



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Caracterización textural y química de materiales de carbón

Alumno: Natalia Ruiz López

Junio, 2014



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

Caracterización textural y química de materiales de carbón

Alumno: Natalia Ruiz López

Una firma manuscrita en tinta negra que dice "Natalia", rodeada por una línea horizontal superior y una inferior.

Junio, 2014

ÍNDICE:

1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. ESTRUCTURA DE LOS CARBONES ACTIVADOS.....	2
1.2. CARACTERIZACIÓN	5
1.2.1. <i>Caracterización textural</i>	5
1.2.2. <i>Caracterización química</i>	11
2. EXPERIMENTAL.....	15
2.1. TRATAMIENTO DE LOS CARBONES ACTIVADOS	15
2.1.1. <i>Tratamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$</i>	16
2.1.2. <i>Tratamiento con H_2O_2</i>	16
2.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS CARBONES ACTIVADOS	16
2.2.1. <i>Adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$</i>	17
2.2.2. <i>Análisis elemental</i>	20
2.2.3. <i>Determinación del contenido en cenizas</i>	21
2.2.4. <i>Caracterización de los grupos ácidos y básicos superficiales</i>	22
2.2.5. <i>Valoraciones potenciométricas. Determinación del pH del punto cero de carga (pH_{PCC})</i>	22
2.2.6. <i>Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)</i>	24
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
4. CONCLUSIONES.....	35
5. BIBLIOGRAFÍA.....	36

ABSTRACT

The effect of chemical modification on the surface of two granular activated carbons, AQ and LQ, by oxidation with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ and H_2O_2 were studied.

The samples were characterized by several techniques; the surface chemistry was evaluated by measurements of the total acidity and basicity, pH at the point of zero charge (pH_{PZC}), IR spectroscopy, elemental analysis and determination of ash content, showing the effect of the oxidizing agent. It was found that total acid groups increase in a range from 0,407 mmol/g to 2,873 mmol/g and total basics groups decrease in a range from 0,594 mmol/g to 0,049 mmol/g. The pH_{PZC} decreases with the oxidation treatment and have values between 8,4 and 3,8.

Textural parameters such as BET surface area and pore volumes were assessed by gas adsorption of N_2 at -196°C and CO_2 at 0°C . The BET surface area values of the solids are between 691 and $1026\text{ m}^2/\text{g}$. It was found that the S_{BET} , W_0 and E_0 decrease because of block of the entrance of the pores with surface groups and the destruction of micropore walls during the oxidation process. All results indicate that the properties of carbons depend largely on the chemistry of the solid surface. In addition to its porosity, there are other factors that influence the behavior of a carbon adsorption process and their electrochemical properties, catalytic, acid-base, redox, hydrophilic and hydrophobic, etc. In fact, carbons with the same surface area but prepared by different methods may show very different adsorptive properties, being therefore essential its surface chemical characterization. The presence of surface groups, especially oxygen, is one of the factors that most influence the properties of a carbon, and the study of these parameters allows us to design and modify its properties, adapting them to later use.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de los materiales carbonosos en procesos industriales ha ido progresivamente en aumento en los últimos años debido a las diferentes características que presentan según su origen, de las que deriva la gran versatilidad de estos materiales en lo que respecta a su utilización. Se pueden encontrar así materiales carbonosos en aplicaciones que incluyen, desde procesos que requieren materiales de alta tecnología, hasta otros menos sofisticados en que actúan como adsorbentes y descontaminantes, pasando por aplicaciones en la industria electroquímica, como catalizadores, y soportes de catalizadores.

De entre todos los materiales carbonosos, son los carbones activados unos de los que más aplicaciones han encontrado y, por tanto, de los más usados en la actualidad [1]. El término “carbón activado” se aplica a un grupo de carbones porosos preparados mediante reacción de un material carbonizado con gases oxidantes o mediante la carbonización de materiales lignocelulósicos impregnados con agentes químicos deshidratantes. Todos estos carbones, que estructuralmente son sólidos muy desordenados constituidos fundamentalmente por carbono, presentan un elevado grado de porosidad y una elevada área superficial interna que se aplican, fundamentalmente, en procesos de adsorción y catálisis. La principal aplicación es la eliminación de impurezas de gases y líquidos mediante un proceso de adsorción. Debido a la naturaleza bastante inerte de la superficie del carbón, la afinidad hacia moléculas de bajo peso molecular como nitrógeno u oxígeno a temperatura ambiente o moléculas polares como agua es muy baja. Sin embargo, la afinidad hacia moléculas apolares y de cierto volumen y peso molecular (por ejemplo, hidrocarburos) será elevada. Esta diferencia hace que el carbón activado sea el adsorbente preferido para realizar una separación-purificación en presencia de humedad o disolución acuosa.

El carbón activado es considerado el adsorbente universal, y el número de aplicaciones a las que puede ser destinado ha ido creciendo de forma continua a medida que se ha progresado en el control de sus propiedades. Tradicionalmente, se ha considerado que la porosidad y el área superficial eran los parámetros que definían la calidad, pero actualmente se sabe que la

química superficial del carbón activado tiene un papel muy importante en su capacidad de adsorción [2-6]. De hecho, la porosidad es una condición necesaria para la adsorción, pero no es suficiente, siendo necesario en muchos casos modificar su superficie apropiadamente para poder interaccionar de forma específica con el compuesto que se ha de adsorber. Además, la aplicación de los carbones activados a nuevos procesos tecnológicos requiere materiales mucho más sofisticados que los clásicos carbones en polvo o granulares y esto ha llevado a desarrollo de nuevas formas físicas como telas, fibras, fieltros, monolitos, etc. De esta forma ha surgido también la necesidad de preparar carbones que tengan la habilidad de separar moléculas en función del tamaño o forma molecular, lo llamados tamices moleculares del carbón, que tienen una importante función en procesos de purificación y catálisis [7].

1.1. Estructura de los carbones activados

La estructura del carbón activado, que está basada en capas de grafeno totalmente desordenadas, se corresponde con la de un material no grafitizable, es decir, un material que no ha pasado por un estado fluido durante el proceso de carbonización [7].

El carbón activado presenta una estructura tridimensional de átomos de carbono ordenados en láminas planas de anillos hexagonales pero, a diferencia del grafito, no existe ningún orden cristalográfico en la tercera dimensión, pudiendo darse el entrecruzamiento de las láminas [8]. Ese entrecruzamiento causa una estructura rígida, con muy poca movilidad, lo que evita el ordenamiento dando lugar a una estructura porosa [9]. La estructura está constituida por un conjunto irregular de capas de carbono con diferentes heteroátomos siendo los espacios entre ellas lo que constituye su porosidad.

Su estructura puede representarse como la de la Figura 1[8]:

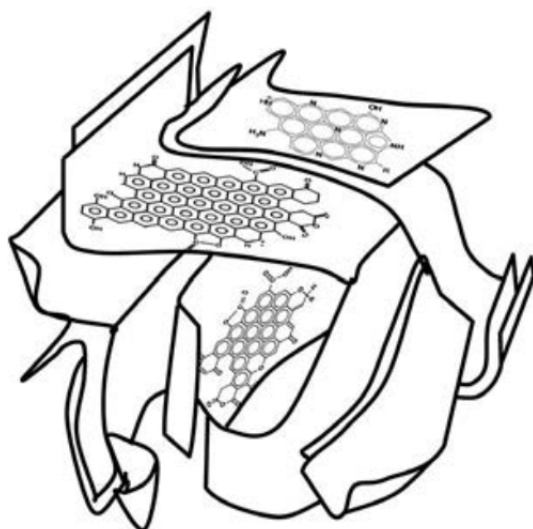


Figura 1.- Representación esquemática de un carbón.

Atendiendo a su accesibilidad a un fluido externo, podemos clasificar los poros como [8]:

1) cerrados: totalmente aislados de sus vecinos, influyen en propiedades macroscópicas como la densidad, resistencia mecánica y conductividad térmica, pero son inactivos en procesos tales como adsorción de gases.

2) abiertos: poseen canales continuos de comunicación con la superficie externa del material.

Las geometrías más frecuentes de los poros son:

- Poros cilíndricos (por ejemplo, en alúmina y óxido de magnesio).
- Poros en forma de rendija o hendidura (en carbón activado y arcillas).
- Espacios o huecos entre esferas de sólidos conectadas (en sílice y otros sólidos obtenidos a partir de geles).
- Poros en forma de bote de tinta (el cuerpo del poro es mayor que su boca).
- Poros en forma de embudo (contrario al anterior).

La anchura de poro representa la distancia entre las paredes de un poro en forma de rendija, o bien el diámetro de un poro cilíndrico.

Dubinin [10] propuso una clasificación de los poros que ha sido adoptada por la IUPAC [11], atendiendo a sus dimensiones como vemos en la Figura 2.

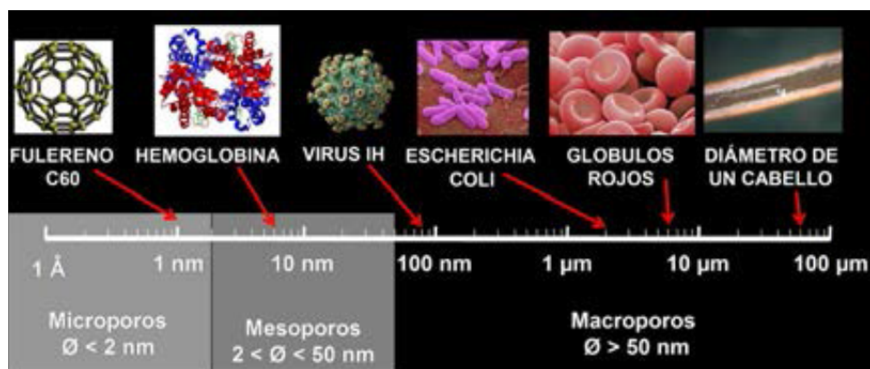


Figura 2.- Clasificación de la porosidad de acuerdo con recomendaciones de la IUPAC.

Los poros se dividen en 3 grupos principales: microporos (poros con una anchura menor de 2 nm), se llenan a bajas presiones relativas en un proceso de adsorción física de gases. Sus dimensiones son del orden de la molécula a adsorberse, lo que descarta la posibilidad de una condensación capilar, mesoporos (poros cuya anchura está en el intervalo 2 y 50 nm), sus dimensiones corresponden a varios diámetros moleculares, se llenan a presiones relativas por encima de 0,3 siendo posible la formación de menisco y de condensación capilar y macroporos (poros cuya anchura es mayor de 50 nm) no se llenan, por razones cinéticas, mediante condensación capilar [10]. En la Figura 3 se muestra la distribución de los distintos poros.

