

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE TELAS DE CARBÓN ACTIVADO.
INFLUENCIA DEL MATERIAL PRECURSOR DE ALGODÓN**

**PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF ACTIVATED CARBON
CLOTHS INFLUENCE OF THE PRECURSOR OF COTTON**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE TECIDOS DE CARVÃO ATIVADO.
A INFLUÊNCIA DO MATERIAL PRECURSOR DO ALGODÃO**

Giovanny Rodríguez, Liliana Giraldo¹, Juan C. Moreno²

Recibido: 7/10/06 – Aprobado: 13/04/07

RESUMEN

Se preparan dos telas de carbón activado a partir de la activación química de textiles de algodón. La preparación de los materiales se lleva a cabo por medio de la impregnación de éstos en una solución 0,10 M de H₃PO₄, seguida de una carbonización en atmósfera de dióxido de carbono hasta una temperatura final de 825 °C. Se presentan los análisis termogravimétricos de las telas de partida que permiten ajustar las condiciones experimentales de carbonización, así como los porcentajes de contracción y rendimiento de los materiales preparados, que se encuentran entre 50% y 20%, respectivamente.

Las telas de carbón activado preparadas presentan áreas superficiales de 796 m² g⁻¹ y 951 m²g⁻¹, igual que volúmenes de microporo de 0,416 cm³ g⁻¹ y 0,528

cm³ g⁻¹. Un estudio calorimétrico de los sólidos preparados permite estimar que las entalpías de inmersión en tetracloruro de carbono son -4,66 J g⁻¹ y -5,05 J g⁻¹, respectivamente. Los resultados de un análisis por microscopía óptica de las telas preparadas también son presentados.

Palabras clave: tela de carbón activado, isoterma de adsorción, calorimetría de inmersión, microscopía óptica.

ABSTRACT

The present work reports the results of the preparation of two activated carbon cloths by chemical activation of cotton based fabrics. The preparation of the materials was achieved by its impregnation into a solution 0.10 M of H₃PO₄, followed by carbonisation in carbon dioxide atmosphere up to 825°C. Thermal analysis

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. jumoreno@uniandes.edu.co

of the precursor fabrics that allow to adjust the experimental conditions of carbonization are presented, as well as the contraction percentages and yield of the prepared materials that are respectively between 50% and 20%

The activated carbon cloths prepared exhibit a superficial area of $796 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $951 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, and micropore volume of $0.416 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y $0.528 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. A calorimetric study of the prepared solids allows to estimate that the immersion enthalpies in carbon tetrachloride are -4.66 J g^{-1} and -5.05 J g^{-1} respectively. The optical microscopy results of the prepared cloths also are presented.

Key words: activated Carbon Cloth, Adsorption Isotherm, Immersion Calorimetry, Optical microscopy.

RESUMO

Nós relatamos os resultados da preparação de dois tecidos de carvão ativado pela ativação química da teia baseadas em algodão. A preparação dos materiais foi conseguida pela sua impregnação em uma solução 0.10 M de H_3PO_4 , seguida pelo carbonização na atmosfera de dióxido de carbono até uma temperatura de análise de $825 \text{ }^\circ\text{C}$. Análise térmica dos tecidos do precursor que reservam para ajustar as condições experimentais do carbonização são apresentadas, assim como as porcentagens da contração e o rendimento dos materiais preparados que estão entre 50% e 20% respectivamente.

Os tecidos ativados preparados de carbono exibem uma área superficial de 796 e $951 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, e um volume de microporo de $0.416 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y $0.528 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Um estudo calorimétrico dos sólidos preparados reserva para estimar que as entalpias da imersão

no tetracloreto do carbono são -4.66 J g^{-1} e -5.05 J g^{-1} respectivamente. Os resultados pelo microscopia ótica dos tecidos preparados são apresentados também.

Palavras chave: tecidos de carvão ativado, isotermas de adsorção, calorimetria de imersão, microscopia ótica.

INTRODUCCIÓN

Las telas de carbón activado son consideradas una forma flexible de dicho adsorbente poroso, cuya característica principal es poseer una alta superficie específica y una amplia microporosidad; estas razones, sumadas a la fácil manipulación en su aplicación, las han convertido en adsorbentes muy prometedores en la retención de contaminantes. Las telas de carbón activado poseen propiedades diferentes a las otras formas tradicionales de carbón activado como el polvo, el granular y el pelletizado, ya que gracias a su forma fibrosa delgada, se produce una alta cinética de adsorción intraparticular tanto en fase acuosa como gaseosa (1).

