banda de difracción del plano 002 del grafito (8, 10).

Luego se calcula la intensidad teórica, definida como

$$I_{002} = \frac{s}{f^2} (I_{cor} - I_b), \quad [1]$$

donde: $s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ (distancia recíproca), I_{cor} corresponde a la intensidad corregida, I_b es la intensidad de la línea base, y f es el factor atómico de difusión reportado en la literatura para este tipo de análisis (8, 10).

Posteriormente, a partir de los datos de I_{002} se calcula la distribución del número de capas aromáticas por apilamiento (N) y la fracción de estructura apilada (P_s). El análisis para estimar la distribución de capas aromáticas (N) se realiza por medio de la transformada de Fourier siguiendo la metodología descrita por Hirsch y Diamond de la siguiente forma (8):

$$P(u) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I_{002}}{f^2} \cos 2\pi u s \, ds, \quad [2]$$

donde $P(u)$ llamada “función de Patterson”, describe la probabilidad de encontrar una capa a una distancia u a lo largo de una línea perpendicular al plano de las capas aromáticas. La ecuación (2) permite obtener la distribución de apilamiento al calcular la segunda derivada de los pesos de cada pico en la transformada (la función de Patterson). Luego, si $p(n)$ es el peso del n -ésimo pico en la transformada, la probabilidad $f(n)$ de encontrar un apila-

miento dado con N capas ($N=2$) se estima así (8):

$$f(n) = \frac{p(n) - 2p(n+1) + p(n+2)}{p(1) - p(2)} \quad [3]$$

La distribución de N se obtiene y el valor promedio de N (\tilde{N}) se calcula por medio de la siguiente expresión:

$$\tilde{N} = \frac{\sum f(n)}{\sum \frac{f(n)}{n}} \quad [4]$$

La fracción de estructura apilada (P_s), que se define como la relación de átomos de carbono en las capas aromáticas apiladas con respecto a todos los átomos de carbono en la estructura de una muestra (8), se calcula de la siguiente forma:

$$P_s(s) = \frac{SI}{SI(1 - I_{sp}) + I_{sp}} \quad [5]$$

donde SI describe la razón de la intensidad en el máximo del pico 002 por encima de la línea base, con respecto a la intensidad total:

$$SI = \frac{I_m - I_a}{I_m}, \quad [6]$$

donde I_m es la intensidad del pico 002, I_a es la intensidad por debajo de la línea base. I_{sp} se refiere a la intensidad debida a la componente cristalina de la difracción, es introducida al multiplicar por el valor de N la ecuación sugerida por Franklin para el máximo del pico de intensidad (8):

$$I_{sp} = \frac{0,0606}{s^2} \tilde{N} \quad [7]$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presenta el análisis termogravimétrico (TG) de los materiales de partida que permite el ajuste de las

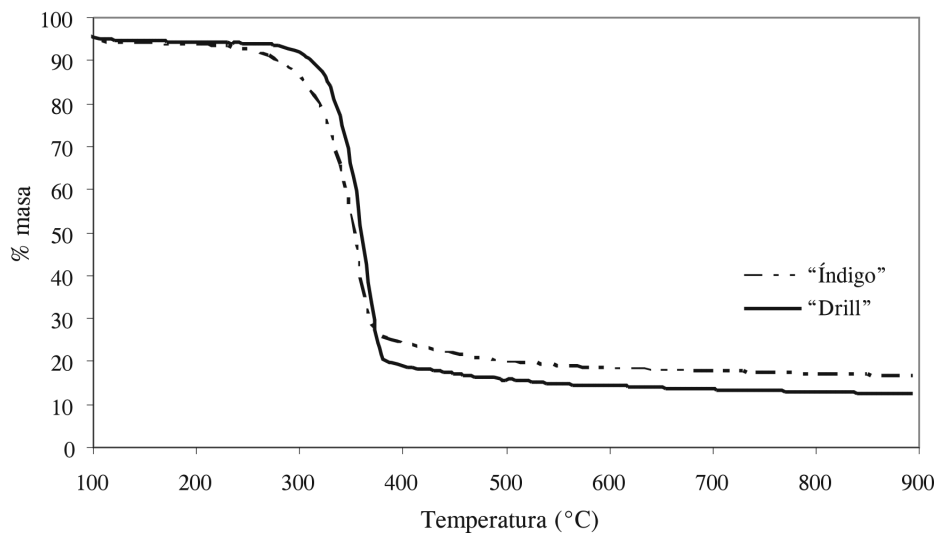


Figura 1. Curvas TG de los materiales preparados.

condiciones experimentales de carbonización.