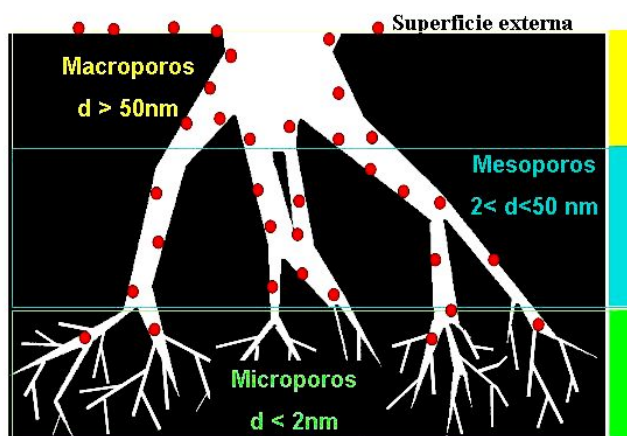


Figura 3.- Distribución de los distintos tipos de poros desde la superficie externa del carbón.

Una clasificación más precisa de los microporos sería: microporos estrechos o ultramicroporos (hasta 0,7 nm) llenados a presiones relativa inferiores a 0,01 y microporos anchos o supermicroporos (entre 0,7 y 2,0 nm) los cuales se llenan a presiones relativas inferiores a 0,3 [12].

Hay que tener en cuenta que aunque la mayor parte de la adsorción tiene lugar en los microporos (responsables de más del 90% de la superficie específica como consecuencia del potencial de adsorción creado por la proximidad de las paredes del poro), los mesoporos y los macroporos son importantes en los carbones activados porque son los que facilitan el acceso de las especies que se van a adsorber al interior de la partícula y a los microporos. La estructura porosa de un carbón activado es una función de diversos factores, tales como, precursor utilizado en la preparación, método de activación y grado de activación alcanzado. Por ello, el área superficial y la porosidad varían ampliamente de un carbón activado a otro, y el uso en una aplicación dada viene condicionado por la distribución del tamaño de poros.

Así mientras que un carbón esencialmente mesoporoso es adecuado para la adsorción de moléculas en disolución acuosa, un carbón con una microporosidad desarrollada es adecuado para la adsorción de gases y vapores. Sin embargo, las propiedades adsorbentes de un carbón activado no solo están definidas por su estructura porosa, sino también por su naturaleza química [8]. Por ello, la presencia de oxígeno, hidrógeno y nitrógeno en forma de grupos funcionales en la superficie del carbón ejerce un gran efecto en las propiedades adsorbentes, especialmente en moléculas polares [13].

1.2. Caracterización

La caracterización de un carbón activado es de enorme importancia tanto para el productor como para el usuario, y debe cubrir las propiedades adsorbentes, químicas, físicas, mecánicas, etc. Por ello se han desarrollado un gran número de métodos de caracterización para determinar estas propiedades.

1.2.1. Caracterización textural

La IUPAC define textura como la geometría detallada del espacio hueco en el interior de las partículas [14]. La caracterización textural comprende la determinación de la superficie específica (definida como el área superficial por unidad de masa de sólido), volumen específico de poros (que se corresponde

con el volumen de la totalidad de los poros por unidad de masa del sólido), tamaño o anchura de poro (suponiendo una geometría definida) y distribución de tamaños de poro (que indica el volumen de poros presentes en una muestra, entre unos determinados tamaños de poro).

Las técnicas de caracterización textural de un sólido dependen del tipo de porosidad del material, en cuanto al tamaño, forma y distribución de tamaños de poro. Así para la evaluación de la estructura porosa de un sólido se pueden enumerar distintas técnicas experimentales, tales como, densidades real y aparente, adsorción de gases, porosimetría de mercurio, dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), etc.

En nuestro caso se realizará la caracterización textural de los carbones mediante adsorción física de gases.

La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades. La IUPAC define la adsorción como el enriquecimiento, en uno o más componentes, de la región entre dos fases, conocida como interfase o superficie interfacial [11]. Esto es, mediante el proceso de adsorción se acumula material en la superficie de un sólido. El sólido sobre el que se produce la adsorción se denomina adsorbente o también sustrato y la sustancia que se trata de eliminar de la corriente se denomina adsorbato. La adsorción es muy diferente de la absorción, que es un fenómeno de volumen.

La adsorción se puede clasificar en adsorción física (o fisisorción) y adsorción química (o quimisorción), en función del tipo de interacciones que intervienen en el proceso, si bien la línea de división entre ambas no está siempre muy clara.

Adsorción física o fisisorción: las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción). Es una interacción débil y un proceso exotérmico (las fuerzas de Van der Waals son atractivas) en el que los calores liberados, $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ (aprox. 5-40 kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida. La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada. La fisisorción es un proceso no específico

ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente. En general, los gases muy polarizables son adsorbidos más fácilmente. La fisisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente (M) y adsorbato (A), mientras que la $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ para las capas siguientes depende de las interacciones A-A y por tanto es similar a la entalpía de condensación. Por lo tanto, el proceso es reversible y se puede recuperar la sustancia, generalmente aumentando la temperatura. En este tipo de procesos la temperatura es un factor clave. Un aumento de esta conduce por lo general a una desorción. Esta adsorción física es función de la temperatura, presión e interacciones adsorbente-adsorbato y adsorbato-adsorbato [15].

Adsorción química o quimisorción: fue propuesta por Langmuir en 1916. En este caso las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Se trata de una interacción más fuerte que la fisisorción y las entalpías de quimisorción son, por tanto, mucho mayores que las de fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos, $\Delta H^\circ_{\text{ads}} = -(40-800)$ kJ/mol. Si en la quimisorción se produce rotura y formación de enlaces podrían esperarse valores de $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ tanto positivos como negativos (al igual que en las reacciones químicas ordinarias). Sin embargo, la quimisorción es exotérmica normalmente. La razón es que un proceso espontáneo requiere $\Delta G < 0$ y dado que la libertad de traslación del adsorbato se reduce, ΔS es menor que cero y necesariamente ΔH debe ser menor que cero. Puede haber excepciones si el adsorbato se disocia y/o tiene una movilidad elevada sobre la superficie del adsorbente. La quimisorción es específica y dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque solo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera. En general, la quimisorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que en fase gaseosa.

El fenómeno de la adsorción surge como resultado de la presencia de fuerzas moleculares en la superficie de los sólidos. Así, cuando un sólido se pone en

contacto con un gas, se produce una interacción con la superficie del mismo que tiende a compensar estas fuerzas residuales mediante la atracción y retención sobre su superficie de las moléculas del gas. Como resultado se observa una mayor concentración del gas en la superficie del sólido que en el seno de la fase gaseosa. Las fuerzas intermoleculares implicadas en el proceso de adsorción son de la misma naturaleza que las fuerzas existentes en el seno de un líquido o de un sólido. En el interior de una fase, las fuerzas que mantienen unidas las diferentes partes de la misma se encuentran compensadas en todas direcciones, excepto en la superficie, donde aparece una fuerza atractiva neta, normal a la superficie. Esta fuerza es responsable del acercamiento de las moléculas del adsorbible, produciéndose el fenómeno de la adsorción. La energía de adsorción determina el tiempo que permanecen en la superficie del adsorbente las distintas especies.

Es evidente que la cantidad adsorbida de un gas por un sólido depende de la temperatura y de la presión, así como de la naturaleza del gas y del sólido. Por tanto, para un sistema dado, a una temperatura constante, la variación de la cantidad adsorbida con la presión constituye una isoterma de adsorción. Lo que se mide experimentalmente es el volumen del gas adsorbido por una cantidad de adsorbente, o la variación del peso que experimenta el adsorbente cuando ha estado en contacto con el adsorbato [8]. El adsortivo con más frecuencia utilizado es el N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, si bien han sido utilizados distintos adsortivos para caracterizar la textura porosa como son CO_2 , He, H_2O y moléculas mayores como benceno, tolueno y nonano [16, 17, 18]. La principal desventaja del uso de N_2 como adsortivo radica en la existencia de problemas difusionales cuando la porosidad del adsorbente es estrecha, lo cual es de especial importancia en el caso de sólidos microporosos. El uso de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ o $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ es una alternativa cuando se trata de caracterizar la microporosidad estrecha.

La adsorción física de gases es una de las técnicas más adecuadas para la caracterización de la estructura porosa del carbón activado.

La determinación de una isoterma de adsorción permite calcular el área superficial y los parámetros de la porosidad del carbón. Las isotermas de adsorción no presentan siempre la misma forma, ya que existen apreciables diferencias en los calores de adsorción de distintos adsorbentes para un

adsorbato dado, lo que significa que la forma de la isoterma es altamente dependiente de la naturaleza del adsorbente y del adsorbato.

Se han propuesto muchas clasificaciones de las isothermas de adsorción, pero la que es aceptada en la actualidad como más adecuada es la propuesta por Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E y Teller, E. [19], que distingue 5 tipos de isothermas, si bien posteriormente se incluyo las del tipo VI. Esta clasificación se representa en la Figura 4 [19].

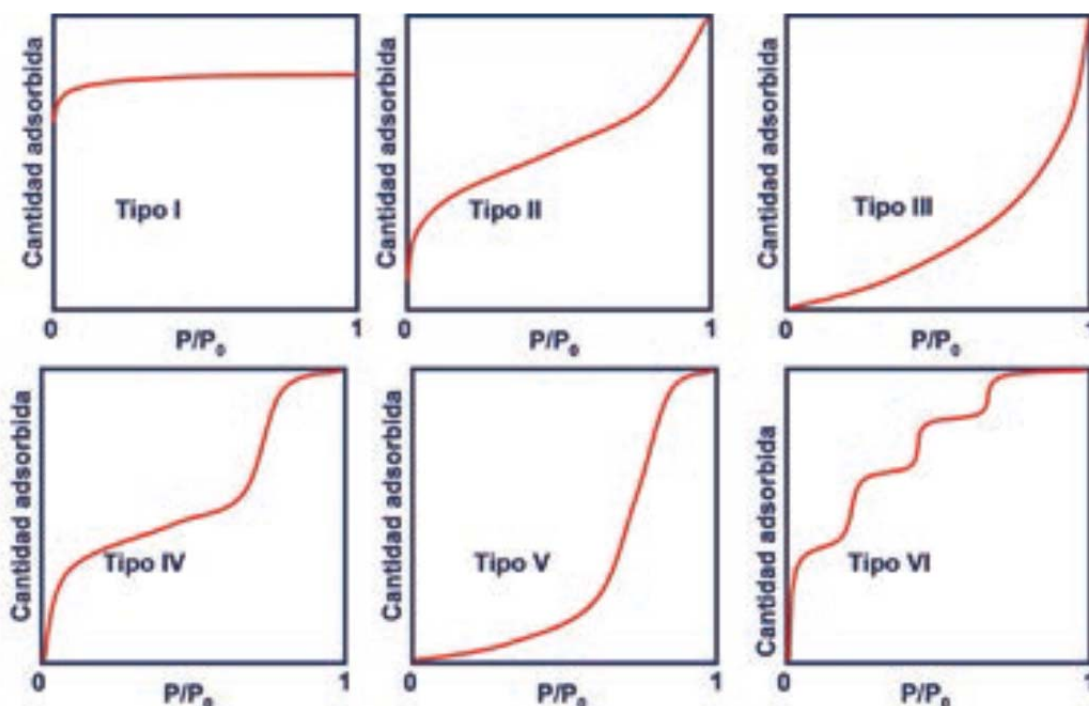


Figura 4.- Clasificación de Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. (1940) para las isothermas de adsorción de gases y vapores sobre sólidos.