La preparación de estos materiales, al igual que para los carbones activados, se realiza a partir de materiales que enriquezcan su contenido de carbono cuando se someten a un tratamiento térmico; entre los precursores más empleados para la preparación de telas de carbón activado se encuentran textiles compuestos por rayón viscosa (2-5), un material de origen celulósico modificado con hidróxido de sodio, así como también a partir de compuestos acrílicos oxidados y no oxidados como el poliacrilonitrilo (PAN), (6, 7).

La activación de los materiales carbonosos puede ser llevada a cabo por medio

de dos vías: la activación física y la activación química. La gasificación parcial de un carbonizado con gases oxidantes como el CO_2 y el vapor de agua constituye la activación física; por lo general se desarrolla en dos etapas, la carbonización del precursor y la gasificación controlada del carbonizado (3). En la activación química, los materiales de partida son impregnados con una clase de reactivos químicos cuya función principal es servir como deshidratante impidiendo al mismo tiempo la producción de alquitranes; entre los agentes impregnantes más utilizados se encuentran el KOH, cloruros como el ZnCl_2 , AlCl_3 , NH_4Cl , H_3PO_4 y los carbonatos Na_2CO_3 y K_2CO_3 (6).

La activación química presenta ciertas ventajas comparadas con la activación física, las principales ventajas radican en que proporciona altos rendimientos, se desarrolla a temperaturas de activación más bajas, alrededor de 400 y 700 °C, requiere un menor tiempo de activación, y por lo general, desarrolla un alto grado de porosidad. Sin embargo, cuando se activa químicamente hay que tener en cuenta que los agentes activantes tienen un mayor costo en comparación con el dióxido de carbono y el vapor de agua empleados en la activación física, además de ser necesario un lavado exhaustivo del carbonizado resultante con el fin de eliminar los residuos de los activantes (8).

En este trabajo, se preparan dos telas de carbón activado a partir de índigo y drill, los dos materiales tejidos 100% algodón de mayor densidad disponible en el comercio nacional-, por medio de su impregnación en soluciones diluidas de ácido fosfórico y la posterior carbonización en atmósfera de dióxido de carbono. Para los materiales preparados se determinan los porcentajes

de contracción y rendimiento, las isoterms de adsorción de nitrógeno a 77 K, las entalpías de inmersión en CCl_4 , y se observa la estructura de los sólidos por microscopía óptica.

METODOLOGÍA

Materiales empleados

Se emplean dos textiles comerciales constituidos 100% de algodón, comercializados y distribuidos por Coltejer, Industria de Textiles (Medellín, Colombia). Las denominaciones de estos dos textiles corresponden a *Índigo Calypso* y *Drill super 8*, tejido plano, y sus densidades, de caracterización industrial, son 14 onz yd^{-2} y 12 onz yd^{-2} , respectivamente.

Análisis termogravimétrico

Se realiza un análisis termogravimétrico y análisis térmico diferencial, TG-DTA, sobre los dos materiales de partida; en cada análisis, 20 mg de cada una de las telas son sometidos a un proceso térmico hasta una temperatura final de 825 °C bajo un flujo de nitrógeno de 100 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ y bajo una velocidad de calentamiento de 5 °C min^{-1} , en un equipo TG-DSC NETZSCH STA 409 PC.

Carbonización

Segmentos de 10 x 10 cm de los materiales de partida son sumergidos durante dos minutos en una solución 0,10 M de ácido fosfórico; las muestras impregnadas son secadas en primera instancia a temperatura ambiente durante 20 minutos, y posteriormente secadas 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 soportadas en una navecilla de cuarzo.

Las telas se carbonizan hasta una temperatura final de 850 °C bajo un flujo de dióxido de carbono de 100 cm³ min⁻¹ y una velocidad de calentamiento lineal de 5 °C min⁻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 dos telas utilizadas, el tiempo de activación es de una hora (5, 9).

Finalmente, los materiales carbonizados se lavan con agua destilada a 50 °C, con agitación del sistema, hasta obtener un valor de pH constante.