En la figura se observa que los dos materiales presentan un comportamiento similar en cuanto a la pérdida de peso en el proceso térmico; las temperaturas donde se evidencia el inicio de la deshidratación y de la descomposición por pirólisis que se corresponden a 95 °C y 230 °C, respectivamente, son equivalentes para los dos materiales, hecho por el cual se realizan dos detenciones isotérmicas a estas dos temperaturas en la carbonización con el objeto de que la salida de volátiles producto de estos dos procesos sea lenta, controlando así el rendimiento final de todos los carbonizados. De la misma manera, con ayuda de la curva TG que se presenta en la Figura 1, se evidencia que a temperaturas superiores a 800 °C la pérdida de peso se mantiene para los dos materiales precursores, razón por la cual se toma la temperatura final de activación de 850 °C para todas las telas preparadas (4).

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos al realizar la caracterización textural de las telas de carbón activado que se preparan, que son: el porcentaje de rendimiento que se refiere a la diferencia en peso obtenida del material activado después del carbonizado y del lavado, el porcentaje de contracción lineal de los materiales, el área superficial determinada por el modelo BET, S_{BET} , en m^2g^{-1} ; el volumen total de poros, V_T , en cm^3g^{-1} y el volumen de microporos, $V_{\mu p}$, en cm^3g^{-1} calculado por la ecuación de Dubinin Radushkevich.

La nomenclatura que se utiliza para identificar los materiales preparados se relaciona con el impregnante y la atmósfera de carbonización utilizada; así, la tela FIZN corresponde al "Índigo" impregnado con cloruro de cinc y carbonizado en atmósfera de nitrógeno, las letras P y A corresponden a los impregnantes ácido fosfórico y cloruro de aluminio, respectivamente, y las letras N y C co-

rresponden a las atmósferas de nitrógeno y dióxido de carbono que se utilizan en la carbonización.

Los valores que se presentan en la Tabla 1 permiten observar la acción del agente impregnante y de la atmósfera empleada en la carbonización; así, en todos los casos, se observa que materiales obtenidos del mismo precursor e impregnados con el mismo agente químico presentan valores mayores de área superficial y volumen de microporo, pero valores menores de contracción cuando se carbonizan en atmósfera de nitrógeno en comparación con los que se carbonizan en atmósfera de dióxido de carbono. Para la muestra FIPN no se registra adsorción de N_2 y por tal razón los resultados de esta caracterización no se reportan.

Los valores de rendimiento que se encuentran entre 10 y 30% y los valores de

contracción que se encuentran cercanos a 40%, presentan concordancia con valores reportados en la literatura para la preparación de estos materiales a partir de rayón viscosa pese a que los materiales precursores utilizados en este trabajo contienen filamentos discontinuos en su estructura (1, 4).

De los resultados de la Tabla 1 se puede mencionar que los materiales que presentan los menores porcentajes de rendimiento son aquellos carbonizados en atmósfera de dióxido de carbono, lo que se explica en la medida que este gas se comporta como oxidante a la temperatura de carbonización. Este comportamiento resulta interesante ya que se encuentra una relación de los rendimientos obtenidos en las diferentes telas de carbón activado con los valores reportados de área superficial de dichos materiales, donde precisamente las áreas superficiales más

Tabla 1. Características texturales de las telas de carbón activado preparadas.

