

ENTALPÍA ISOSTÉRICA DE ADSORCIÓN DE METANOL EN CARBONES ACTIVADOS CON ALTO GRADO DE MICROPOROSIDAD

Andrés Sartarelli¹, Ernesto Cyrulies²

¹⁻² Instituto de Desarrollo Humano, Universidad Nacional de General Sarmiento (IDH, UNGS)
J.M. Gutiérrez 1150, (C.P.1613) Los Polvorines, provincia de Buenos Aires
Tel. 011- 4469-7500 ; e-mail: asartare@campus.ungs.edu.ar

Recibido 13/08/19, aceptado 21/10/19

RESUMEN: En el marco del desarrollo de dispositivos de refrigeración por energía solar, el presente trabajo tiene como objetivo caracterizar la capacidad de adsorción de metanol en carbón activado y para ello se calcula la entalpía isostérica. El cálculo se realiza a partir de la medida de un conjunto de isotermas, considerando el potencial químico y sin apelar a ningún modelo que describa la adsorción en volumen como por ejemplo el de Dubinin-Astakhov (DA). Se sintetizan los principales resultados del análisis de varias muestras. Con la entalpía se revelan otras características que no están claramente presentes cuando se utiliza el modelo DA para obtener parámetros de adsorción a través de las isotermas, por ejemplo, que en las muestras analizadas existen rangos de concentración de adsorbato en el adsorbente donde la interacción se intensifica para algunas de ellas, más que en otros carbones que presentan mayor capacidad global de adsorción.

Palabras clave: Refrigeración solar, Adsorción, Entalpía de Adsorción

INTRODUCCIÓN

Los carbones activados se caracterizan por su extensa área superficial, esta se desarrolla en una microestructura formada por macro, meso, micro y ultra microporos. Mediante dispersión de rayos X con bajo ángulo de incidencia se estableció que la estructura microporosa de carbones puede ser representada por un sistema polidisperso con una distribución continua del tamaño de microporo (Plavnick, 1984). Previo a esto, Huber et al. (1978) hicieron la suposición de que para sistemas porosos heterogéneos la distribución es una función continua y se describe por la función de Gauss.

La alta capacidad de adsorción está asociada tanto a la porosidad como así también a grupos funcionales y radicales libres de diferentes especies químicas que se encuentran en su estructura. Cualquier carbón activado contiene poros de diferentes tamaños. El área específica de cualquier adsorbente poroso corresponde al área interna de los poros y al área externa de las partículas que lo constituyen. En general la contribución del área externa al área específica es extremadamente pequeña y por ende se puede despreciar. Los poros se clasifican de acuerdo a su diámetro medio que notaremos con " D_p " en: macroporos ($50 \text{ nm} < D_p$), mesoporos ($2 \text{ nm} < D_p < 50 \text{ nm}$), microporos ($0,7 < D_p < 2 \text{ nm}$) y ultramicroporos ($D_p < 0,7 \text{ nm}$) Los carbones activados analizados están formados por estas cuatro clases de poros pero, generalmente, la mayor parte del área específica se encuentra en los microporos.

Adsorbentes como por ejemplo los formados por fibras de carbón activado, poseen una distribución uniforme de tamaño de poros, mientras que los carbones activados más comunes y las Zeolitas (aluminosilicatos) poseen una distribución normal. La fabricación de carbón activado consiste básicamente en la carbonización de la materia prima (a temperaturas por debajo de los 800°C y en ausencia de oxígeno) y el posterior tratamiento del producto resultante mediante determinados compuestos químicos, generalmente a temperaturas del orden de los 1000°C .

En este proceso el material carbonizado se convierte en una masa que contiene un gran número de poros distribuidos de manera aleatoria con diferentes formas y tamaños, esto resulta en un incremento considerable del área específica (Bansal et al., 1998). El carbono, principal constituyente del carbón activado, representa entre 85 y 95 % en peso, el resto corresponde a determinadas cantidades de átomos de oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, y varios grupos funcionales que dependen del proceso de activación empleado que también determina las propiedades finales del producto (Bansal et al., 2000; Marsh et al., 1997).

La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación de sustancias (adsorbatos) sobre una superficie, se clasifica en física o química dependiendo del tipo de interacción entre el adsorbato y el adsorbente. La adsorción física es un fenómeno reversible, que resulta generalmente de la existencia de fuerzas intermoleculares de atracción débil, tipo Van der Waals, entre la superficie interna del sólido poroso y las moléculas del adsorbato. Las moléculas no se adsorben sobre un sitio específico en la superficie y además se pueden mover casi libremente en la estructura porosa del adsorbente. Este proceso se caracteriza por ser exotérmico, con un calor muy similar al calor latente de condensación del fluido que se adsorbe, como líquido, en el interior del adsorbente (en nuestro caso la temperatura de trabajo está por debajo de la temperatura crítica del fluido).

Por otro lado, la adsorción química se debe a una reacción química entre los compuestos que se generan luego del proceso de activación y las moléculas del adsorbato, y se caracteriza porque generalmente ocurren con una elevada energía de activación, en el orden de 10-100 kcal/g-mol (Dash, 1975). En este caso el calor de adsorción puede alcanzar valores bastantes más altos que para el caso físico muy similares al calor generado por reacción química entre grupo funcionales específicos y las moléculas del adsorbato (sin importar demasiado la presencia del resto del adsorbente). Esta adsorción es por lo general irreversible y muy específica, en cuanto a que ocurre solamente sobre cierto tipo de sitios activos de la superficie del adsorbente, donde se ubican especies químicamente muy activas en relación al adsorbato. En los dispositivos de refrigeración solar pueden ocurrir ambos tipos de procesos dependiendo tanto de las características químicas del carbón activado utilizado, así como de las características químicas del adsorbato y también de los contaminantes presentes, tanto en el adsorbente como en el adsorbato, que pueden favorecer dichas reacciones a modo de catalizadores de las mismas.

