

En este caso, no existe una etapa de impregnación y la mezcla se introduce directamente en un reactor horizontal de acero inoxidable y de diámetro interno de 5 cm situado en un horno eléctrico que posee tres zonas de calentamiento independientes controladas por termopares (ver *Figura 4.4*). También se dispone de un termopar situado en el interior del reactor en la zona de reacción, que controla el calentamiento del horno. Mediante un programador automático, se introducen los valores de temperatura de carbonización, tiempo de activación y velocidad de calentamiento. El caudal de nitrógeno en el interior del reactor se controla con un rotámetro. Una vez alcanzada la temperatura de carbonización, esta se mantiene constante durante un tiempo de activación determinado.

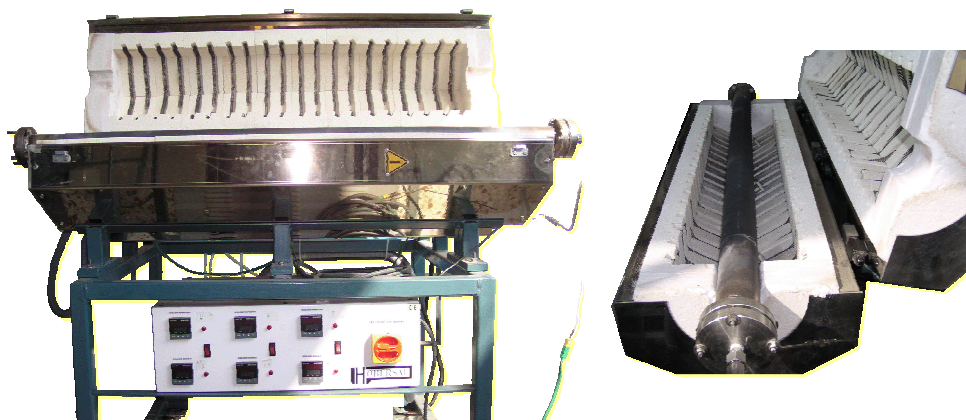


Figura 4.4. Detalle del reactor horizontal empleado, horno eléctrico y panel de control de las condiciones de operación.

Pasado el proceso de carbonización, el CA se expone durante 24 horas a una atmósfera de aire para que se lleve a cabo la oxidación de los restos de sodio o potasio metálico que permanecen en la muestra. Pasado este tiempo, el carbón activo obtenido se lava con 150 ml de HCl 1N para eliminar el exceso de agente activante que pueda quedar y posteriormente se realizan lavados con agua MilliQ hasta neutralizar el pH, medido con un pH-ímetro CyberScan PC 510 con un electrodo Hamilton “Flushtrode”. Finalmente, se seca la muestra durante 12 horas en una estufa a 110°C y se almacena en un bote de tapa roscada de cristal. Estas etapas se detallan básicamente en la *Figura 4.5*.

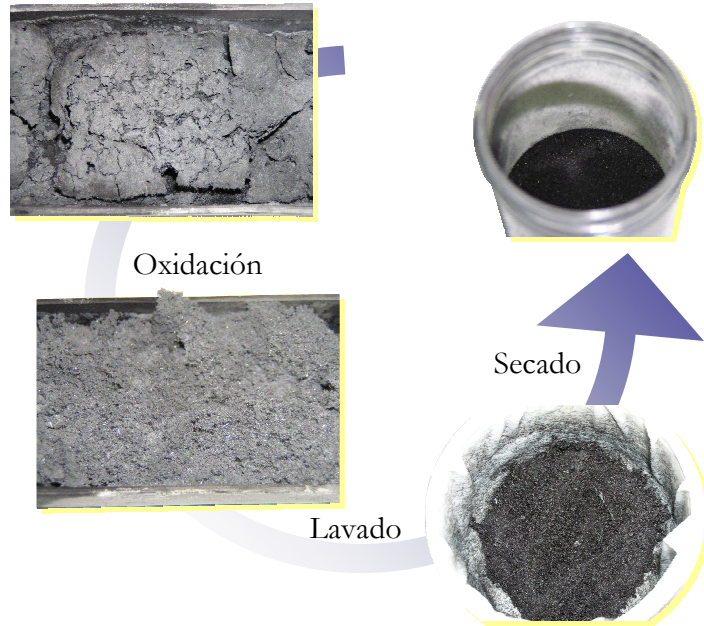


Figura 4.5. Tratamiento realizado al CA obtenido: oxidación, lavado y secado.

La preparación de los carbones se ha realizado a partir de un carbón base que se ha establecido según datos bibliográficos con la premisa de maximizar el área superficial. Estas condiciones de operación se han determinado en base a cinco parámetros centrales de estudio para el caso de la activación con hidróxidos, tal y como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 4.1. Condiciones de operación para el AC-K, AC-Na y AC-P base.

CA	T_a^{18} (°C)	t_p^{19} (h)	R^{20} (%/w)	P/L^{21} (%/w)	$Q_{N_2}^{22}$ (ml N ₂ /min)	r^{23} (°C/min)
AC-Na y AC-K	700	1	3/1	-	200	5
AC-P	450	1	-	1.4/1	-	-

¹⁸ T_a : temperatura de pirólisis

¹⁹ t_p : tiempo de activación

²⁰ R: relación agente activante – LK_d

²¹ P/L: relación agente activante – LK

²² Q_{N_2} : caudal de la atmósfera de nitrógeno durante los experimentos

²³ r: velocidad de calentamiento

En el caso de la activación con ácido fosfórico (AC-P), los parámetros a estudiar han sido tres ya que los experimentos se han realizado en atmósfera estática de aire.