Caracterización textural

La porosidad de los carbonizados se evalúa por adsorción física de nitrógeno a 77 K en un equipo convencional volumétrico, Autosorb 3B, Quantachrome. El volumen de microporo se calcula utilizando la ecuación de Dubinin-Radushkevich y el área superficial aparente se calcula a partir de la aplicación del modelo de BET.

Calor de inmersión

Las entalpías de inmersión de los materiales preparados en tetracloruro de carbono se determinan en un microcalorímetro de conducción de calor tipo Calvet, con una celda calorimétrica de acero inoxidable. Se pesan 150-200 mg de los carbones preparados, en una ampollita de vidrio, y son desgasificados durante 3 horas a 250 °C; luego se sella la ampollita, se ensambla el calorímetro cuya celda contiene 10,0 mL de CCl₄; cuando el equipo alcan-

za el equilibrio térmico, la ampollita se rompe, el sólido se moja por el líquido, y el calor generado se registra en función del tiempo. Finalmente se calibra eléctricamente (4, 10).

Microscopía óptica

Se obtienen imágenes de microscopía óptica de las telas de carbón activado mediante un microscopio óptico Nikon SMZ 800 con diferentes aumentos, objetivo 1,5-zoom 2,0 y objetivo 1,5-zoom 6,3, para visualizar cambios en la superficie de los sólidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis TG-DTA

El análisis termogravimétrico, que se realiza para los dos materiales de partida, se presentan en la Figura 1a, correspondiente a la tela tipo índigo, y en la Figura 1b, para la tela tipo dril.

En la Figura 1a, la curva 1 representa el análisis termogravimétrico para el material tipo índigo, e indica que la pérdida de agua se evidencia a una temperatura cercana a los 120 °C y equivale aproximadamente a una pérdida en peso del 5%, que se asocia a la humedad del material; posteriormente la pérdida de peso más representativa se encuentra en el rango de temperatura comprendido entre 220 y 340 °C, la cual se asocia a la descomposición por pirólisis de las telas de partida (2) y corresponde aproximadamente a un 72% de la tela de partida inicial. Este resultado permite observar que se presenta una alta pérdida de material, lo que afecta directamente el rendimiento que se pueda obtener en el proceso de activación del

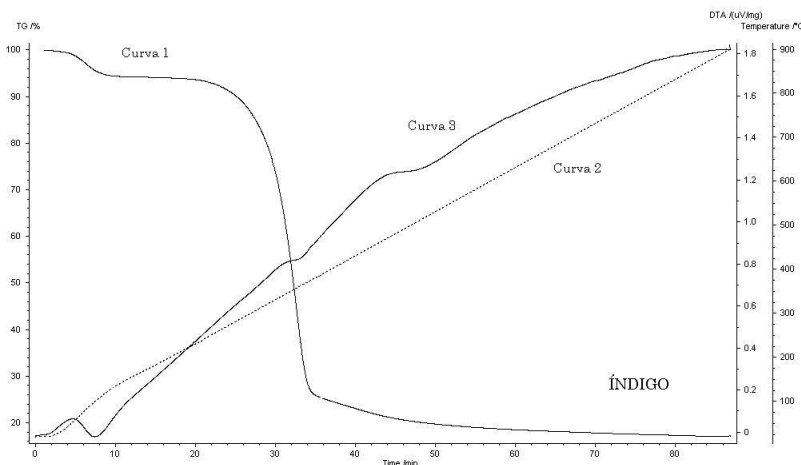


Figura 1a. Diagrama TG-DTA del material tejido de partida tipo Índigo.

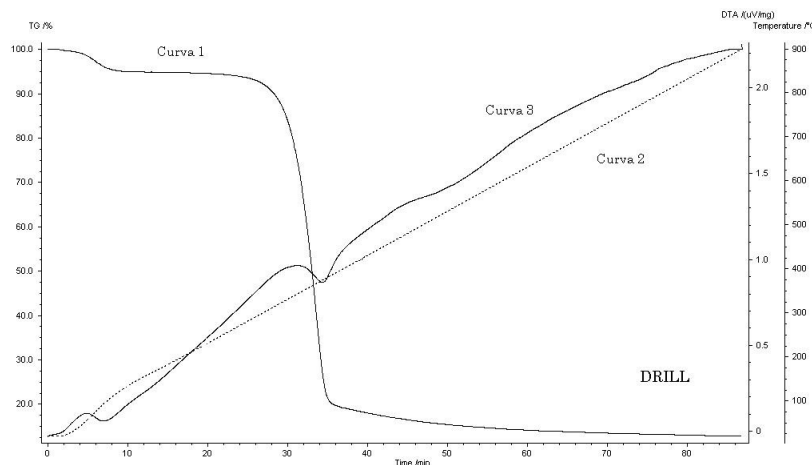


Figura 1b. Diagrama TG-DTA del material tejido de partida tipo Drill.