	Rendimiento	Contracción	Área BET	Volumen microporo	Volumen total de poro
	%	%	$m^2 g^{-1}$	$cm^3 g^{-1}$	$cm^3 g^{-1}$
FIZN	22,3	40,2	349	0,22	0,25
FIZC	14,9	43,0	790	0,47	0,55
FIPN	32,3	32,8	NE	NE	NE
FIPC	20,8	41,8	709	0,42	0,45
FIAN	22,2	42,3	243	0,09	0,17
FIAC	11,0	52,2	848	0,49	0,57
FDZN	24,8	46,4	430	0,25	0,27
FDZC	19,8	48,2	639	0,37	0,46
FDPN	31,4	38,5	346	0,20	0,23
FDPC	21,6	41,9	897	0,53	0,58
FDAN	25,6	43,6	411	0,24	0,28
FDAC	16,6	47,4	652	0,38	0,44

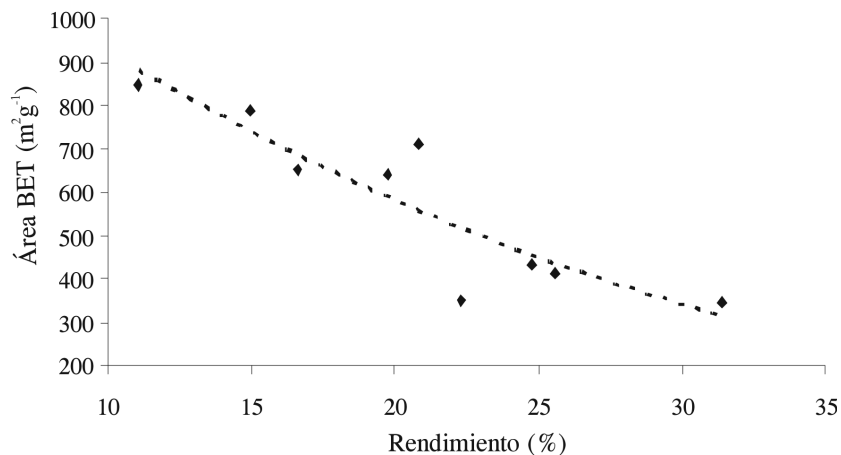


Figura 2. Relación entre área superficial y rendimiento de las telas de carbón activado.

elevadas corresponden a los carbonizados en atmósfera de dióxido de carbono, como se observa en la Figura 2.

Así mismo, los resultados que se presentan en la Tabla 1 sugieren que la metodología propuesta de activación química de materiales tejidos de algodón permite la preparación de carbones activados con características texturales importantes, ya que las áreas superficiales se encuentran en un rango que varía entre 200 y 900 m²g⁻¹, los

volúmenes de microporos se encuentran entre 0,1 y 0,5 cm³g⁻¹, y estos valores, en comparación con los reportados de volumen total de poro, confirman el carácter microporoso de estos materiales que se clasifican como carbones activados con una suficiente capacidad de adsorción.

Los difractogramas de rayos X tomados sobre las telas de carbón activado se presentan en la Figura 3, en la cual el pico observado entre 20 y 25°2θ corresponde

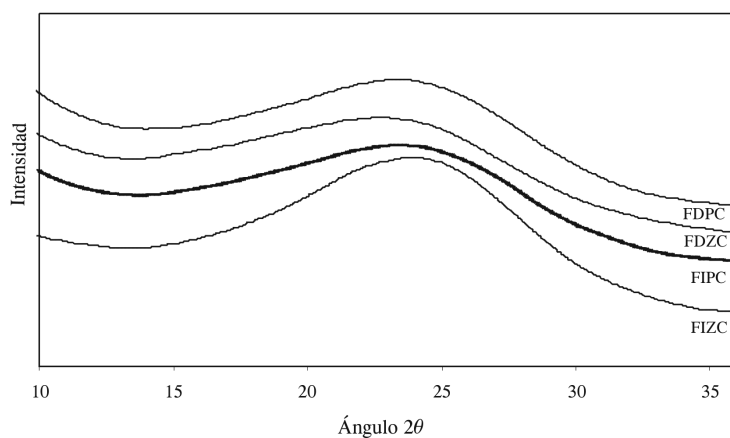


Figura 3. Difracción de rayos X de los carbonizados impregnados con H₃PO₄.