FUNCIONAMIENTO DE UN REFRIGERADOR TERMO-SOLAR POR ADSORCIÓN

El esquema de este dispositivo puede observarse en la figura 1 y el ciclo de funcionamiento en la figura 2. Durante las primeras horas de la mañana, cuando aún la radiación solar es débil, la temperatura T_1 del colector y del carbón en su interior es prácticamente igual a la del ambiente; luego, debido al incremento de la radiación solar, esta temperatura se incrementa y el metanol adsorbido en el carbón activado es liberado en estado de vapor, esto comienza a ocurrir cuando el colector alcanza los 40-50 °C (dependiendo del tipo de carbón). Esta temperatura es inferior a la que se indica en el ciclo ideal denotada por T_2 , (el ciclo ideal está marcado en el gráfico con línea punteada). A partir de allí la concentración de adsorbato comienza a disminuir levemente y la presión del sistema se sigue incrementando hasta que alcanza la presión de saturación de vapor fijada por la temperatura del condensador (T_c), cuyo valor no es constante, pues depende de la temperatura ambiente y también de la humedad relativa, de esta forma el valor de $p_{sat(T=T_c)}$, puede variar considerablemente (y así las posiciones de los puntos 2, 2' y 3 indicadas en el ciclo están muy lejos de permanecer constantes durante esas horas del día). Una vez alcanzada esta presión, la concentración de metanol adsorbido desciende considerablemente hasta alcanzar un valor mínimo que depende de las variables termodinámicas, pero también del tipo de carbón. La máxima temperatura que alcanza el colector, que en el gráfico se señala con T_3 , es de unos 120 °C aproximadamente. El metanol, ya condensado, se deposita en el evaporador. Durante todo el proceso de condensación (que dura lo que duran las horas de sol) la presión del sistema queda fijada a $p_{sat(T=T_c)}$. En el punto señalado con 3, en este ciclo, la concentración de metanol alcanza un mínimo x_{min} (en el ciclo ideal este mínimo permanece constante hasta el punto señalado con 4). La parte descripta corresponde al tramo 1-2'-3 del gráfico en la figura 2. Aquí es conveniente tener en cuenta que parte de la condensación, de acuerdo a como se diseñe el sistema, se puede producir también en el mismo evaporador. Esto, en sistemas tan simples como los

mostrados en el esquema de la figura, depende básicamente de la dinámica del flujo de metanol en su movimiento del colector al evaporador, lo que modificaría aún más el ciclo mostrado. Por la tarde-noche, cuando el colector desciende su temperatura por debajo de los aproximadamente 70-80 °C (dependiendo del carbón), se pierde nuevamente la condición isostérica (en el ciclo ideal esta temperatura se indica con T_4), el metanol depositado en el evaporador incrementa su tasa de evaporación y desciende su temperatura llegando a un valor mínimo de aproximadamente -3 °C (T_E) dependiendo del diseño del evaporador, a partir de ese momento la presión de todo el sistema queda fijada a la presión de saturación de vapor $p_{sat}(T=T_E)$ que define T_E . Cabe señalar aquí que a diferencia de $p_{sat}(T=T_C)$, el valor de esta presión no depende prácticamente de las condiciones diarias, de esta forma durante el resto de la noche y primeras horas del día el carbón alcanza la máxima concentración de metanol en el carbón (x_{max}). Esta dinámica se ha estudiado mediante el desarrollo de un software que nos permite simular el ciclo de funcionamiento del dispositivo y así poder ensayar su desempeño para diferentes condiciones de diseño.

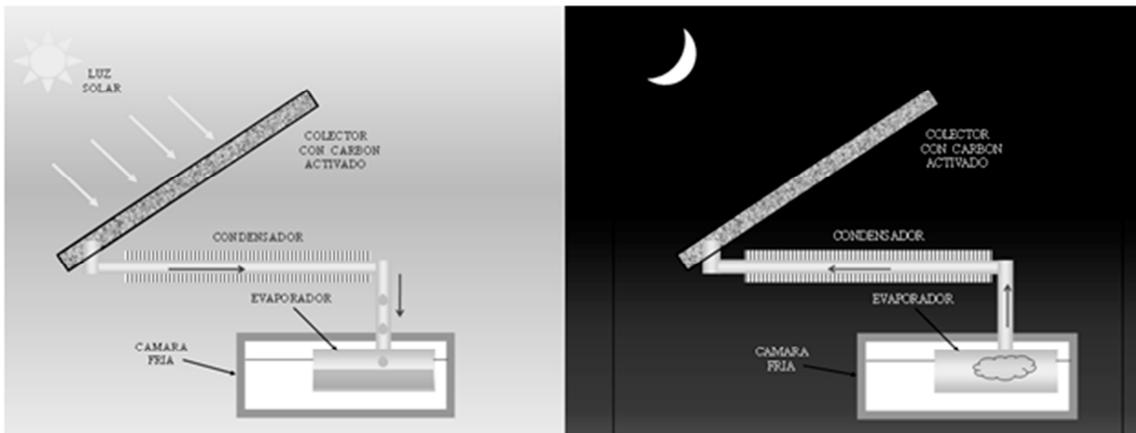


Figura 1: esquema de un refrigerador solar que funciona por el principio de adsorción de metanol en carbón activado

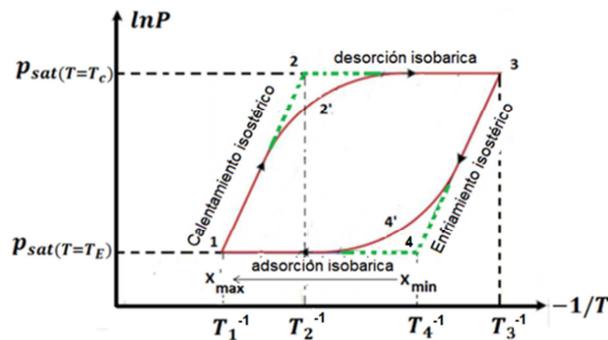


Figura 2: ciclo termodinámico del sistema (ver texto): durante el día la temperatura del colector asciende a aproximadamente 100 °C en promedio y esto hace que el metanol contenido en los tubos del colector se desorba (esto corresponde al tramo 1-2'-3) en esta etapa el metanol se licúa y se acumula en el evaporador. Durante la noche o cuando la temperatura del colector desciende, el metanol es readsorbido por el carbón activado (tramo: 3-4'-1). La curva en trazo punteado corresponde al ciclo ideal. Los valores señalados con x_{max} y x_{min} corresponden a la máxima y mínima concentración que alcanza el metanol en el carbón. Estos valores dependen, además de las variables termodinámicas, fundamentalmente del tipo de carbón activado utilizado.