material de algodón. Para temperaturas más elevadas continúa la pérdida de peso, a una velocidad menor, hasta llegar a 900 °C, temperatura a la que se obtiene el residuo final del material que es de aproximadamente 16,9 %. Así mismo, la curva 3 para el índigo muestra el análisis térmico diferencial; en esta curva se presentan tres picos de carácter endotérmico a las

temperaturas de 120, 440 y 670 °C, y son coincidentes con los puntos de mayores pérdidas de peso del material.

En la Figura 1b aparecen los resultados obtenidos para el material tipo drill. Nuevamente, en la curva 1 se indica la pérdida de peso en función del tiempo, que a su vez se relaciona con la tempera-

tura que se presenta en la línea 2; el comportamiento del proceso térmico es similar al del material índigo con cambios en las cantidades porcentuales en las respectivas pérdidas de peso; así, la primera asociada a la pérdida de agua es de 5%, la segunda del 80% y el residuo es del 12,7%. En cuanto al análisis térmico diferencial, se observan de manera marcada dos picos endotérmicos a temperaturas de 75 y 400 °C y un cambio moderado a 600 °C, similares a los que se presentan para el índigo pero de magnitud mayor, como se puede apreciar por los cambios de potencial obtenidos.

En la Tabla 1 se presentan los resultados obtenidos al realizar la caracterización textural de los materiales preparados; aparece el porcentaje de rendimiento y de contracción, así como 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} . La nomenclatura empleada para los dos materiales es FIPC y FDPC para las telas de carbón activado que corresponden a las telas preparadas a partir de índigo y dril, respectivamente.

Los resultados de la Tabla 1 demuestran que el proceso de activación química desarrollado sobre las dos telas permite obtener materiales con áreas superficiales del orden, de 700 y 890 m^2g^{-1} , que se pueden considerar altas si se tiene en cuenta el poco tiempo de impregnación y de activación que se emplean.

El porcentaje de rendimiento se refiere a la diferencia en peso obtenida del material activado después del carbonizado y del lavado, con respecto al peso inicial; para los dos materiales el porcentaje se encuentra en 21%, lo que evidencia la elevada pérdida de

peso que sufre la tela en el proceso térmico y que se asocia a las reacciones de deshidratación sobre las moléculas de celulosa. El porcentaje de contracción –que corresponde a la diferencia en tamaño, evaluado como largo por ancho– de los materiales carbonizados resultantes con respecto a las tiras de los materiales precursores antes de la carbonización, para los dos materiales preparados es cercano al 40%, que es un valor mayor en comparación con telas de carbón activado preparadas a partir de rayón viscosa, donde los porcentajes de contracción con este mismo agente activante se encuentran en un 30% (5), pero que se justifican en la manera como las fibras de algodón dan lugar a filamentos discontinuos con bajos grados de orientación, que afectan la resistencia mecánica final de las telas y que se ven reflejados en el porcentaje de contracción. Estos resultados son satisfactorios dado que se obtienen telas de carbón activado que mantienen su consistencia original, aunque disminuye la resistencia mecánica, y que de acuerdo con las áreas superficiales y los volúmenes de poro son adsorbentes adecuados para procesos en fase sólida y líquida.

En la Figura 2 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K, que permiten evaluar las características texturales de los materiales preparados.

En esta figura se observa que las dos isotermas en la región de presiones relativas bajas hasta 0,4 se comportan como isotermas de tipo I, características de sólidos microporosos, aunque en el proceso de desorción se observan bucles de histéresis, que se marcan de forma mayor en la isoterma de la tela FDPC y que evidencian la presencia de mesoporos. De ma-

Tabla 1. Características texturales de los materiales preparados.