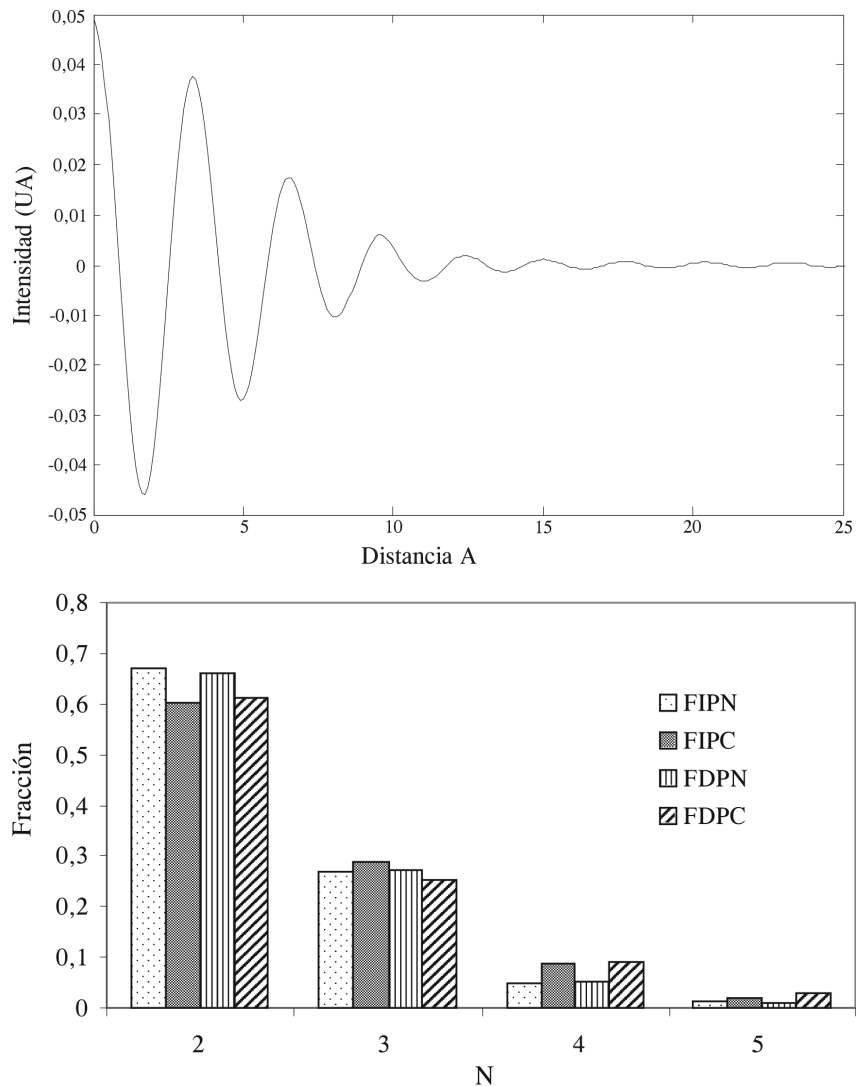


Figura 4. Función de Patterson y distribución del número de capas por apilamiento.

a la reflexión del plano 002 del carbón debido a la estructura apilada de capas aromáticas; la amplitud de este pico 002 puede ser interpretada en términos de las pequeñas dimensiones de los cristalitos perpendiculares a las capas aromáticas (8). Se observan diferencias de amplitud en el pico 002 en cada una de las mues-

tras, ya que son materiales impregnados con el mismo químico pero corresponden a precursores diferentes y a distintas atmósferas de carbonización.

En la Figura 4 aparece la función de Patterson de una de las muestras, así como la distribución del número de capas por