Estos ciclos de adsorción/desorción transcurren durante el paso de los días permitiendo la producción y acumulación de hielo en la cámara fría. Pueden verse más detalles en trabajos previos (Vera et al., 2008; Vera et al., 2011)

LA QUÍMICA SUPERFICIAL DEL CARBÓN ACTIVADO Y LA EFICIENCIA DEL SISTEMA DE REFRIGERACIÓN

Las propiedades adsorbentes del carbón activado derivan fundamentalmente del proceso de activación (Von Kienle, 1986; Baker, 1992). La superficie interna de este adsorbente se compone de una superficie no polar (constituida por capas grafénicas) donde la adsorción se realiza mediante fuerzas de dispersión (tipo Van der Waals). Por otro lado, los bordes de los contornos que constituyen la estructura cristalina del carbón (donde se ubican los grupos funcionales y también radicales libres) pueden ser químicamente muy reactivos. Entre los diversos grupos funcionales que se destacan están los compuestos oxigenados, que determinan la densidad electrónica de las capas grafénicas. Así los grupos carboxílicos, unidos a los bordes de las capas grafénicas, disminuyen la densidad electrónica, mientras que los grupos fenólicos la incrementan. Estos grupos funcionales también generan carga eléctrica en la superficie debido a su disociación química. Esta carga depende del pH del medio y de otras características superficiales (Radovic, 2001; Moreno Castilla, 2004). La carga negativa proviene de la disociación de grupos de carácter ácido (grupos carboxílicos y fenólicos). En cambio, aún no está del todo claro cuál es el origen de la carga positiva (en carbones sin grupos nitrogenados), ya que pueden proceder de regiones ricas en electrones π o de grupos oxigenados de carácter básico como pironas y cromenos (Moreno Castilla, 2004). Los grupos superficiales oxigenados además afectan la hidrofobicidad superficial del carbón activado: un incremento de los mismos se traduce en una disminución de la hidrofobicidad. Esto da lugar a la formación de un “entrelazado” de moléculas de agua sobre la superficie del carbón, pudiendo reducirse así la adsorción de moléculas de otros adsorbatos. Por otro lado, la materia mineral contenida en este adsorbente en general perjudica el proceso de adsorción, ya que puede bloquear la porosidad de la materia carbonosa, y además por su carácter hidrófilo, reducir la retención del adsorbato. Todos estos mecanismos pueden disminuir drásticamente en forma inmediata, o a largo plazo, la eficiencia de los sistemas de refrigeración de este tipo.

ADSORCIÓN FÍSICA DE METANOL SOBRE CARBÓN ACTIVADO

La adsorción del metanol es muy intensa en el interior de los microporos. Existen muchas expresiones para modelar este proceso. Si la microporosidad está homogéneamente distribuida se utiliza generalmente la expresión de Dubinin-Raduskevick, basada en la teoría del potencial de adsorción de Polanyi (Polanyi, 1932; Bering et al., 1972). Utilizando el formalismo que Gibbs desarrolló para estudiar procesos de adsorción (modelo de la superficie divisora) se puede considerar la adsorción de un gas sobre una superficie sólida, idealmente como el intercambio de materia entre dos fases¹: en este proceso la fase gaseosa que se adsorbe pierde un grado de libertad, pasando de tres dimensiones a una fase superficial bidimensional. La consecuencia inmediata de esta transición (definida como “adsorción”) es entonces una disminución en principio de la entropía y de la energía libre de Gibbs “ ΔG ” (donde $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, siendo H la entalpía, T la temperatura absoluta y S la entropía). Una consecuencia inmediata de este formalismo es que los potenciales químicos de la “fase” adsorbida y la fase fluida son iguales cuando el proceso de adsorción alcanza el equilibrio termodinámico. Adaptando luego la teoría del potencial de adsorción de Polanyi se llega a la siguiente expresión:

$$x(P, T) = w_0 \rho_l(T) \exp \left[- \left(\frac{1}{E_c} RT \ln \frac{P_{SAT}}{P} \right)^2 \right] \quad (1)$$

En esta expresión $x(P, T)$ representa la concentración de adsorbato (la razón entre la masa de metanol adsorbido y la de carbón utilizado como adsorbente), P es la presión de equilibrio, w_0 es el máximo volumen de metanol que se adsorbe en la masa unidad de carbón. Este parámetro está directamente relacionado con el volumen total de los microporos (ya que este alcohol se adsorbe mayormente en los microporos). La densidad del metanol adsorbido es ρ_l y depende de la temperatura siendo: $\rho_l(T) = \rho_0 [1 - \alpha(T - 10)]$, donde el factor de expansión volumétrica vale $\alpha = 0,00149$ (1/°C). La energía

¹ En un sistema real existe un gradiente de concentración a través de la fase adsorbida, es justamente ésta la razón por la que no puede considerarse al fluido adsorbido como una “fase” (este gradiente se genera debido a los defectos que se encuentran en la superficie del adsorbente, que desequilibran las fuerzas de cohesión de las moléculas).

característica de adsorción E_C depende del potencial de interacción entre las moléculas del alcohol y los átomos que conforman la estructura del carbón (por ende, depende del tamaño de los poros y también de su geometría). Esta energía se puede considerar como la energía libre promedio de adsorción. La presión de equilibrio líquido-vapor del fluido es P_{SAT} y el término $RT \ln(P_{SAT}/P)$ es el potencial de Polanyi. Si el adsorbente posee una distribución heterogénea de microporos y si por otro lado la probabilidad de encontrar poros de diámetro característico “ r ” se expresa como: $P_r = f_d(r)dr$ (o sea: $\int_0^\infty f_d(r)dr = 1$) teniendo en cuenta la expresión de Dubinin-Radushkevich (DR) la concentración valdría:

$$x(P, T) \rightarrow \int_0^\infty w_0(r) \rho_l(T) \exp \left[- \left(\frac{1}{E_C} RT \ln \frac{P_{SAT}}{P} \right)^2 \right] f_d dr \quad (2)$$

Si se considera que f_d es una distribución uniforme (caso del carbón activado), entonces la expresión anterior se puede escribir como (ecuación de Dubinin-Astakhov o DA):

$$x(P, T) = w_0 \rho_l(T) \exp \left[- \left(\frac{1}{E_C} RT \ln \frac{P_{SAT}}{P} \right)^n \right] \quad (3)$$