Tela de carbón activado	Porcentaje de contracción	Porcentaje de rendimiento (Yield)	S_{BET} (m^2g^{-1})	$V_T N_2 77K$ (cm^3g^{-1})	$V_{\mu p} N_2 77K$ (cm^3g^{-1})
FIPC	41,8	20,9	709	0,45	0,42
FDPC	41,9	21,6	897	0,58	0,53

nera similar, para esta misma tela se observa un mayor volumen de nitrógeno adsorbido, de alrededor de $360\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, en comparación con la tela FIPC, de alrededor de $280\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, lo que permite confirmar que a pesar de que los dos materiales de partida provienen de fibra de algodón, cada material presenta características particulares como consecuencia del tejido de la tela y de los procesos químico y térmico, que se ven reflejados a su vez en los valores de área superficial y el volumen de microporo.

De esta forma, uno de los resultados importantes es el obtener las telas de carbón activado con la forma y consistencia de una tela, tal observación es cualitativa y se relaciona con la capacidad de doblamiento del material activado y que se obtiene dado que las fibras mantienen su orientación después del tratamiento térmico, y los materiales preparados resultan flexibles y no se fragmentan con la manipulación (11). Además, los resultados muestran que en la preparación de telas de carbón activado por impregnación con una solución diluida, 0,10 M, de H_3PO_4 y posterior tratamiento térmico a $825\text{ }^\circ\text{C}$ para una hora de tiempo de residencia, la capacidad de adsorción de las dos telas de carbón activado expresada como área su-

perficial es superior a los $500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, valores elevados teniendo en cuenta la concentración del agente deshidratante y el corto tiempo de impregnación.

Como la calorimetría de inmersión permite conocer la interacción entálpica de la tela de carbón activada con un solvente apolar, el cual es proporcional a las características texturales del sólido y corresponde a otro parámetro de caracterización a unas condiciones dadas del sistema, se determinan las entalpías de inmersión de los sólidos en CCl_4 .

En las Figuras 3A y 3B se presentan los termogramas obtenidos en la inmersión de las telas de carbón activado, obtenidas a partir de índigo y dril, respectivamente, en tetracloruro de carbono. En estos termogramas el primer pico corresponde al efecto térmico del contacto entre el sólido y el líquido, y el segundo a un pico de calibración eléctrica; los picos son definidos y el efecto de carácter exotérmico se desarrolla rápidamente.

Las entalpías de inmersión en este solvente presentan valores de $-4,66$ y $-5,05\text{ J g}^{-1}$ para las telas de carbón activado preparadas a partir de índigo y dril respectivamente, valores que tienen una relación directa y proporcional con los valores re-

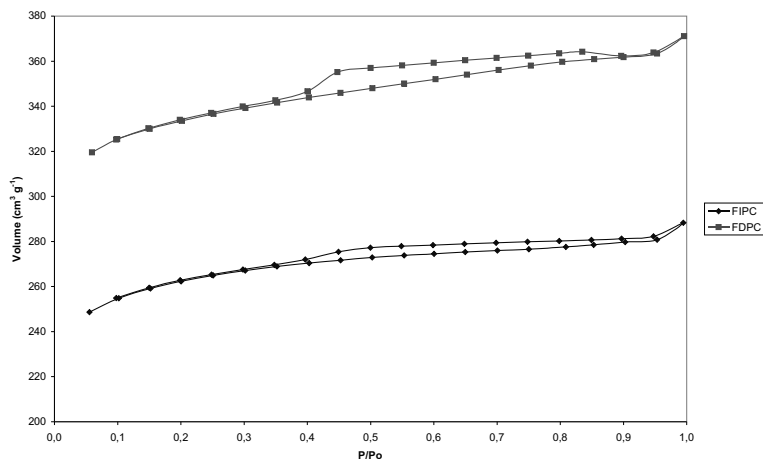


Figura 2. Isotermas de Adsorción N₂ 77K.

portados de área superficial estimada por el modelo de BET.

Las fotografías tomadas por microscopía óptica para los dos materiales, aparecen en las Figuras 4 y 5; en éstas se observa cómo se afectan macroscópicamente los materiales en el proceso térmico al que se someten, y que así mismo se relaciona con los resultados obtenidos en la caracterización textural, que son de un nivel microscópico. En la Figura 4 se muestran las telas tipo índigo: la fotografía 4A corresponde al material de partida en el que aparece la coloración azul característica del material; la fotografía 4B presenta en el mismo aumento que la anterior, 1,5 x 1,0, la tela de carbón activado que después de la activación y el tratamiento térmico cambia su coloración y mantiene la estructura del tejido; la fotografía 4C muestra la tela de carbón activado obtenida a partir de índigo, con un aumento mayor 1,5 x 3,0, en la que se puede apreciar la disposición de las fibras del tejido.