La isoterma tipo I o tipo Langmuir, es característica de procesos en los que se produce el llenado de los microporos, la adsorción se produce a presiones relativas bajas. Corresponde a una adsorción en monocapa. Es el caso típico de los carbones activos.

La isoterma tipo II corresponde a procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos. Representa el caso de adsorción en monomulticapa, cuyo estudio queda perfectamente definido mediante el modelo BET [20]. Es

característico el llamado punto B, que indica el momento en el que se completa la monocapa. Es indicativo de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpia de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más. Un ejemplo típico de este grupo lo constituyen los grafitos no porosos y muchos negros de carbón.

El tipo III se relaciona con de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, por lo que no se forma el codo de las isothermas tipo II ni se puede definir el punto B. El estudio de estos procesos es bastante difícil, debido a que no existe prácticamente una interacción superficial solido-gas.

Corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto). Ejemplos típicos son muchos óxidos metálicos y adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.

La isoterma tipo IV se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en mesoporos. Las sílices y alúminas son ejemplos representativos.

La tipo V es poco común y la de más difícil interpretación. La afinidad del adsorbente (poroso en este caso, en contraste con el tipo III) por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros; además, nunca se obtienen superficies específicas, ni de distribuciones de tamaños de poros que sean fiables. Es típica de la adsorción de vapor de agua sobre carbones a temperaturas cercanas a la ambiente [21].

Finalmente, las isothermas tipo VI son características de la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes.

Para el análisis de las isothermas de adsorción es necesario el uso de modelos matemáticos, que sean capaces de suministrar información acerca del volumen y distribución de volumen de poros. En nuestro caso usaremos las ecuaciones de Brunauer-Emmett-Teller (BET) y Dubinin- Radushkevich.

1.2.2. Caracterización química

Además de su porosidad, hay otros factores que condicionan el comportamiento de un carbón en un proceso de adsorción así como sus propiedades electroquímicas, catalíticas, ácido-base, redox, hidrofílicas e hidrofóbicas, etc. Puesto que el carbón está compuesto esencialmente de carbono, adsorberá selectivamente compuestos apolares, pero la presencia de defectos en la estructura, de materia inorgánica de las cenizas y, especialmente, de los grupos superficiales tiene un efecto directo en las propiedades adsorbentes, especialmente con moléculas polares o polarizables. Por ello, carbones con la misma área superficial pero preparada mediante métodos diferentes pueden mostrar características adsorbentes totalmente diferentes, siendo por tanto esencial su caracterización química superficial.

La naturaleza y cantidad de los componentes inorgánicos de las cenizas varían ampliamente en función del tipo de precursor utilizado en la fabricación y ejercen cierto efecto en la adsorción porque puede producir interacciones específicas con la molécula que se ha de adsorber. El contenido en cenizas y su composición puede oscilar desde menos del 1% para carbones activados preparados a partir de precursores relativamente puros a más del 10% cuando se preparan a partir de un carbón mineral. Así, el contenido en cenizas de un carbón activado preparado a partir de un material lignocelulósico (madera, cáscara y huesos de fruta etc.) suele oscilar entre 1 y 3%. En este caso los principales componentes de las cenizas suelen ser óxidos de silicio, magnesio, calcio, hierro, aluminio, sodio, etc. Cuando el precursor es un lignito u otro carbón mineral, los principales componentes de las cenizas son silicatos y aluminosilicatos, con menores cantidades de calcio, potasio, magnesio, sodio y trazas de cinc, plomo, estaño, etc.

Sin embargo, la presencia de grupos superficiales (especialmente oxígeno, hidrógeno y nitrógeno) tiene efecto muy superior al del contenido en cenizas. El origen de los heteroátomos enlazados a la estructura del carbón está en el propio precursor, el método de activación utilizado o en el pos tratamiento. En el caso del oxígeno, que es el tipo de grupo más importante y habitual, se forma fundamentalmente (aunque puede en parte estar en el propio precursor) cuando el carbón se expone al aire después de su fabricación, por un proceso quimisorción, o se introduce de forma artificial, por tratamiento del carbón con

un agente oxidante. Hay una gran variedad de grupos superficiales de oxígeno como se observa en la Figura 5 [9], los cuales confieren al carbón un carácter anfótero pudiendo ser ácido o base en disolución acuosa. A los grupos tipo carboxilo, lactona y fenol se les asocia el carácter ácido y a grupos tipo pirona, cromeno y éter se les asocia el carácter básico [7].

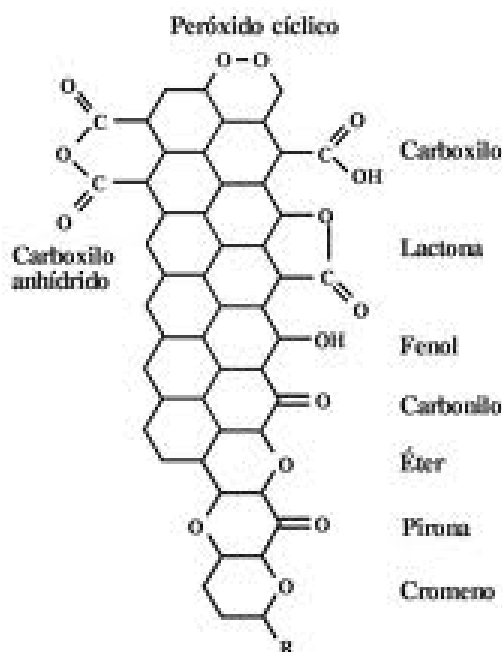


Figura 5.- Tipos de grupos superficiales de oxígeno en un carbón activado.

Hay muchas técnicas experimentales para caracterizar estos grupos. Así, dos técnicas espectroscópicas importantes que dan información tanto desde un punto de vista cualitativo como cuantitativo son la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y la espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS). La estabilidad térmica de los complejos superficiales de oxígeno, así como cierta información sobre la naturaleza de los mismos se puede obtener mediante desorción térmica programada (DTP) y otras técnicas relacionadas. Las características ácido-básicas de los complejos superficiales de oxígeno se pueden conocer mediante valoraciones ácido-básicas, potenciométricas y técnicas microcalorimétricas. Por último, la carga superficial, el punto isoeléctrico y el punto de carga cero se pueden obtener mediante medidas electrocinéticas y de valoraciones másicas. Ambos son complementarios en el

caso de carbones porosos. El primer método mide, fundamentalmente, la carga de la superficie más externa de las partículas, mientras que el segundo mide la carga superficial total. El pH en el cual la carga superficial es nula se denomina punto isoeléctrico, pH_{PIE} , mientras que la carga superficial total es nula en el punto de carga cero, pH_{PCC} . El conocimiento de estos dos parámetros da una idea de la distribución de la carga superficial de los carbones activados.

Cuando un sólido se sumerge en una disolución acuosa, si este es insoluble en agua, desarrolla generalmente sobre su superficie una capa eléctrica. En el caso de los materiales carbonosos, la carga eléctrica proviene de la disociación de los complejos superficiales de oxígeno tales como los grupos carboxílicos y fenólicos, o bien de la adsorción de iones presentes en la disolución. En respuesta a los cambios de pH, la superficie desarrolla cargas eléctricas de signo opuesto cuya prevalencia dependerá de la química de la disolución. Así, como se ha dicho la carga (-) proviene de la disociación de grupos $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$ y la carga (+) puede provenir de grupos funcionales tipo pirona o cromeno, o de grupos amino en carbones ricos en N, y de las capas grafénicas que actúan como bases de Lewis dando lugar a complejos donantes aceptores de electrones con moléculas de H_2O [2, 22, 23]. La evolución de los grupos superficiales del carbón en función del pH de la disolución se representa en la Figura 6 [8].

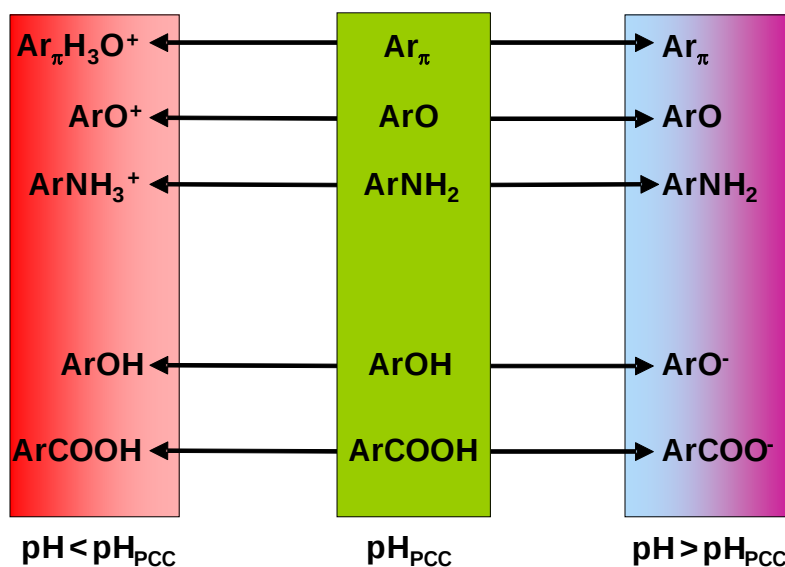


Figura 6.- Evolución de los grupos superficiales del carbón en función del pH de la disolución.