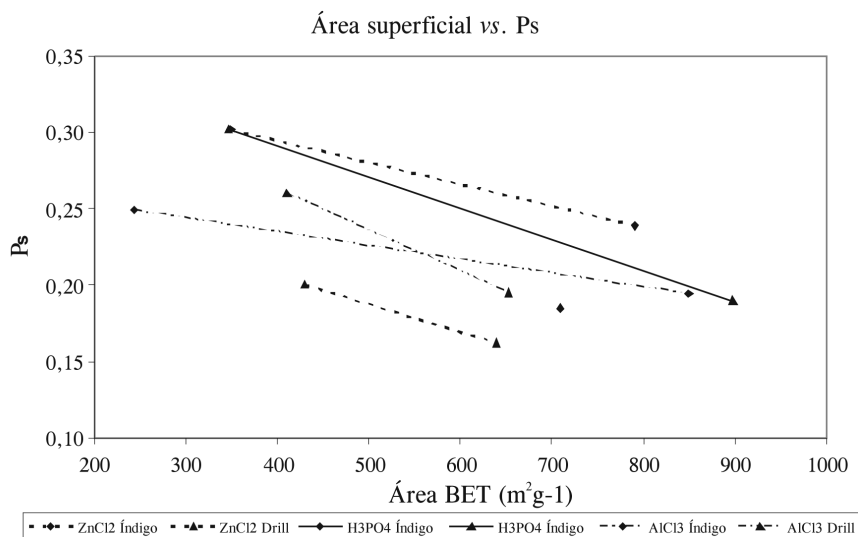


Figura 5. Dependencia de la fracción de estructura apilada (P_s) sobre el área superficial.

apilamiento (N). El diagrama presenta la probabilidad de encontrar apilamientos de 1 o más capas a lo largo del plano 002, y que se calcula por medio de la ecuación (3); sin embargo, cada diagrama se resume como el promedio de capas apiladas (N) calculado por la ecuación (4).

Ahora bien, por medio del valor (\bar{N}) se procede a calcular la fracción de estructura apilada mediante la ecuación (5) que corresponde a un índice de cristalinidad en los carbonizados.

En la Figura 5 se observa la acción de la atmósfera de carbonización sobre cada uno de los materiales; así, en todos los casos, a medida que aumenta el área superficial, como producto de la acción del gas activante, disminuye la fracción de estructuras apiladas, hecho que justifica la degradación del material como producto de la activación.

Así mismo, la Figura 5 permite distinguir el comportamiento de los agentes

químicos utilizados como impregnantes; llama la atención que los datos reportados en la parte izquierda de la gráfica corresponden a todos los materiales carbonizados en atmósfera de nitrógeno, mientras que los de la derecha corresponden a los datos de los materiales carbonizados en atmósfera de dióxido de carbono. Se puede observar que a medida que aumenta el número de capas de apilamiento se muestra un comportamiento distinto con respecto a la atmósfera que se emplea; así, 4 y 5 capas de apilamiento se presentan mayores para las telas de carbón activado carbonizadas en atmósfera de dióxido de carbono. Por tanto la metodología STAC XRD desarrollada en este trabajo resulta de utilidad en la caracterización de la estructura de las telas de carbón activado.

En la Figura 5 los valores máximos de P_s en las dos atmósferas corresponden a los dos materiales "Índigo" impregnados con $ZnCl_2$, hecho que permite distinguir no solo el efecto de la atmósfera de carbo-

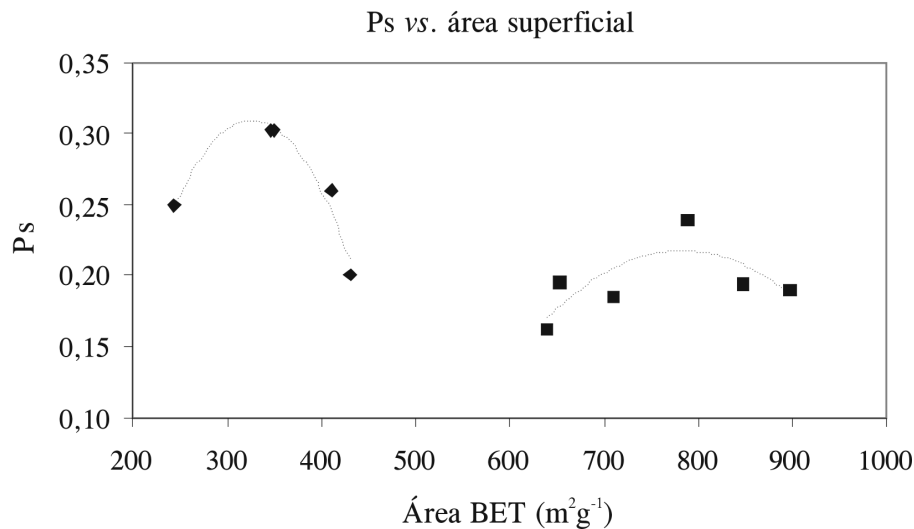


Figura 6. Relación entre estructura cristalina y área superficial.

nización sino también la influencia del precursor y del agente químico utilizado en la activación.