En la Figura 5 están las fotografías de microscopía óptica para los materiales de

dril; la fotografía 5A muestra el material de partida que es la tela tipo dril, que es blanca; en el mismo aumento, 1,5 x 1,0, se presenta la fotografía 5B para la tela de carbón activado que se obtiene de dicho material, y la fotografía 5C muestra el material carbonizado a un aumento mayor, en el que se puede apreciar el rompimiento de algunas fibras de la tela.

CONCLUSIONES

Se obtienen dos telas de carbón activado preparadas mediante activación química de materiales tejidos comerciales nacionales, y constituidos por algodón en un 100%. Las características texturales de estos materiales, que se reflejan en los valores de las áreas superficiales y los volúmenes de microporo que se encuentran alrededor de 800 m²g⁻¹ y 0,450 cm³g⁻¹, respectivamente, indican que las telas de carbón activado obtenidas poseen propiedades adecuadas para cumplir con el propósito de adsorbentes. Como el tiempo de impregnación y secado del material de algodón es reducido, al igual que la tempe-

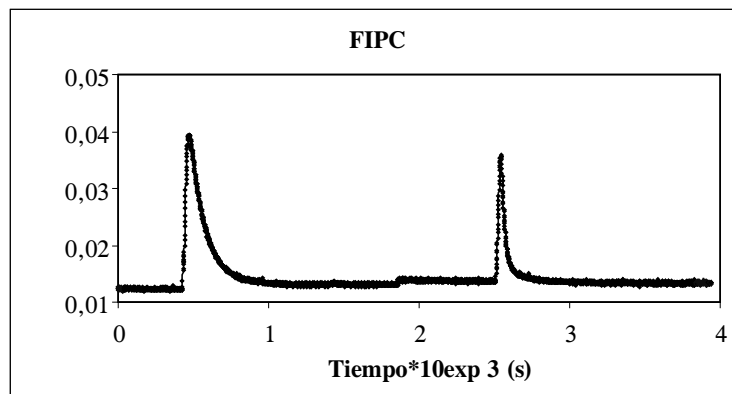


Figura 3a. Termograma de la inmersión de tela de carbón activado obtenida de material de algodón tipo índigo en CCl_4 .

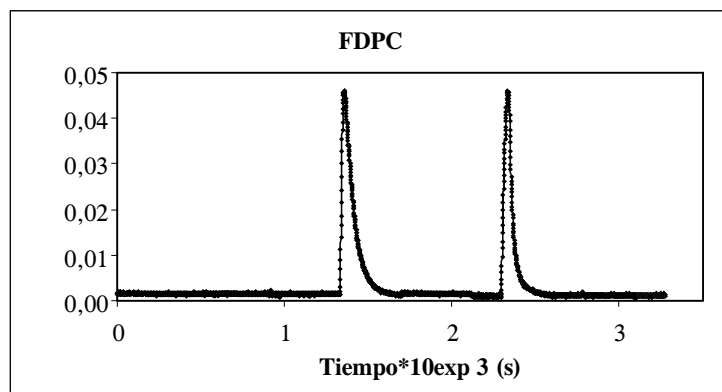


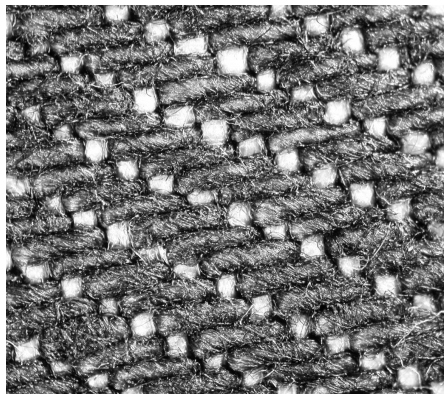
Figura 3b. Termograma de la inmersión de tela de carbón activado obtenida de material de algodón tipo drill en CCl_4 .

Figura 3. Termogramas de los materiales preparados CCl_4 .

ratura de activación, se establecen unas condiciones experimentales para la obtención de telas de carbón activado como materiales carbonosos flexibles y que conservan su forma posterior al proceso térmico de activación con CO_2 .