El punto de pH en el que la carga superficial es nula se denomina punto isoelectrico pH_{PIE} . Los carbones de alta temperatura tienen un $pH_{PIE} > 7$, mientras que los carbones de baja temperatura tienen un $pH_{PIE} < 7$. Aunque la técnica electroforética da la carga en el plano de deslizamiento, sin embargo, se suele tomar como una medida de la carga sobre la superficie externa de las partículas. Por tanto el pH_{PIE} sería el pH en el cual la superficie más externa de las partículas de carbón se encuentra con carga cero. Un método alternativo y en muchas ocasiones complementario (sobre todo en el caso de materiales carbonosos porosos con alta área superficial) al método electroforético es el método de valoraciones potenciométricas. Este método permite conocer el punto cero de carga pH_{PCC} . Se puede definir el pH_{PCC} como el pH al cual la carga de la superficie total (externa + interna) de las partículas de carbón es nula. Por tanto el conocimiento de los valores de pH_{PIE} y pH_{PCC} nos da una idea de la distribución de las cargas superficiales entre la superficie más externa y la superficie interna. Cuando el carbón activado se encuentra en contacto con agua, la carga superficial de los grupos superficiales, va a depender del pH de la disolución. Así, el pH para el que la densidad superficial de carga positiva es igual a la densidad superficial de carga negativa recibe el nombre de pH del punto cero de carga (pH_{PCC}) [24]. En aquellos casos en los que el pH de la disolución sea superior al pH_{PCC} , el carbón presentara carga superficial negativa, mientras que para valores de pH inferiores al pH_{PCC} , el carbón presentara carga superficial positiva [22]. Los carbones ácidos se denominan carbones L y tienen su $pH_{PCC} < 7$, mientras que los básicos, o H, tienen su $pH_{PCC} > 7$.

Boehm propuso la valoración selectiva como método para caracterizar los grupos superficiales de oxígeno, tomando bases de distinta fortaleza, NaOH, Na_2CO_3 y $NaHCO_3$, y ácidos como ácido el clorhídrico [25, 39]. Los grupos superficiales fuertemente ácidos como los carboxílicos se neutralizan con $NaHCO_3$, el NaOH neutraliza los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos y el Na_2CO_3 neutraliza los grupos carboxílicos y lactónicos.

Por tanto, las cantidades de los diferentes grupos ácidos se calcularon por diferencia de la siguiente forma:

$\text{mmol grupos ácidos carboxílicos} = \text{mmol NaHCO}_3$

$\text{mmol grupos lactónicos} = \text{mmol Na}_2\text{CO}_3 - \text{mmol NaHCO}_3$

$\text{mmol grupos fenólicos} = \text{mmol NaOH} - \text{mmol Na}_2\text{CO}_3$

Los grupos básicos presentes en la superficie se neutralizan con HCl [40].

La caracterización de los grupos funcionales superficiales presentes en los carbones activados mediante FTIR, se basa en los mismos principios del análisis funcional tradicional de la química orgánica. Así, a cada grupo se le asocia una o varias bandas características, sin embargo, los valores característicos de número de onda (cm^{-1}) de los grupos funcionales de los carbones activados, a los cuales aparece una determinada banda en el espectro, puede variar respecto del correspondiente valor que presenta el grupo aislado [29]. Lo anterior es debido a la alta conjugación o efecto de matriz que se presenta en la superficie de estos materiales. Otro aspecto experimental a tener en cuenta es la gran absorción de la radiación que presentan los materiales de carbón y que obliga a una gran dilución de la muestra, en el caso más tradicional de preparación de pastillas con KBr [26]. Sin duda que esta dilución produce una pérdida o minimiza la intensidad de ciertas bandas. Por lo anterior es que se reporta la conveniencia de usar metodologías no tradicionales para obtener el espectro FTIR en carbones activados, como son las técnicas de reflectancia difusa (DRIFT) o el uso del detector fotoacústico [27].

2. EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la caracterización textural y química se han utilizado dos carbones activados comerciales granulares, LQ-1240 (0,9-1,1 mm) suministrado por la casa Carbochem Inc. y AQ-40 (0,60-0,70 mm) suministrado por Chemviron Carbon.

2.1. Tratamiento de los carbones activados

Con objeto de modificar las características texturales y químicas de las muestras de partida, estas fueron sometidas a diversos tratamientos que se describen a continuación. Una porción del carbón AQ y otra del LQ se conservaron en su forma original sin someterlas a tratamiento de oxidación,

otras dos porciones de cada uno de los carbones originales se sometieron a oxidación con una disolución saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en H_2SO_4 1M al 96%, y por último, otras dos porciones, una del carbón AQ y otra del LQ, se sometieron a tratamiento de oxidación con una disolución de H_2O_2 al 32%.

2.1.1. Tratamiento con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Los dos carbones activados fueron sometidos a oxidación parcial con persulfato amónico [28, 29, 30, 31]. Esta oxidación se llevó a cabo a temperatura ambiente. Para ello los carbones se pusieron en contacto con una disolución saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en ácido sulfúrico 1 M al 96% (60 g de persulfato por cada 100 ml de H_2SO_4 1M al 96%). La proporción usada fue de 1 cm^3 de disolución por cada gramo de carbón, manteniéndose en contacto durante 48 horas con agitación periódica. Las muestras se lavaron periódicamente con agua caliente hasta comprobar ausencia de sulfatos en las aguas de lavado y se separaron de la disolución mediante filtrado. Posteriormente se secaron en una estufa a 100 °C. Estas muestras de nombraron añadiendo el sufijo S a la muestra de la cual provenían, identificándolas como los carbones AQ-S y LQ-S.

2.1.2. Tratamiento con H_2O_2

Otras dos muestras de partida fueron parcialmente oxidadas añadiendo 50 cm^3 de H_2O_2 al 30% por cada 10 g de carbón [31, 32, 33]. Las muestras se mantuvieron en contacto con la disolución durante 48 horas a temperatura ambiente y con agitación periódica, tras lo cual se lavaron repetidas veces con agua caliente. Posteriormente se secaron en estufa a 100 °C. La denominación de estas muestras incluye el nombre de la muestra original al que se le añadió el sufijo H, identificándose como los carbones AQ-H y LQ-H.

2.2. Caracterización de los carbones activados

La caracterización textural y química de los carbones activados se ha llevado a cabo mediante adsorción de adsorción física de gases N_2 y CO_2 , análisis elemental, contenido en cenizas, valoración ácido-base, valoración potenciométrica y espectroscopia infrarroja.

2.2.1. Adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ y CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$

Las isothermas de adsorción de N_2 y CO_2 se obtuvieron en un sistema volumétrico QUADRASORB-SI de Quantachrome Instruments del laboratorio de adsorción y catálisis del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada representado en la Figura 7.



Figura 7.- Equipo QUADRASORB-SI

A partir de los datos de las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ se determinaron los valores de los diferentes parámetros texturales como el área superficial (S_{BET}), el volumen de microporos (W_0), energía característica de adsorción (E_0) y anchura media de estos (L_0). Estos tres últimos parámetros (W_0 , E_0 y L_0) se han determinado, también, mediante los datos de adsorción de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Para poder calcular el área superficial de los sólidos es fundamental conocer la capacidad de adsorción de la monocapa, lo cual corresponde a la cantidad de adsorbato que se requiere para formar una monocapa estadística sobre la superficie del adsorbente. Para obtener la capacidad de la monocapa se utilizan varios modelos, pero el que se usa con mayor frecuencia es el propuesto por de Brunauer, Emmett y Teller (1938), para lo cual se aplica la denominada ecuación de BET [34]. En este modelo se consideran las fuerzas

de Van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción y sólo es aplicable, por tanto, a fenómenos de fisisorción, ya que estas fuerzas son de naturaleza física. En todos los casos, las moléculas de adsorbato interaccionan con la superficie del adsorbente. Este modelo supone que la primera capa adsorbida se comporta como una serie de centros activos sobre los que se puede formar una segunda capa, y sobre ésta la tercera, etc.; considerando, también, que a presiones cercanas a la saturación, cuando el número de capas adsorbidas es infinito, el vapor condensa como si de un líquido se tratara. La ecuación de BET se puede formular de acuerdo con la ecuación (1):

$$\frac{p}{V_{ads}(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

Donde p es la presión final de equilibrio a la cual se ha adsorbido sobre el sólido un volumen V_{ads} , p_0 la presión de saturación del adsorbato, V es el volumen de gas adsorbido a la presión p , V_m se refiere al volumen de gas necesario para formar una monocapa que recubra toda la superficie del adsorbente empleado y C es una constante adimensional que mide la energía de adsorción.

La ecuación (1) requiere una relación lineal entre $p/V_{ads}(p_0 - p)$ y p/p_0 . Cuando representamos estos términos uno frente al otro se obtiene una recta, obteniéndose a partir de la pendiente y de la ordenada en el origen los valores de V_m y C .

Debido a que las hipótesis consideradas en este modelo BET no se cumplen durante todo el proceso de adsorción, la validez de esta está restringida a un intervalo de presiones relativas comprendidas entre 0,05 y 0,35; puesto que, por debajo de 0,05, las heterogeneidades superficiales se hacen muy evidentes, mientras que, por encima de 0,35, se puede producir el fenómeno de condensación capilar, aspecto que no se considera en este modelo.

La ecuación BET se aplica generalmente a la isoterma de N_2 a $-196^\circ C$ para obtener el volumen de la monocapa (V_m), lo que nos permitirá calcular el área superficial del adsorbente. Conocida el área ocupada por una molécula de N_2 a

-196 °C (0,162 nm²) es posible obtener el área superficial aparente aplicando la ecuación (2):

$$S_{BET} (m^2 / g) = V_m (cm^3 / g) \frac{1mol}{22400cm^3} N_A \left(\frac{moleculas}{mol} \right) 0,162 \left(\frac{nm^2}{moleculas} \right) 10^{-18} \left(\frac{m^2}{nm^2} \right) \quad (2)$$

Donde V_m representa el volumen de la monocapa y N_A el número de Avogadro. A partir de la isoterma de adsorción de N_2 a -196 °C también se estudia la distribución del tamaño de poros, suponiendo que a una presión relativa de 0,01 se llenan los microporos con anchura de hasta 0,8 nm, entre 0,01 y 0,4 unidades de presión relativa los microporos con anchura entre 0,8 y 2 nm y por encima de 0,4 unidades de presión relativa (y hasta 0,95) se produce el llenado de los mesoporos con anchura entre 2 y 50 nm.

A las isotermas de adsorción de N_2 y CO_2 también se les aplicó la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR) [35]. Este modelo de adsorción sobre los microporos se caracteriza por el llenado de su volumen con adsorbato en estado similar al líquido, lo cual lo hace diferente al modelo de BET, que consistía en la formación de multicapas de adsorbato sobre la superficie del sólido. La ecuación de DR es la siguiente:

$$W = W_0 \exp \left(- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right) \quad (3)$$

$$A = RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) \quad (4)$$

Donde W representa la cantidad adsorbida a una presión relativa p/p_0 ; W_0 el volumen de microporos; A es el trabajo molar diferencial; β es el coeficiente de afinidad y E_0 la energía característica de adsorción [36, 37].