Donde “ n ” es un parámetro que da cuenta de cuan heterogénea es la distribución. Según algunos autores este parámetro puede variar entre 1 y 4 (Clarkson et al., 1997). Mientras que otros afirman que el valor de este parámetro debería estar entre 2 y 6 (Rouquerol et al., 2014). El carbón activado con valor de parámetro n menor que 3 posee una distribución muy heterogénea y una amplia dispersión de tamaño de microporos. Más allá de todo esto ninguna de estas expresiones es adecuada para modelar la adsorción a concentraciones de adsorbato muy reducidas ya que a estas presiones, tanto DR como DA posee derivada prácticamente nula, luego no permiten reproducir la ley de Henry (en las muestras analizadas los ajustes no eran buenos a presiones relativas del orden de 0,005). El problema es que justamente en estas presiones (donde los niveles de concentración son reducidos) es donde se manifiesta con mayor relevancia la interacción entre el adsorbato y el adsorbente. Para los materiales que poseen una distribución heterogénea de tipo normal (por ejemplo, las Zeolitas), las expresiones anteriores no permiten un ajuste adecuado (Rychlicki, 1995).

Otro tipo de poros como los mesoporos no aportan demasiado al volumen adsorbido, sin embargo su presencia es fundamental: pues a pesar de que en ellos la interacción es intensa sólo a cortas distancias de su superficie interna (aunque bastante menor a la de los microporos) es muy poca la proporción de microporos que se conectan directamente con la superficie macroporosa del adsorbente; de esta manera los mesoporos son los conductos principales que conectan a los microporos con el resto de la estructura del adsorbente. Por otro lado, Dubinin postula que a la ocupación de los microporos no le antecede la formación de policapas, como ocurre en el caso de los mesoporos, sino que el proceso de la adsorción se verifica por el mecanismo del llenado volumétrico instantáneo (Dubinin, 1955; Dubinin et al., 1960).

ENTALPÍA DE ADSORCIÓN

Ciertos parámetros termodinámicos son esenciales a la hora de diseñar, modelar y/o simular el comportamiento de sistemas de refrigeración solar que emplean justamente la adsorción como mecanismo de producción de frío. La entalpia de adsorción (calor isostérico diferencial) es uno de ellos. La cuantificación de este calor permite revelar particularidades estructurales de los materiales y permite analizar la capacidad de adsorción de diversos adsorbentes. Para un sistema compuesto por una fase fluida adsorbida en equilibrio termodinámico con su vapor, los potenciales químicos (μ_a y μ_v respectivamente) han de ser iguales. Por otro lado:

$$d\mu_v = \left. \frac{\partial \mu_v}{\partial P} \right|_T dP + \left. \frac{\partial \mu_v}{\partial T} \right|_P dT \quad (4)$$

$$d\mu_a = \left. \frac{\partial \mu_a}{\partial x} \right|_{T,P} dx + \left. \frac{\partial \mu_a}{\partial T} \right|_{P,x} dT + \left. \frac{\partial \mu_a}{\partial P} \right|_{T,x} dP \quad (5)$$

Según la relación de Gibbs-Duhem: $\mu N = VdP - SdT$ (donde: S es la entropía, N es el número de partículas, y V es el volumen). Teniendo en cuenta estas expresiones resulta:

$$v_V dP - s_V dT = \left. \frac{\partial \mu_a}{\partial x} \right|_{T,p} dx - s_a dT + v_a dP \quad (6)$$

Luego en el caso isoterico ($dx = 0$), la expresion (6) se reduce a:

$$\left. \frac{dP}{dT} \right|_x = \frac{s_V - s_a}{v_V - v_a} \quad (7)$$

Donde s_V, s_a son las entropías molares medias de la fase de vapor y de la fase adsorbida (en estado líquido) y v_V, v_a son los volúmenes molares medios del vapor y del líquido adsorbido, respectivamente. Considerando que la fase de vapor se comporta prácticamente como un gas ideal y además que el volumen molar de la fase adsorbida es despreciable frente al volumen molar de la fase de vapor ($v_V \gg v_a$) se llega a que:

$$\frac{h_V - h_a}{RT^2} = \frac{\Delta h_{st}}{RT^2} = \left. \frac{d \ln \left(\frac{P}{P_{sat}} \right)}{dT} \right|_x \quad (8)$$

Ecuación de tipo Clausius-Clapeyron, dónde: R es la constante de gas ideal, $h_a = H_a/N_a$ es la entalpía molar media de las moléculas adsorbidas (N_a es el número de moléculas adsorbidas y H_a es la entalpía de adsorción). Análogamente h_V es la entalpía molar media correspondiente a la fase de vapor, Δh_{st} es el calor isostérico diferencial. Este calor representa la diferencia de energía entre el estado del sistema antes y después de la adsorción de una cantidad “pequeña” (diferencial) de partículas sobre esa superficie (en este caso dentro del volumen del microporo). La expresión (8) puede reescribirse como:

$$\Delta h_{st} = R \left. \frac{d \ln \left(\frac{p}{p_{sat}} \right)}{d \left(-\frac{1}{T} \right)} \right|_x \quad (9)$$

Esta expresión será la utilizada para calcular la entalpía de adsorción a través de la medida de las isotermas de las respectivas muestras de carbones activados. Nótese por otro lado que la expresión de DA junto con la ecuación obtenida para Δh_{st} permite relacionar a la energía característica de adsorción con la entalpía isostérica, lo cual implicaría poder calcular la entalpía a través de E_C (donde la energía característica se obtiene ajustando una sola isoterma con el modelo DA). Esto estaría limitado obviamente al rango de ajuste que permite el modelo DA para una muestra dada.