La técnica de microscopía óptica permite evidenciar, de manera macroscópi-

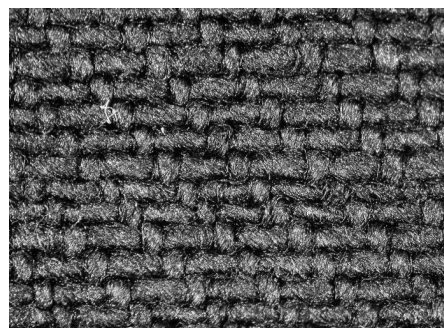
ca, la acción del gas activante sobre el tejido de las telas de partida, y que el cambio en la apariencia del material tejido se relaciona con los parámetros de caracterización que se han realizado a los materiales finales.



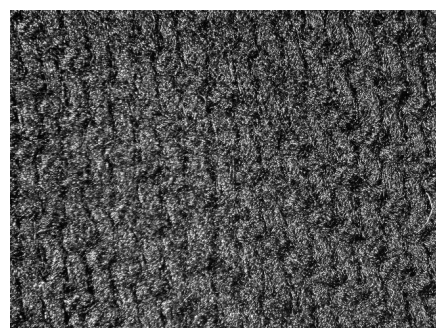
A. Material Precursor de índigo 1.5 x 1.0



A. Material Precursor de drill 1.5 x 1.0



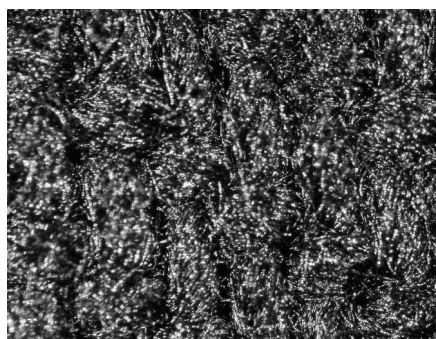
B. FIPC 1.5 x 1.0



B. FIPC 1.5 x 1.0



C. FIPC 1.5 x 3.0



C. FIPC 1.5 x 3.0

Figura 4. Fotografías por microscopía óptica de los materiales de índigo.

Figura 5. Fotografías por microscopía óptica de los materiales de drill.

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. Se agradece igualmente a la Vicerrectoría de Investigación de la Universidad Nacional de Colombia

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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**: 2480-2486.
2. Pastor, A.; Rodríguez-Reinoso, F.; Marsh, H.; Martínez, M. Preparation of Activated Carbon Cloth from Viscous Rayon. Part I. Carbonization Procedures. *Carbon.* 1999. **37**: 1275-1283.
3. Rodríguez-Reinoso, F.; Pastor, A.; Marsh, H.; Martínez, M. Preparation of activated Carbon Cloth from Viscous Rayon. Part II. Physical Activation Processes. *Carbon.* 2000. **38**: 379-395.
4. 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**: 397-406.
5. Huidobro, A.; Pastor, A.; Rodríguez-Reinoso, F. Preparation of activated Carbon Cloth from Viscous Rayon. Part IV. Chemical Activation. *Carbon.* 2001. **39**: 389-398.
6. 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**: 2050-2057.
7. You, S.; Park, Y.; Park, C. Preparation and Properties of Activated Carbon Fabric from Acrylic Fabric Waste. *Carbon.* 2000. **38**: 1453-1460.
8. Marcia-Agulló, J.; Moore, B.; Cazorla-Amoros, D.; Linares-Solano, A. Activation of Coal Tar Pitch Carbon Fibres: Physical Activation vs. Chemical Activation. *Carbon.* 2004. **42**: 1367-1370.
9. Orgiles Barcelo, A.; Martínez Sánchez, M.; Rodríguez Reinoso, F.; Valero, G. ES. Patent 2, 023,773. 1992.
10. Moreno, J.; Giraldo, L. Determination of the Immersion Enthalpy of activated carbon by Microcalorimetry of the Heat Conduction. *Instrumentation Science and Technology.* 2000. **28** (2): 171-178.
11. Gallego, C. Evaluación de las propiedades de telas de carbón activado diseñadas para la adsorción de Zn²⁺ y Cd²⁺. Tesis de Ingeniería Química, Universidad de los Andes, 2006. 34.