Aplicando logaritmos en la ecuación de Dubinin-Radushkevich (3), y representando $\log W$ frente a $\log^2 (p/p_0)$, obtenemos una recta cuya ordenada en el origen nos da el volumen de microporos (W_0), y de la pendiente de la recta se obtiene el valor de E_0 , la cual está inversamente relacionada con L_0

(anchura media de los microporos). Se han dado diferentes ecuaciones empíricas que relacionan E_0 con L_0 ; así, Stoeckli [38] propuso la siguiente ecuación:

$$L_0(nm) = \frac{10.8}{(E_0 - 11.4 \text{ kJ/mol})} \quad (5)$$

Esta ecuación se cumple para valores de E_0 comprendidos entre 42 y 20 kJ/mol. Cuando se obtienen valores menores de E_0 , la ecuación que se debe aplicar es la siguiente:

$$L_0(nm) = \frac{24}{E_0(\text{kJ/mol})} \quad (6)$$

2.2.2. Análisis elemental

El análisis elemental se llevó a cabo con un analizador elemental modelo Flash EA1112 CHNS-O de Thermo Finnigan del Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Jaén, representado en la Figura 8, el cual determina el contenido en C, H, N y S; el contenido de O se calculó por diferencia.



Figura 8.- Analizador elemental modelo Flash EA1112 CHNS-O

Antes de comenzar con el proceso de pirólisis, el equipo era purgado con gas helio. La pirólisis se llevó a cabo a 1060 °C y los productos gaseosos de la pirólisis se cuantificaron mediante un detector de conductividad térmico.

2.2.3. Determinación del contenido en cenizas

Para determinar el contenido en cenizas, se tomaron muestras de carbón de 1g. Las muestras se colocaron en crisoles de porcelana en una mufla modelo 367 P de P SELECTA, representado en la Figura 9, a temperatura ambiente, y se calentó hasta llegar a una temperatura de 850 °C en 4 horas.



Figura 9.- Horno de mufla modelo 367 P de P SELECTA

El calentamiento se realizó gradualmente con el objeto de evitar pérdidas de muestra debido a una rápida expulsión de volátiles. Los crisoles se dejaron enfriar a temperatura ambiente en un desecador antes de pesar la muestra. El cálculo del porcentaje de cenizas se realizó según la siguiente ecuación:

$$\% \text{ cenizas} = \frac{P_f - P_i}{P_m} \times 100 \quad (7)$$

2.2.4. Caracterización de los grupos ácidos y básicos superficiales

La cantidad de grupos ácidos superficiales se obtuvo por valoración con bases de diferente fortaleza NaOH, Na₂CO₃ y NaHCO₃, siguiendo el método propuesto por Boehm [39]. Para ello se prepararon tres suspensiones donde se mezclaron 0,25 gramos de carbón con 25 mL de disoluciones de NaOH 0,1 M, NaHCO₃ 0,1 M y Na₂CO₃ 0,05 M. Las suspensiones se agitaron durante 48 horas en un baño termostatzado a 25 °C hasta alcanzar el equilibrio. Posteriormente, una alícuota de líquido sobrenadante de cada una de estas suspensiones se valoró con una disolución de HCl 0,1 M (todas estas valoraciones se repitieron al menos tres veces).

El número de los diferentes grupos ácidos se puede obtener debido a que el NaOH valora los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos, el Na₂CO₃ valora los grupos carboxílicos y lactónicos y el NaHCO₃ valora los grupos carboxílicos. Por tanto, las cantidades de los diferentes grupos ácidos se calcularon por diferencia de la siguiente forma:

mmol grupos ácidos carboxílicos = mmol NaHCO₃

mmol grupos lactónicos = mmol Na₂CO₃ - mmol NaHCO₃

mmol grupos fenólicos = mmol NaOH - mmol Na₂CO₃

Los grupos básicos presentes en la superficie se valoraron con HCl [40]. Para ello se mezclaron 0,5 gramos de carbón con 50 mL de una disolución de HCl 0,1 M. Las suspensiones se agitaron durante 48 horas en un baño termostatzado a 25 °C; posteriormente, una alícuota de líquido sobrenadante se valoró con una disolución de NaOH 0,1 M (todas estas valoraciones se repitieron al menos tres veces). También se llevaron a cabo los blancos con las disoluciones de las bases y el ácido sin carbón en paralelo.

2.2.5. Valoraciones potenciométricas. Determinación del pH del punto cero de carga (pH_{PCC})

La determinación de la carga superficial de los carbones activados a 25 °C se llevó a cabo mediante valoración potenciométrica siguiendo el método descrito por Benaddi y col. [41]. Para ello se utilizó un valorador automático marca Metrohm 702 SM Titrino. Dicho valorador consta de una celda de valoración termostatzada, un agitador magnético, un electrodo de pH combinado de vidrio Metrohm, una bureta de 20 ml, conectada a una botella que contiene el reactivo, y un baño termostático, como se representa en la Figura 10.



Figura 10.- Valorador automático marca Metrohm 702 SM Titrino

La gestión de las valoraciones automáticas se realizó con el software TIAMO versión 1.2.1. A través de la celda de valoración se burbujeó una corriente de N_2 , con objeto de eliminar la influencia del CO_2 atmosférico.

Para este estudio se prepararon diferentes suspensiones que contenían 0,1 g de carbón en 40 mL de una disolución de NaCl 0,01 M. Las suspensiones se introdujeron en un baño termostático a 25 °C durante 48 horas. Una vez alcanzado el equilibrio, las suspensiones se valoraron unas con HCl 0,1 N y otras con NaOH 0,1 N, añadiendo 0,01 mL de agente valorante, con un tiempo de 180 segundos de equilibrio entre cada adición hasta alcanzar pH = 2 o pH = 12, respectivamente. Las curvas de valoración obtenidas consistían en 200-300 puntos experimentales. Para cada uno de los materiales de carbón estudiados también se realizó la valoración de un blanco de referencia a las mismas condiciones usadas anteriormente.

La cantidad total de sitios desprotonados, Q (mmol/g), se obtuvo usando la siguiente ecuación de balance de protones y un blanco teórico como referencia [42]:

$$Q = \frac{1}{m} [V_0 \{ [H^+]_i - [OH^-]_i \} + V_t N_t - (V_0 + V_t) \{ [H^+]_f - [OH^-]_f \}] \quad (8)$$

Donde m es la masa de la muestra (g), V_0 (mL) es el volumen inicial de la disolución, V_t (mL) es el volumen de agente valorante añadido, N_t la normalidad de agente valorante, los subíndices i y f se refieren a las concentraciones iniciales y de equilibrio, respectivamente, de los iones H^+ y OH^- . Un valor negativo de Q indica la presencia de grupo ácidos, mientras que un valor positivo revela la presencia de grupos básicos.

De los resultados obtenidos aplicando la ecuación (8), se determinó la variación de la carga superficial frente al pH. De las curvas obtenidas se determinó el pH_{PCC} para cada carbón de la intersección con el eje de abscisas.

2.2.6. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los grupos químicos existentes en las muestras de partida, así como las modificaciones causadas en los mismos por los diferentes tratamientos, se han estudiado mediante FTIR. Los espectros se registraron entre 400 y 4000 cm^{-1} y fueron realizados en el Centro de Instrumentación Científica de la Universidad de Jaén, usando un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier Vertex 70, de Bruker, con un detector DLaTGS con ventana de KBr para MIR, refrigerado por aire y rango de respuesta de 12500 a 350 cm^{-1} y con el accesorio ATR con cristal de diamante modelo Bruker Platinum, representado en la Figura 11.

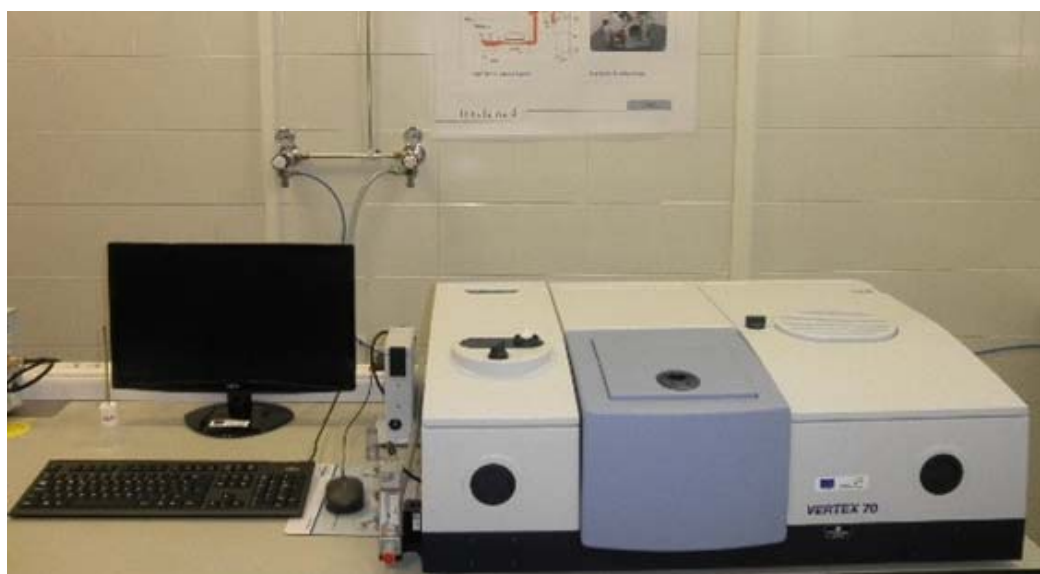


Figura 11.- Espectrómetro de infrarrojo Vertex 70, de Bruker

Para ello se preparó carbón en polvo con un mortero y se depositó un poco de muestra pura en el ATR. Previamente al registro de los espectros los carbones se mantuvieron en la estufa a 100 °C durante 24 horas [1].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Previo al uso de los carbones activados, es necesario conocer sus características texturales y químicas, puesto que éstas van a determinar el comportamiento de los mismos en los procesos de adsorción, catálisis, electroquímicos, etc.

El contenido en cenizas y el análisis elemental de los carbones activados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1.- Contenido en cenizas y análisis elemental de las muestras de carbón

Muestra	Cenizas	Análisis elemental %				
	%	N	C	H	S	O
AQ	11,62	0,35	81,40	0,59	0,43	17,23
AQ-H	11,03	0,41	76,52	0,74	0,50	21,83
AQ-S	11,92	0,36	70,62	0,68	0,49	27,85
LQ	8,37	0,37	85,96	0,59	0,23	12,85
LQ-H	7,61	0,42	85,05	0,87	0,22	13,44
LQ-S	7,58	0,38	73,22	1,12	0,31	24,98

Se puede observar un incremento en el contenido de oxígeno en los carbones sometidos a oxidación debido al aumento de grupos superficiales de oxígeno: grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos como ya veremos más adelante. También se observa una disminución en el porcentaje de carbón en las muestras oxidadas.

La serie de carbones AQ presentan un contenido en cenizas relativamente alto, en torno al 11% mientras que la serie de carbones LQ presentan un porcentaje menor, debido a que la materia prima de la que proceden es diferente.