RESULTADOS OBTENIDOS

Se analizaron algunas muestras de carbones activados que constituyen pares refrigerantes (Metanol - Carbón Activado) utilizados en nuestros prototipos de refrigeradores solares. Las muestras de carbón analizadas consisten en carbón granular (pellet) con granos de tamaño del orden del milímetro, con una densidad aparente que ronda aproximadamente el valor promedio de $0,4 \text{ g/cm}^3$ y áreas BET que en promedio (según datos reportados por el fabricante) rondan los $1000\text{-}1200 \text{ m}^2/\text{g}$ (medidas mediante técnicas de adsorción de nitrógeno). Todas estas muestras tienen en común el hecho de poseer una estructura de isotermas que indican que son adsorbentes fundamentalmente microporosos; en todas se observó también ciclos de histéresis reducidos lo que indica presencia de mesoporos aunque en proporción reducida. Los fabricantes no reportan, en ninguno de los casos, parámetros característicos que hagan referencia a la adsorción específicamente de metanol en este tipo de carbones; por otro lado, en el contexto de este trabajo los datos obtenidos a partir de adsorción de nitrógeno son poco relevantes pues la molécula de nitrógeno posee características distintas a la del metanol (en cuanto a geometría, actividad química y potenciales de interacción). En este trabajo solo se midieron las isotermas de adsorción de metanol para con ellas poder calcular la entalpía isostérica en relación a la adsorción de este alcohol. En todos los casos las isotermas corresponden a temperaturas entre los 15 y los $60 \text{ }^\circ\text{C}$. El metanol utilizado posee una pureza del $98,9 \%$. En las gráficas siguientes (figura 3) se

muestran, los conjuntos de isotermas de las muestras medidas. Todas las mediciones fueron realizadas con un medidor de sorción de marca comercial: BELSORP. El dispositivo inyecta en la muestra un determinado volumen de metanol y mide los cambios en la presión hasta que la variación de la misma se ubica por debajo de los 10^{-4} Pa; bajo esa condición acepta el último valor de presión medida.

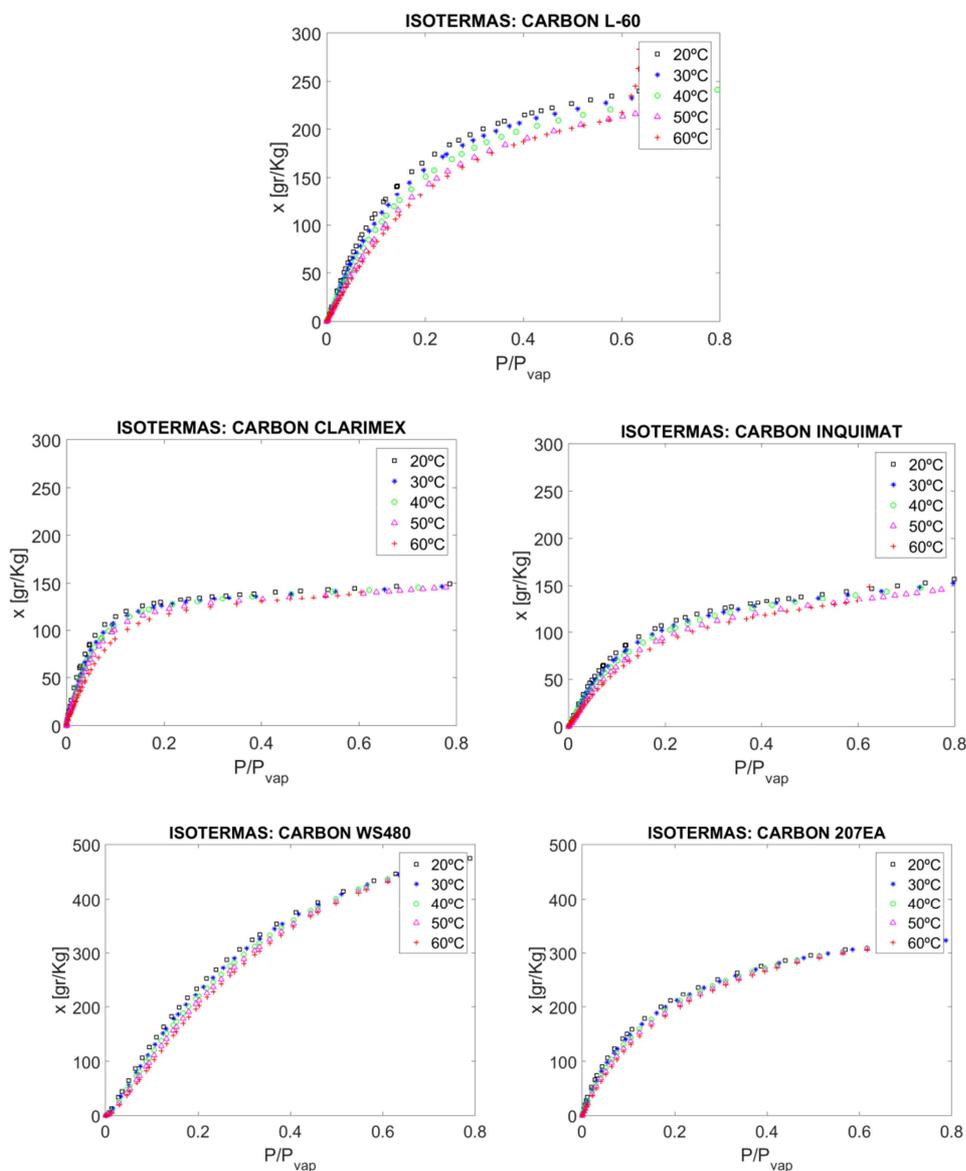


Figura 3: isotermas de adsorción, correspondientes a datos experimentales de los carbones activados analizados. Estas isotermas fueron medidas adsorbiendo metanol al 98,9 % de pureza en el carbón activado. En el eje de ordenadas se tabularon los valores de concentración de metanol en el carbón (en gramos de metanol por kilogramo de carbón). En el eje de abscisas se tabularon los valores de presión relativa $\frac{P}{P_{VAP}}$ (donde P_{VAP} es lo que antes se denominó P_{sat}).

Previas a ser medidas, las muestras se sometieron a un proceso de descontaminación que consiste en calentarlas a unos 300 °C durante 6 horas, en una atmósfera de nitrógeno seco con presión reducida (del orden de 10^{-4} Pa). El proceso de descontaminación se realiza en el mismo equipo de medición, previo a la medición del volumen adsorbido y permite eliminar el agua que pueda contener la muestra elegida, así como los gases atmosféricos u otros contaminantes naturalmente presentes en las muestras en general. Las isotermas de adsorción así medidas consisten en una serie de valores de volumen adsorbido vs presión. Los valores de volumen se traducen a valores de masa teniendo en cuenta el coeficiente de expansión volumétrica del metanol. Una vez medidas, cada una de las isotermas se

interpola con splines cúbicos, mediante software Matlab (dividiendo al intervalo de presiones de manera tal que la curva de ajuste se desvíe de los valores experimentales a lo más, en un 1 % en todo el rango de presiones relativas).