En la Figura 6 se presenta la variación de esta fracción de estructura apilada con respecto al área superficial estimada por adsorción de N_2 77 K; se observa la aparición de dos grupos de materiales bien definidos y que corresponden a la diferencia que se establece debido a las condiciones experimentales de carbonización.

CONCLUSIONES

Se preparan telas de carbón activado por activación química de dos textiles comerciales nacionales, constituidos por algodón en un 100%. Las características texturales de estos materiales, que se reflejan en valores de porcentajes de contracción y de rendimiento que se encuentran entre 10 y 30% y 40 y 45%, así como áreas superficiales y volúmenes de microporo que se encuentran entre 200 y

900 m^2g^{-1} y 0,1 y 0,50 cm^3g^{-1} , respectivamente, indican que las condiciones establecidas de activación permiten la preparación de telas de carbón activado con características adsorbentes variadas y comparables con materiales obtenidos a partir de otro tipo de precursores. Así mismo, la metodología STAC XRD aplicada a carbones activados hace posible encontrar correlaciones importantes en cuanto a área superficial y fracción de estructura apilada, que facilitan distinguir el efecto del precursor, el agente impregnante y el gas utilizado como activante, hecho que la convierte en una herramienta adecuada para la caracterización estructural de estos materiales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al convenio marco entre la Universidad de los Andes y la Universidad Nacional de Colombia y al acta de acuerdo entre los Departamentos de Química de las dos Universidades.

Igualmente a la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad Nacional de Colombia y al Químico Andrés A. García por su asesoría en la aplicación de la metodología STAC XRD.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Valente Nabais, J. M.; Canário, T.; Carrott, P. J. M.; Ribeiro Carrott, M. M. L. Production of activated carbon cloth with controlled structure and porosity from a new precursor. *J Porous Materials*. 2007. **14** (2): 181-190.
2. Sing, K.; Mohan, D.; Tandom, G.; Gupta, G. Vapor-Phase Adsorption of Hexane and Benzene on Activated Carbon Fabric Cloth: Equilibria and Rate Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. **41** (10): 2480-2486.
3. Rodríguez-Reinoso, F.; Pastor, A.; Marsh, H. Preparation of activated Carbon Cloth from Viscous Rayon. Part III. Effect of Carbonization on CO₂ Activation. *Carbon*. 2000. **38** (3): 397-406.
4. Huidobro, A.; Pastor, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Preparation of activated Carbon Cloth from Viscous Rayon. Part IV. Chemical Activation. *Carbon* 2001. **39** (3): 389-398.
5. Wu, M.; Zha, Q.; Qiu, J.; Guo, Y.; Shang, H.; Yuan, A. Preparation and Characterization of Porous Carbons from PAN Based Preoxidized Cloth by KOH Activation. *Carbon*. 2004. **42** (1): 205-210.
6. You, S.; Park, Y.; Park, C. Preparation and Properties of Activated Carbon Fabric from Acrylic Fabric Waste. *Carbon*. 2000. **38** (10): 1453-1460.
7. Rodríguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. Textural and Chemical characterizations of microporous carbons. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1998. **76-77**: 271-294.
8. Yoshizawa, N.; Maruyama, Y.; Yamada, Y.; Zielinska-Blajet, M. XRD evaluation of CO₂ activation process of coal and coconut shell-based carbons. *Fuel*. 2000. **79** (12): 1461-1466.
9. Yoshizawa, N.; Maruyama, Y.; Yamada, Y.; Ishikawa, E.; Kobayashi, M.; Toda, Y.; Shiraishi, M. XRD evaluation of KOH activation process and influence of coal rank. *Fuel*. 2000. **81** (13): 1717.
10. Iwashita, N.; Park, C. R.; Fujimoto, H.; Shiraishi, M.; Inagaki, M. Specification for a standard procedure of X-Ray diffraction measurements on carbon Materials. *Carbon*. 2004. **42** (4): 701-714.
11. Orgiles Barcelo, A.; Martínez Sánchez, M.; Rodríguez-Reinoso, F.; Valero, G. ES. Patent 2, 023,773. 1992.