Las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ para los carbones activados se encuentran representadas en las Figuras 12 y 13, y las de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ en las Figuras 14 y 15.

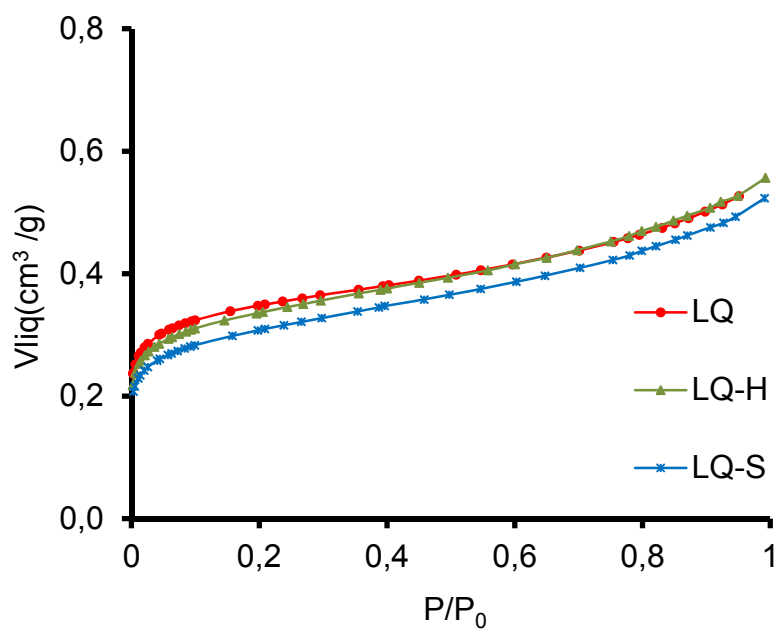


Figura 12.- Isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de los carbones LQ

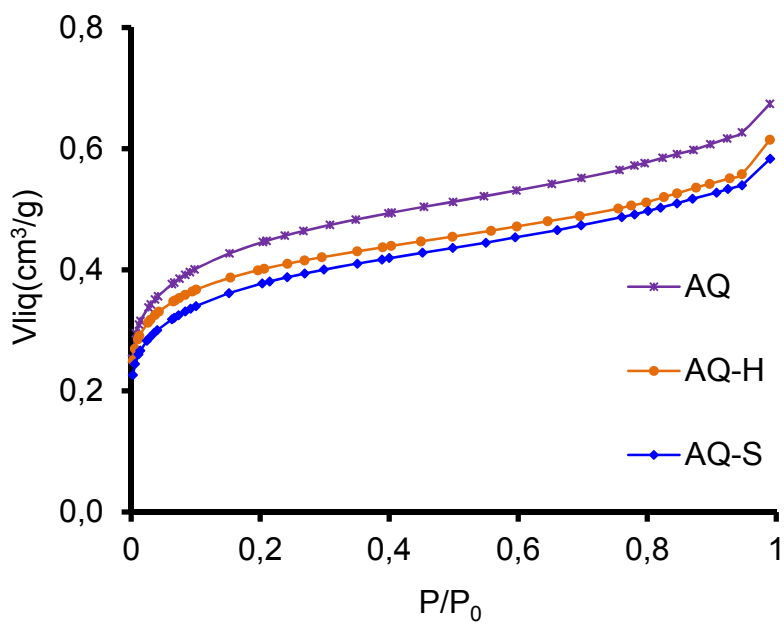


Figura 13.- Isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de los carbones AQ

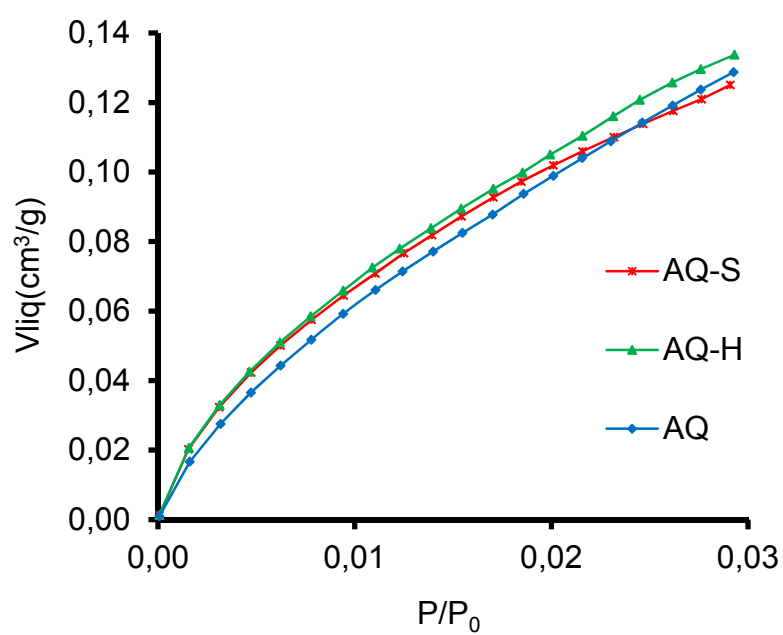


Figura 14.- Isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C de los carbones AQ

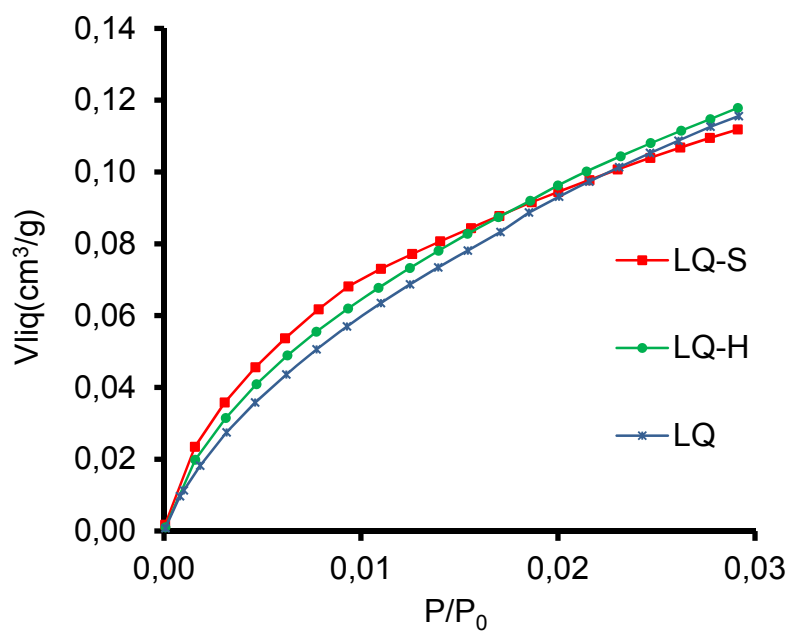


Figura 15.- Isotermas de adsorción de CO₂ a 0 °C de los carbones LQ

El conjunto de carbones activados exhibe isothermas de adsorción tipo I, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC, donde se presenta un codo a presiones relativas bajas, característico de materiales microporosos en concordancia con los valores de volúmenes de poro obtenidos mediante la aplicación del modelo de Dubinin Radushkevich [44].

Las características texturales de las muestras se encuentran recogidas en la Tabla 2. En ella se muestran los valores obtenidos de la aplicación de BET a las isothermas de N₂ y la aplicación de DR a las isothermas de N₂ y CO₂ de todos los carbones. Se obtuvieron los valores de diferentes parámetros texturales, como el área superficial (S_{BET}), el volumen de microporos (W_0), el volumen de mesoporos (V_{meso}), la energía de adsorción característica (E_0) y anchura media de los microporos (L_0).

Tabla 2.- Características texturales de los carbones activados

Carbón	S_{BET} m ² /g	$W_0(N_2)$ cm ³ /g	V_{meso} cm ³ /g	$E_0(N_2)$ kJ/mol	$L_0(N_2)$ nm	$W_0(CO_2)$ cm ³ /g	$E_0(CO_2)$ kJ/mol	$L_0(CO_2)$ nm
AQ	1026	0,411	0,206	17,0	1,41	0,222	24,7	0,81
AQ-H	921	0,381	0,234	15,8	1,52	0,215	26,8	0,70
AQ-S	875	0,365	0,218	15,0	1,60	0,208	27,7	0,66
LQ	831	0,337	0,176	18,9	1,27	0,246	25,4	0,77
LQ-H	788	0,324	0,184	18,5	1,30	0,231	26,7	0,70
LQ-S	691	0,300	0,193	17,9	1,34	0,214	28,1	0,65

De los resultados recogidos en la Tabla 2 se deduce que los carbones presentan un intervalo de S_{BET} que varía entre 1026 y 875 m²/g para los carbones AQ y entre 831 y 691 m²/g para los LQ. Al analizar los resultados obtenidos de la caracterización textural de los carbones activados después del tratamiento de oxidación se observa que ésta produce una considerable disminución S_{BET} y W_0 en todos los carbones, siendo esta disminución más acusada tras el tratamiento con persulfato amónico. Como consecuencia de la oxidación se produce también un incremento en la anchura de los microporos (L_0), con microporos cuya anchura media es 1,41 y 1,27 nm para AQ y LQ respectivamente y una disminución de E_0 en el caso del N₂. S_{BET} y W_0 decrecen

en ambas series en el siguiente orden: AQ > AQ-H > AQ-S y LQ > LQ-H > LQ-S, presentando los carbones AQ un área superficial más desarrollada y mayor microporosidad que los LQ. Todos los carbones presentan una microporosidad más desarrollada que la mesoporosidad, siendo los carbones originales los que presentan una microporosidad más alta. Este comportamiento se debe a que el tratamiento de oxidación favorece la formación de grupos oxigenados superficiales. Estos grupos se localizan en los bordes de las aperturas de los poros y limitan la accesibilidad de las moléculas de N_2 y CO_2 a la estructura porosa, otro efecto del agente oxidante sobre la estructura porosa del sólido se evidencia con el incremento en el volumen de mesoporosidad lo que sugiere que también se presenta el colapso de estructuras porosas [43]. Por tanto, esta destrucción de la microporosidad puede ser debida a la destrucción severa de las paredes de los microporos [31] como resultado de la fuerte oxidación sufrida por el material, pasando los microporos a meso y macroporos, dando este fenómeno lugar a un incremento en la mesoporosidad. También se observa que $W_0(N_2) > W_0(CO_2)$, lo que nos indica una distribución de la microporosidad no muy homogénea; es decir, el N_2 y el CO_2 no son igual de accesibles a los microporos, así, mientras que el CO_2 se adsorbe sólo en los microporos de tamaño más pequeño (ultramicroporos), el N_2 se adsorbe en la superficie de todos los microporos. Este hecho viene confirmado por el tamaño medio de los microporos determinado para ambos carbones; en el caso de N_2 , el valor de L_0 en el carbón AQ es de 1,41 nm y en el caso del CO_2 para el mismo carbón es 0,81nm.