En la figura 4, a modo de ejemplo, se muestra el ajuste de dos isotermas (20°C y 60°C) correspondiente al carbón de denominación comercial: L-60. El gráfico de la derecha en la misma figura muestra el buen ajuste logrado en el rango de bajas concentraciones (bajas presiones relativas) para el mismo carbón. Luego de este primer paso se procede a utilizar el resultado de los ajustes de isotermas; la figura 5 muestra a modo de ejemplo, como se procedió en este caso considerando solo tres isotermas: se toma (para cada muestra) una dada concentración " x_0 " y los puntos de intersección entre las isotermas (sus curvas ajustadas por splines) y la recta $p' = x_0$, se ajustan mediante cuadrados mínimos, a una recta, en el plano x , $\ln p'$ (recta L en el gráfico de la derecha de la figura 5), luego, según la ecuación 9 la entalpía para esa concentración se obtiene multiplicando por R ese valor de pendiente. Para realizar los gráficos de la figura 6 se dividió al intervalo de concentraciones en unas 100 partes y se tomaron cinco isotermas, en lugar de tres isotermas como en el ejemplo, pues hemos comprobado que con sólo tres la dispersión en el valor obtenido de la entalpía puede ser grande (dependiente del valor de concentración elegido).

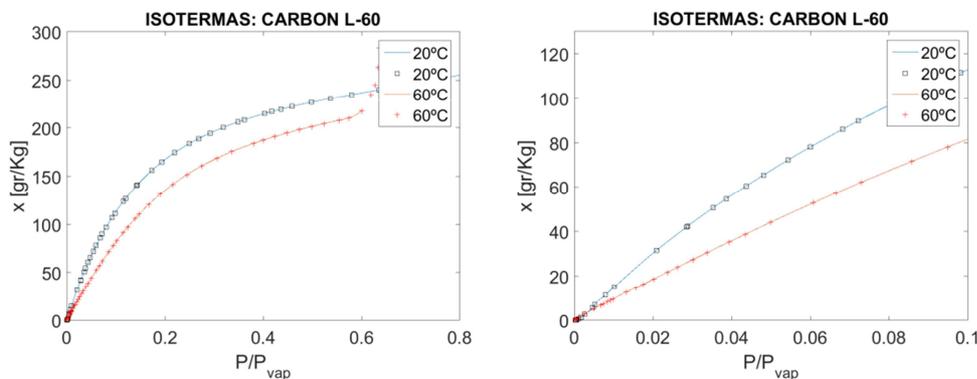


Figura 4: Ajuste de los datos experimentales (cuadrados y puntos que corresponden a 20 y 60 °C respectivamente) de las isotermas de una de las muestras (marca comercial L-60) mediante splines cúbicos. El gráfico de la derecha es un detalle del ajuste logrado en el rango de bajas concentraciones (bajas presiones relativas). La curva de línea llena corresponde la generada por splines cúbicos.

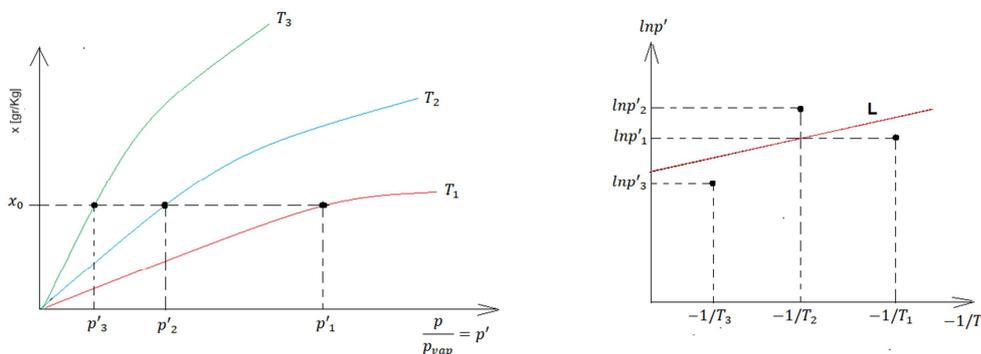


Figura 5: procedimiento con el cual se obtuvo la entalpía isostérica (ver texto)