La variación de la carga superficial de los carbones activados en función del pH de la disolución de los carbones se representa en las Figuras 16 y 17.

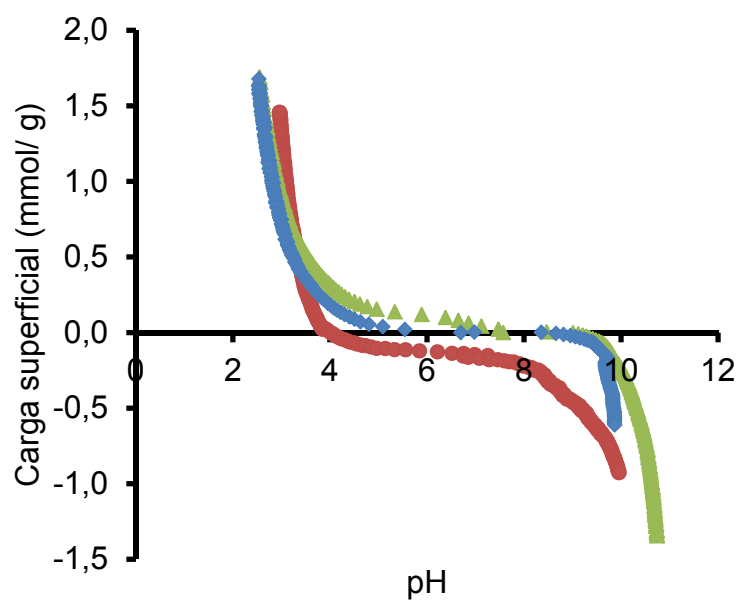


Figura 16.- Variación de la carga superficial total en función del pH de los carbones AQ, AQ-H y AQ-S

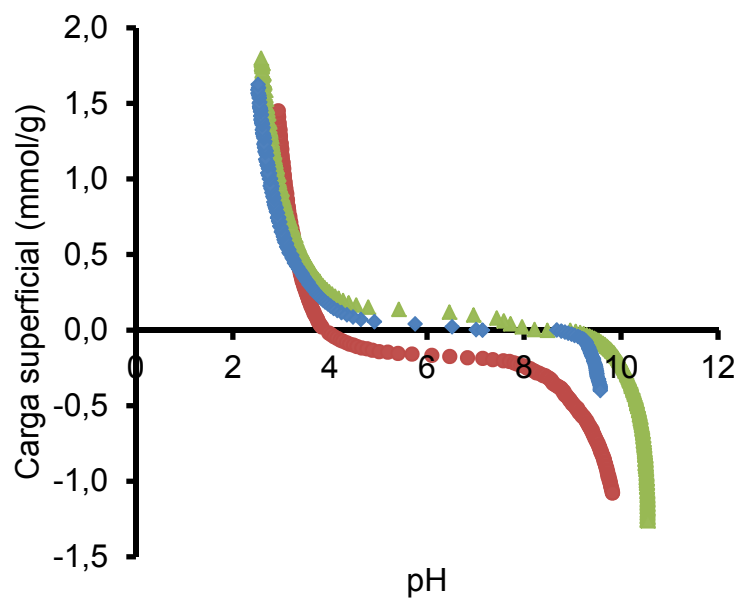


Figura 17.- Variación de la carga superficial total en función del pH de los carbones LQ, LQ-H y LQ-S

Estas curvas fueron obtenidas mediante valoraciones potenciométricas y a partir de ellas se calculó el pH en el punto cero de carga, pH_{PCC} , el cual se

recoge en la Tabla 3. En esta tabla también se muestran los contenidos de los distintos grupos superficiales ácidos y básicos de los carbones originales y los oxidados con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y H_2O_2 de acuerdo con Boehm [39], tomando bases de distinta fortaleza, NaOH , Na_2CO_3 y NaHCO_3 , y ácidos como el ácido clorhídrico [25, 39]. Los grupos superficiales fuertemente ácidos como los carboxílicos se neutralizan con NaHCO_3 , el NaOH neutraliza los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos y el Na_2CO_3 neutraliza los grupos carboxílicos y lactónicos. La determinación de cada grupo superficial se realizó por diferencia entre los resultados de las neutralizaciones. Se establece, además, que la neutralización por HCl representa la cantidad de grupos básicos superficiales [40].

Tabla 3.- Concentración de grupos químicos superficiales (mmol/g) y pH_{PCC} de los carbones

Muestra	Carboxílicos	Lactónicos	Fenólicos	Básicos Totales	Ácidos Totales	pH_{PCC}
LQ	0,152	0,203	0,102	0,594	0,457	8,3
LQ-H	0,153	0,306	0,152	0,300	0,610	7,1
LQ-S	1,056	0,762	1,006	0,098	2,823	3,8
AQ	0,102	0,051	0,255	0,542	0,407	8,4
AQ-H	0,257	0,256	0,405	0,350	0,915	6,9
AQ-S	1,247	0,579	1,048	0,049	2,873	3,9

Los tratamientos con los agentes oxidantes promovieron la formación de grupos ácidos superficiales y la disminución de los grupos básicos. El tratamiento con persulfato amónico es más efectivo para la formación de grupos ácidos sobre la superficie del carbón activado que el tratamiento con H_2O_2 , favoreciendo principalmente la formación de grupos carboxílicos (45, 46, 47) en una proporción mucho mayor con respecto a la muestra original, pasando de 0,102 mmol/g en el carbón AQ a 1,247 mmol/g en el carbón AQ-S, unas doce veces mayor; y de 0,152 mmol/g en el carbón LQ a 1,056 mmol/g en el carbón LQ-S.

A su vez, el aumento de los grupos ácidos sobre la superficie del carbón activado conlleva a una disminución en el carácter básico de la superficie, la disminución en este parámetro es producto de la neutralización de grupos básicos por los ácidos en la solución del tratamiento [46]. El carácter básico de la superficie se atribuye a grupos tipo cromeno y pirona, pero adicionalmente los grupos básicos están principalmente relacionados con regiones ricas en electrones π en el interior de las capas grafénicas [30]. Este cambio en la concentración de los grupos superficiales se evidencia también en la disminución del pH_{PCC} de 8,3 en el carbón LQ a 3,8 en el carbón LQ-S y de 8,4 en el carbón AQ a 3,9 en el carbón AQ.-S

El tratamiento con peróxido de hidrogeno promueve también el aumento de los grupos ácidos, pero presenta un menor efecto en cuanto a la disminución del carácter básico de la superficie que el tratamiento con persulfato amónico al ser un oxidante más débil, lo que lleva a una disminución en el pH_{PCC} pero en menor proporción pasando de 8,3 en el carbón LQ a 7,1 en el carbón LQ-H y de 8,4 en el carbón AQ a 6,9 en el carbón AQ-H.

La presencia de grupos químicos superficiales también se ha estudiado mediante FTIR. En la Figura 18 se recogen algunos espectros a modo de ejemplo.

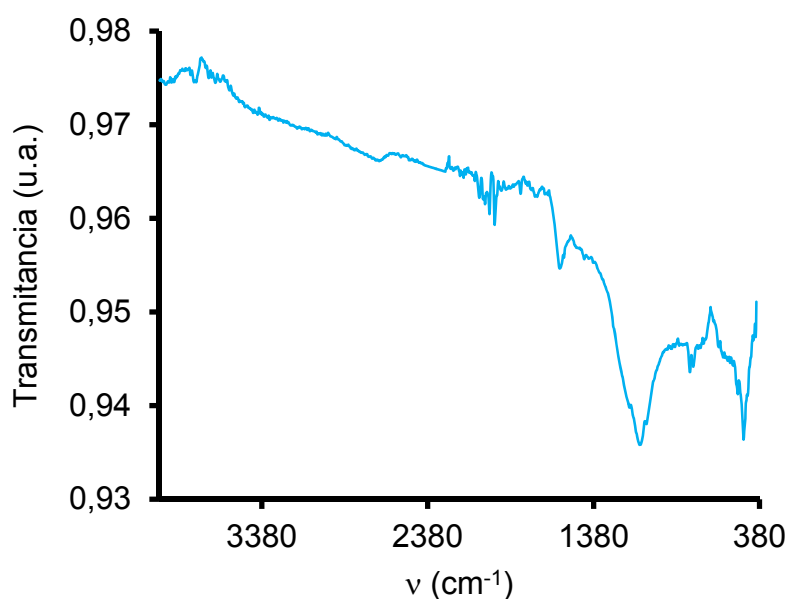
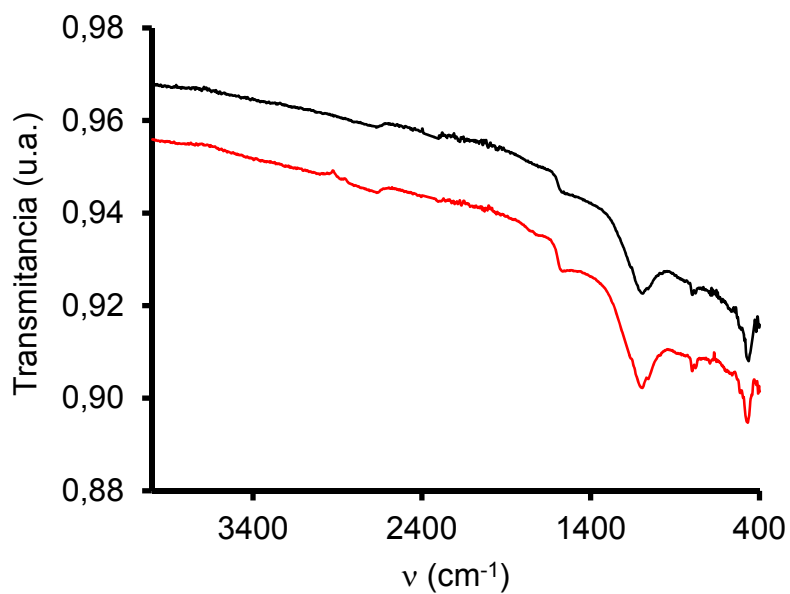


Figura 18.- Espectros de FTIR de las muestras AQ, AQ-H y AQ-S.

El efecto que producen los tratamientos con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y H_2O_2 se traduce en un aumento en la intensidad de las bandas entre 1100 y 1200 cm^{-1} , la cual se puede atribuir a estiramientos en enlaces C-O de grupos oxigenados de tipo alcohol, que se forman durante el proceso de oxidación por la fijación de grupos oxigenados a la superficie del carbón como alcoholes, así como en las

bandas entre 1710-1760 cm^{-1} correspondientes a grupos carboxílicos, carbonílicos o lactónicos C=O, con respecto al carbón original [48, 49]. El aumento de estas bandas es más acusado en los carbones tratados con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ que en los oxidados con H_2O . Esto concuerda con los resultados obtenidos en la Tabla 3 donde se observaba un aumento en los grupos ácidos al someterlos al tratamiento de oxidación. En la Tabla 4 se muestran las bandas de FTIR más significativas.