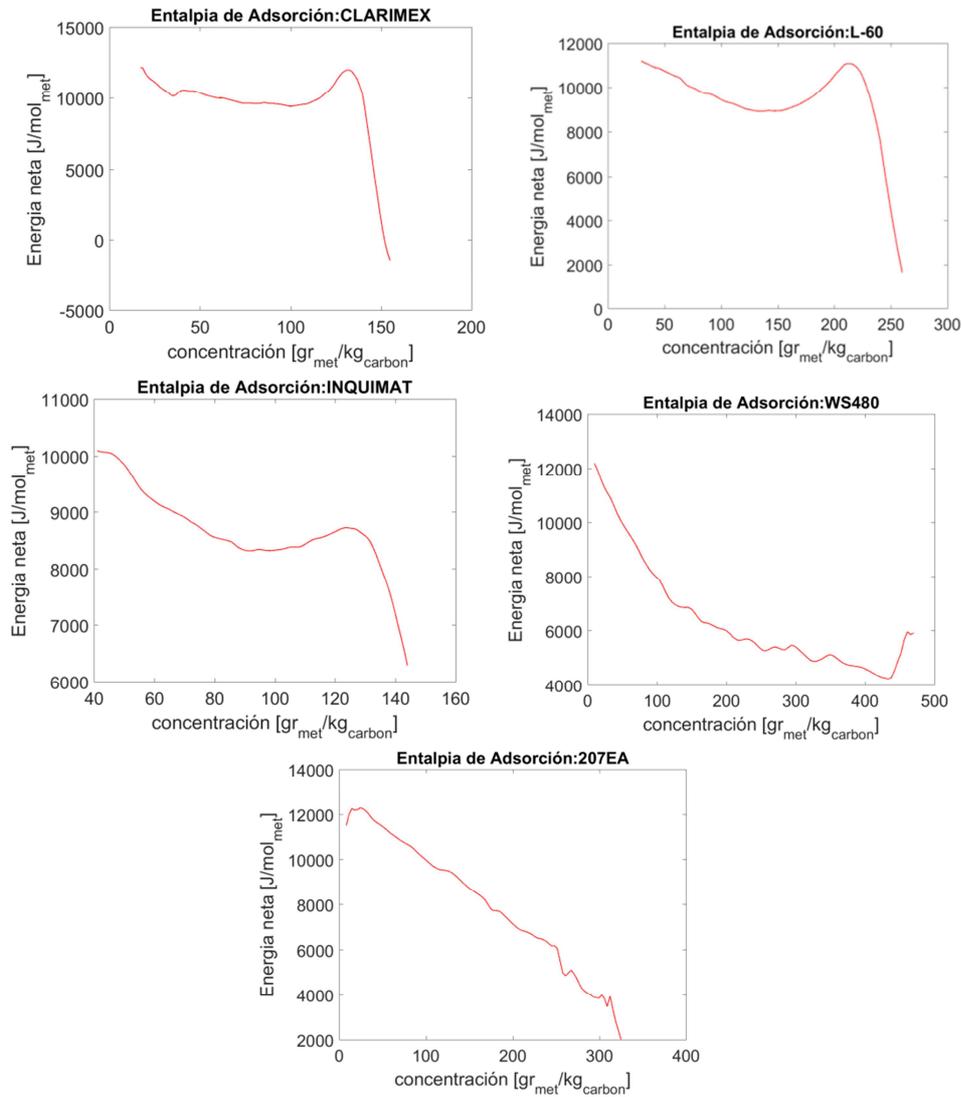


Figura 6: Entalpías diferenciales de adsorción para las muestras analizadas. Se muestra cómo cambia la entalpía por mol de metanol adsorbido en función de la concentración de metanol adsorbido.

Por otro lado, se analizaron las desviaciones que pueden aparecer en el valor de entalpía así calculado en el caso en que el vapor de metanol se considere como no ideal. La desviación de la condición de gas ideal conduce a la siguiente expresión para la entalpía:

$$\Delta h_{st} = T \left(\frac{dp}{dT} \right) \Bigg|_x (1/\rho_V) = R \frac{d \ln \left(\frac{p}{p_{sat}} \right)}{d \left(-\frac{1}{T} \right)} \Bigg|_x \frac{p}{\rho_V R T} \quad (10)$$

Donde ρ_V es la densidad del vapor. Según datos experimentales correspondientes al metanol (extraídos de: Webbook of Chemistry of National Institute of Standards and Technology) se comprueba que tales desviaciones son muy pequeñas para el rango de densidades de vapor en el que se trabaja, vale decir que los valores de entalpía prácticamente no se modifican si se considera al vapor de metanol como gas ideal. Para analizar cuánto vale la desviación de la condición de gas ideal para presiones y temperaturas en el rango de trabajo de los dispositivos de refrigeración solar, hay que tener en cuenta que cuando el metanol se adsorbe en el carbón activado la presión del sistema alcanza un valor mínimo que corresponde al de la temperatura más baja que puede alcanzar el metanol cuando está dentro del evaporador (ver esquema del refrigerador en la figura 1). Según mediciones sobre nuestro dispositivo de refrigeración la temperatura de la masa de metanol contenida en el evaporador puede

descender aproximadamente a $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ en promedio y está estratificada (la superficie libre del metanol que está más alejada del agua que rodea al evaporador puede descender aún más su temperatura, dependiendo de la geometría de la cuba que conforma al evaporador). Analizamos entonces las condiciones de adsorción isobárica en este rango de temperaturas de colector y para temperaturas del evaporador entre 0 y $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por otro lado, el metanol se adsorbe sobre un lecho de carbón activado cuya temperatura puede oscilar entre los 10 y los $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura nocturna). En el siguiente gráfico (figura 7) mostramos los resultados obtenidos.

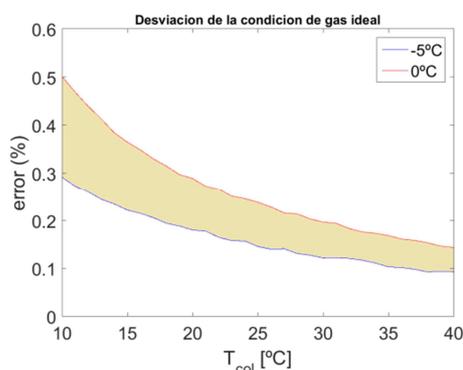


Figura 7: Desviación porcentual de la condición de gas ideal del vapor de metanol para el vapor a temperaturas que varían entre 10 y $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura del colector en la fase de adsorción). En este caso la presión del sistema queda fijada por la temperatura del evaporador (es decir es la presión de saturación de vapor que corresponde a esa temperatura que puede variar entre 0 y $5\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Como se observa, la máxima desviación (obtenida como cabe esperar para las densidades molares más altas) no supera el $0,5\%$ de la condición de gas ideal.

CONCLUSIONES

1- Creímos conveniente utilizar polinomios de interpolación por splines cúbicos en vez de cualquiera de los modelos existentes para el ajuste de las isothermas, pues ninguno de éstos permite un buen ajuste en un amplio rango de presiones relativas, especialmente a muy bajas concentraciones (y por ende presiones relativas).

2- Los ajustes de isothermas, mediante el modelo DA, de todas las muestras aquí estudiadas, dan valores para los respectivos exponentes (n) de este modelo, inferiores a 2 (Sartarelli et al., 2012). Por ejemplo, para el caso de las muestras 207EA y WS-480 el valor de los exponentes arrojó el valor $1,6$ aproximadamente (considerando un ajuste razonable para el rango de presiones relativas inferiores a $0,01$. En este caso, los exponentes para ambas muestras arrojan un valor de $1,6$ y esto ajusta las isothermas, en ese rango de presiones, con desviaciones inferiores al 7% aproximadamente). Esto indica que las muestras analizadas poseen una distribución muy heterogénea de microporos, con una amplia dispersión de tamaños.

3- En función de los resultados obtenidos se observa que el calor isostérico de adsorción posee rangos donde disminuye con la concentración de adsorbente, lo cual indica una fuerte interacción adsorbente-adsorbato. En todas las muestras esto se da para concentraciones muy bajas lo cual indica que la interacción entre adsorbato y adsorbente es mayor a la interacción entre moléculas del adsorbato. A medida que el adsorbente incrementa la concentración de adsorbato las moléculas de adsorbato ingresantes interactúan prácticamente con las del adsorbato retenido en la estructura del adsorbente, en este caso la entalpia debe ser prácticamente igual a la de vaporización del fluido (metanol en nuestro caso). El descenso de la energía se da con mayor ritmo en el WS480 que en el 207EA, lo que indicaría que la interacción entre el WS480 y el metanol es más intensa que para el 207EA en determinado rango. Recordemos que no nos referimos a una interacción carbono-metanol, sino de la interacción entre el metanol y la estructura de microporos del carbón, donde la interacción depende también fuertemente de la geometría de los poros. La interacción de una molécula de metanol en el interior de un poro de diámetro similar, puede ser prácticamente del orden de 4 veces más intensa que la que se presentaría entre la misma molécula de metanol y una superficie plana uniforme del mismo material

que compone a la pared interna del poro. Como se comentó antes, todos estos materiales poseen una amplia y heterogénea distribución de tamaño de poros. Todo parece indicar que en el caso del WS480 existen más cantidad de microporos de interacción más intensa que para el 207EA. En los restantes carbones analizados las interacciones se notan menos intensas (algo que también se refleja en la forma de sus isotermas de adsorción). En ellos se nota además la presencia de más un máximo, es decir el descenso en energía no es uniforme, lo que indica que compiten las interacciones adsorbente-adsorbato con las adsorbato-adsorbato, donde estas últimas prevalecen sobre las primeras cuando aumenta la concentración como es el caso de estas muestras en ciertos rangos intermedios de concentraciones. Esto podría responder por ejemplo a un llenado de microporos, seguramente no tan intensos como los de las muestras WS480 y 207EA, que se llenarían a bajas concentraciones hasta alcanzar el mínimo local, momento en que la concentración alcanza un valor tal, que el gradiente de concentración favorece, por un mecanismo de difusión, el llenado de ciertos poros (micros o ultra-microporos) que de alguna manera están interconectados con los anteriores poros. Estos mecanismos podrían incluso depender de la temperatura (nosotros estamos suponiendo aquí que la entropía de adsorción no depende de la temperatura, en un rango ciertamente limitado). Creemos conveniente realizar un futuro estudio complementario que arroje más detalles sobre la estructura microporosa de estos carbones.

REFERENCIAS

- Baker, F.S. (1992). Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 4ª ed. Vol. 4, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York.
- Bansal, R.C., Donnet, J.B. and Stoeckli, H.F. (1998). Active Carbon. Marcel Dekker, New York.
- Bansal, R.P. and Goyal, M. (2000) Activated Carbon Adsorption. Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, USA.
- Bering, BP, Dubinin M.M. and Serpinsky V.V. (1972). On the thermodynamics of adsorption in micropores. *J. Colloid Interface Sci.* 38:185-194.
- Clarkson, C. R.; Bustin, R.M. and Levy, J. H. (1997). Application of the Mono/Multilayer and Adsorption Potential Theories to Coal Methane Adsorption Isotherms at Elevated Temperature and Pressure. En: *Carbon*, vol. 35, no. 12, p. 1689-1705.
- Dash, J.G. (1975). Films on solid surfaces: The physics and chemistry of physical adsorption. Academic Press, New York, San Francisco – London. 378-393.
- Dubinin, M.M. (1955). *Quart. Rev. Chem. Soc.* 9, 101-112.
- Dubinin, M.M. *Zh. Fiz. Khim.* (1960). 34, 959-968. *Chem. Rev.* 60, 235-241.
- Huber, U.; Stoeckli, F. and Houriet, J. P. J. (1978). *Colloid Interf. Sci.* 67, 195-203.
- Marsh, H., Heintz, E.A. y Rodríguez Reinoso, F. (1997). Introduction to Carbon Technologies. Universidad de Alicante, España. pp.35-101.
- Montes-Morán, M.A.; Suarez, D. and Menéndez, J. A.; Fuente, E. (2004). On the nature of basic sites on carbon surface: An overview. *Carbon*, 42, 1219-1225.
- Moreno-Castilla, C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42, 83-94.
- Plavnick, G. M. *Russian Journal of Physical Chemistry.* (1984). 58, 643-647.
- Polanyi M. (1932) Section III – Theories of adsorption of gases. A general survey and some additional remarks. *Trans. Far. Soc.* 28:316-333.
- Radovic, L. R.; Moreno-Castilla, C. and Rivera-Utrilla, J. (2001). Carbon Materials as adsorbents in aqueous solutions, *Chemistry and Physics of Carbon*. Ed. L.R. Radovic Marcel Dekker Inc., Nueva York, 27, 227-405.
- Rouquerol, F. Rouquerol, J.; Sing, K.S.; Llewellyn, P. and Maurin, G. (2014). Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. 2nd Ed. Marseilles: Academic Press, p.1-626.
- Rychlicki, G.; Terzyk, A.P. and Lukaszewicz, J. P. (1995). Determination of carbon porosity from low-temperature nitrogen adsorption data. A comparison of the most frequently used methods. *Colloids Surf. A.* 96, 105.
- Sartarelli, A., Cyrules, E., Echarri, R., Vera, S. y Samson, I. (2012). Método para la determinación de parámetros de adsorción del par metanol-carbón activado utilizado en sistemas de refrigeración solar. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*. Vol. 16.

- Vera, S.; Echarri, R.; Sartarelli, A.; Cyrulies, E. y Samson, I. (2008). Construcción de una heladera solar por adsorción. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente. Vol. 12.
- Vera, S.; Sartarelli, A.; Echarri, R.; Cyrulies, E. y Samson, I. (2011). Prototipos de refrigeradores solares por adsorción. Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente. Vol. 15.
- Von Kienle, H. (1986). "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry". 5th ed., Vol. A5, VCH Publishers, Nueva York.

ISOSTERIC ENTHALPY OF ADSORPTION OF METHANOL ON ACTIVATED CARBONS WITH HIGH DEGREE OF MICROPOROSITY

ABSTRACT: Within the framework of the development of solar refrigerators, the present work aims to characterize the absorption capacity of methanol in activated carbon, for this the isosteric enthalpy is calculated. The calculation is made from the measurement of a set of isotherms, considering the chemical potential and without resorting to any model that describes adsorption in volume such as that of Dubinin-Astakhov (DA). The main results of the analysis of several samples are summarized. The enthalpy reveals other characteristics that are not clearly present when the DA model is used to obtain adsorption parameters through the isotherms, for example, that in the analyzed samples there are ranges of adsorbate concentration in the adsorbent where the interaction is intensified for some of them, more than in other carbons that have greater overall adsorption capacity.

Keywords: Solar refrigerator, Adsorption, Enthalpy of adsorption