Tabla 4.- Bandas de FTIR más significativas

Nº de onda (cm^{-1})	Vibración	Asignación
3440	O-H	Grupos fenólicos y carboxílicos
3030	C-H	Estructuras aromáticas
2920, 2850	C-H	Estructuras alifáticas (CH_2 y CH_3)
1760, 1710	C=O	Grupos carboxílicos carbonílicos o lactónicos
1590	C=C	Grupos carbonílicos conjugados con un sistema aromático
1480 - 1380	O-C-O	Estructuras carboxil-carbonatos, éteres (cíclicos o puente entre anillos)
1200 - 1100	C-O	Grupos oxigenados

4. CONCLUSIONES

Los agentes oxidantes empleados, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y H_2O_2 , modifican las características texturales y químicas de los carbones activados.

El tratamiento de oxidación produce un incremento en el número de complejos superficiales de oxígeno de carácter ácido, principalmente los grupos carboxílicos y una disminución de los grupos de carácter básico.

El incremento en el contenido en oxígeno y por tanto, del número de grupos superficiales de carácter ácido, produce una disminución acusada del pH del punto cero de carga de los carbones activados. Por medio de espectroscopia infrarroja se observó la fijación de grupos oxigenados en la superficie del carbón y se encontraron algunas modificaciones en las bandas de enlaces C-O, por tanto esto es indicativo de la presencia de estos grupos oxigenados.

Las muestras oxidadas presentaron una menor área superficial y volumen de microporos. Esta destrucción de la microporosidad puede deberse a la destrucción de las paredes de los microporos como resultado de la fuerte oxidación sufrida por el material pasando los microporos a meso y macroporos. Otro fenómeno que explicaría la disminución en microporosidad con la oxidación podría ser debido a la fijación de los complejos superficiales de oxígeno a la entrada de los microporos, lo que haría que parte de estos fuesen inaccesibles al N_2 a -196°C .

El valor de W_0 (N_2) es superior al W_0 (CO_2) lo que indica que existe una distribución muy ancha en el tamaño de los microporos, dando lugar a una microporosidad heterogénea.

Indicar que para caracterizar un carbón activado es necesario determinar tanto sus propiedades texturales como químicas, siendo ambas por separado necesarias pero no suficientes. La modificación superficial de los carbones activados condiciona claramente su comportamiento en un proceso de adsorción así como sus propiedades electroquímicas, catalíticas, ácido-base, redox, hidrofílicas e hidrofóbicas, etc. Estas modificaciones en los carbones activados nos dan la posibilidad de diseñar y adaptar las características del carbón a nuestras necesidades, según se le requiera como adsorbente, catalizador etc.

5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] W.J. Lyman, en Carbon Adsorption Handbook. Editado por P.N. Cheremisinoff F. Ellerbusch. Ann Arbor Science Publishers Inc. Ann Arbor, 1978.
- [2] Bansal, R.C., Donnet J-B, Stoeckli, F. Active Carbon. Marcel Dekkel Inc. New York. 1988.
- [3] Baker, F.S. et al. Activated Carbon. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Vol. 4. 4th Edition, John Wiley and Sons Inc. 1992.
- [4] Rodríguez-Reinoso, F. Production and applications of activated carbons. En: Handbook of porous Solids. Eds. Schüth F, Sing KSW, Weitkamp J. Wiley-VCH 2002.
- [5] Marsh, H., Heintz, E. A., Rodríguez-Reinoso, F. Eds. Introduction to Carbon Technologies. Universidad de Alicante, Spain, Secretariado de publicaciones. 1997.
- [6] Jankowska, H. Active Carbon. Ellis Horwood Limited, Chichester, England, 1991.
- [7] Rodríguez-Reinoso, F. El carbón activado como adsorbente universal. En Juan Carlos Moreno P. (editor académico). Sólidos Porosos. Preparación, caracterización y aplicaciones. Bogotá: Editorial Uniandes. 2007.
- [8] Álvarez Merino, M.A., Carrasco Marín, F., Maldonado Hódar, F.J. Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón. Sevilla: Universidad Internacional de Andalucía, 195-223, 2012.
- [9] Rodríguez-Reinoso, F., Sepúlveda-Escribano, A. Porous carbons in adsorption and catalysis. En: Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials. Ed Nalga H.S. Vol.5, 309-355. Academic Press New York. 2001.
- [10] Dubinin, M.M. (1960), "Investigation of the porous structure of solids by sorption methods. The application of various methods in studies of the structure of intermediate and macropores of activated carbon". Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 34, pp. 2019-2029.

- [11] IUPAC (1997). "Compendium of chemical terminology: the gold book", 2^a Ed, McNaught, A.D. and Wilkinson, A. Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- [12] Marsh H, Rodríguez-Reinoso F. (2006) Activated carbon. Elsevier Science & Technology Books.
- [13] Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. Muñecas M A. J Phys Chem. 1992; 96: 2707-2713.
- [14] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.S., Rouquerol, J. And Siemieniewska, T. (1985) "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity". Pure and Applied Chemistry, 57, pp. 603-619.
- [15] Ruzinski, W. And Everett, D. H. (1992) "Adsorption of gases on heterogeneous surfaces", Academic Press, San Diego.
- [16] Rodríguez-Reinoso, F., Garrido, J., Martín-Martínez, J.M., Molina-Sabio, M., Torregrosa, R. (1989) "The combined use of different approaches in the characterization of microporous carbons". Carbon 27 (1), pp. 23-32.
- [17] Atkinson, D., Mcleod, A.I., Sing, K.S.W., Capon, A. (1982) "Physical adsorption and heat of immersion studies of microporous carbons" Carbon 20 (4), pp. 339-343.
- [18] Rouquerol, J. And Sing, K "Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications", Academic Press (1999).
- [19] Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. (1940) J. Am. Chem. Soc., 62, pp 1723-1732.
- [20] Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. (1938). "Adsorption of gases in multimolecular layers" Journal of the American Chemical Society 60 (2), pp. 309-319.
- [21] Carrasco-Marin, F., Mueden, A., Centeno, T.A., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C. (1997) "Water adsorption on activated carbons with different degrees of oxidation" Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions 93 (12), pp. 2211-2215.
- [22] Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. (2000) "Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions" Chemistry and Physics of Carbon 27 pp. 227-405.

- [23] León Y León, C., Radovic, L.R., (1994) "Interfacial Chemistry and electrochemistry of carbon surfaces" *Chemistry and Physics of Carbon*, 24 pp.213-310.
- [24] Leon, C.A., Solar, J.M., Calemma, V., Radovic, L.R. (1992) "Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon" *Carbon* 30 (5) pp. 797-811.
- [25] Boehm, H.P. (2002) "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment" *Carbon* 40 (2) 145-149.
- [26] Zawadzki, J. (1978) "IR spectroscopy studies of oxygen surface compounds on carbon" *Carbon* 16 (6) pp. 491-497.
- [27] Fanning, P.E. Vannice, M.A. (1993) "A Drifts study of the formation of surface groups on carbon by oxidation" *Carbon* 31 (5) pp. 721-730.
- [28] F. Carrasco Marín; A. Mueden; C. Moreno Castilla. *J. of Phys. Chem. B* 102, 9239, 1998.
- [29] C. Moreno Castilla; F. Carrasco Marín; a. Mueden. *Carbon* 35, 1619, 1997.
- [30] M. V. López Ramón, F. Stoeckli, C. Moreno Castilla y F. Carrasco Marín, *Carbon* 37, 1215, 1999.
- [31] C. Moreno Castilla; M.A. Ferro García; J.P. Joly; I. Bautista Toledo; F. Carrasco Marín; J. Rivera Utrilla. *Langmuir* 11, 4386, 1995.
- [32] M. Domingo García; I. Fernández Morales; F.J. López Garzón; C. Moreno Castilla; M. Pérez Mendoza. *Langmuir* 15, 3226, 1991.
- [33] F. Carrasco Marín; M. Domingo García; I. Fernández Morales; F.J. López Garzón. *Carbon* 29, 629, 1991.
- [34] Gregg, S.J.; Sing, K.S.W. *Adsorption, Surface Area and Porosity* (1982).
- [35] Dubinin, M.M. *Carbon* 1981, 19, 321.
- [36] Cazorla-Amorós, D.; Alcañiz-Monge, J.; Linares-Solano, A. *Langmuir*, 1996, 12, 2820.
- [37] Dubinin M.M. *Chemistry and Physics of Carbon*, Ed. P.L. Walker, Marcel Dekker, Inc.: New York, (1996).
- [38] Stoeckli, F.; Rebstein, P.; Ballerini, L. *Carbon* 1990, 28.
- [39] Boehm, H.P.; *Advances in Catalysis*, 16, 179, Academic Press, New York (1966).

- [40] Moreno-Castilla, C.; Carrasco-Marín, F.; Utrera-Hidalgo, E.; Rivera-Utrilla, J. *Langmuir* 9, 1378, 1993.
- [41] Benaddi, H.; Bandosz, T.J.; Jagiello, J.; Schwarz, J.A.; Rouzard, J. N.; Legras, D.; Béguin, F. *Carbon* 2000, 38, 669-674.
- [42] Bandosz, T.J.; Jagiello, J.; Contescu, C.; Schwarz, J.A. *Carbon* 1993, 31, 1193.
- [43] Yin C.; Aroua M.; Daud W. Review of modifications of activated carbons for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Sep. Purif. Tech.* 52, 403-411, 2007.
- [44] Paola Rodríguez Estupiñan; Liliana Giraldo; Juan Carlos Moreno-Piraján;"Surface chemistry Activated carbons modification. Effect of oxidation with HNO₃ and H₂O₂ solutions on the elimination of cadmium (II) in aqueous solution"; 2013.
- [45] Jaramillo, J.; Modesto, P.; Gómez, V. Oxidation activated carbon by dry and wet methods. Surface chemistry and textural modifications. *Fuel Process Technol.*, 91, 1768-1775, 2010.
- [46] Jaramillo, J.; Álvarez, P., Gómez Serrano, V. Preparation and ozone-surface modification of activated carbon. Thermal stability of oxygen surface groups. *Applied Surface Science*, 256, 5232-5236, 2010.
- [47] Figueredo, J.L.; Pereira, M.F.R.; Freitas, M.M.A.; Òrfao, J.M. Modifications of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*, 37, 1379-1389, 1999.
- [48] Moreno-Castilla, C.; López-Ramón, M.V. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation. *Carbon*. 2000. 38: 1999-2001.
- [49] Bhabendra, K.; Sandle, N.K. Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon*. 1998. 37: 1323-1332.