A partir de este carbón base, se han realizado variaciones de un parámetro manteniendo el resto de variables constantes. Los rangos estudiados en los AC-P y AC-K y AC-Na han sido:

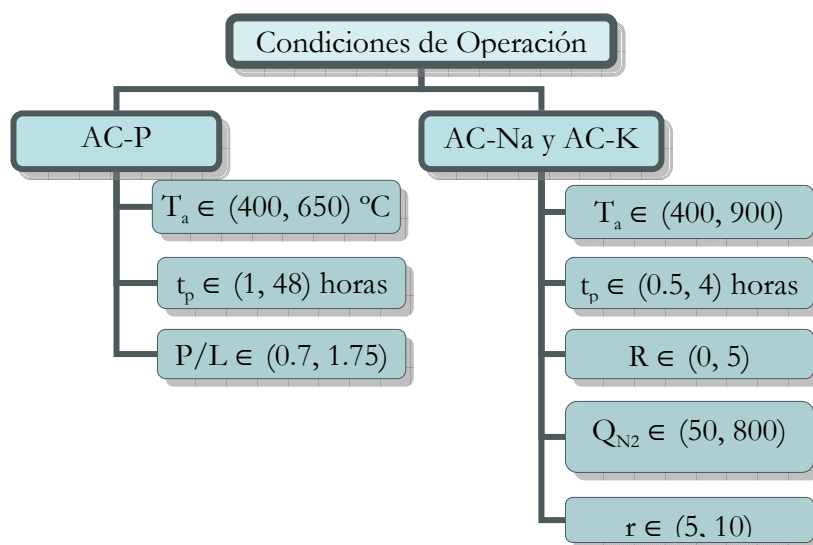


Figura 4.6. Resumen de las condiciones de operación para la producción de CA.

4.3. Caracterización de carbones activados

Una vez obtenido el carbón, se realiza la caracterización del material al objeto de conocer la mayor cantidad de sus propiedades fisicoquímicas.

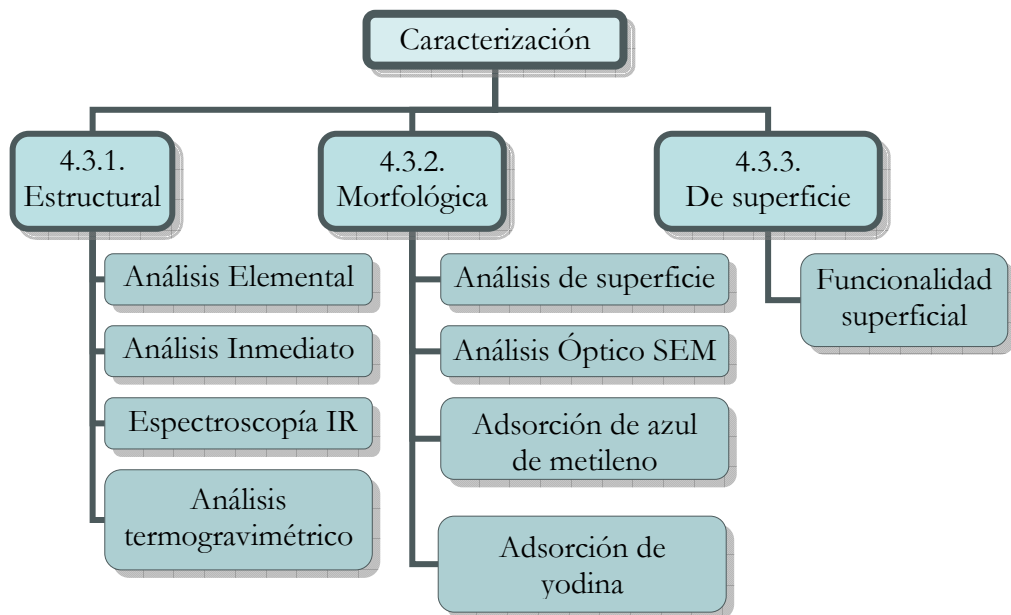


Figura 4.7. Esquema de la etapa de caracterización de CA (etapa 2).

A parte de los análisis que se detallan en la figura anterior, se han realizado estudios termogravimétricos en los AC-P con el objetivo de determinar los mecanismos de activación que tienen lugar y de esta manera adquirir una mayor comprensión sobre la transformación del material y el desarrollo de su porosidad, así como la influencia de ciertas condiciones de operación en el CA final.

4.3.1. Composición química y caracterización estructural

Estos tipos de análisis son complementarios a los resultados de los análisis de los otros dos bloques explicados anteriormente.

4.3.1.1. Análisis Elemental

Fundamento

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas, con cantidades relativamente pequeñas de muestra (2-3 mg). La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C. Los diferentes productos de combustión CO_2 , H_2O y N_2 , son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción para una posterior separación selectiva en columnas específicas y luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

Los campos de aplicación de esta técnica son diversos, desde el análisis de combustibles fósiles (carbón, coque, gasolina, aceite minerales, gasoil, etc.) hasta la industria farmacéutica y la química fina, pasando por el análisis de suelos, industrial alimenticia, cerámicas, etc.

Equipamiento

El equipo empleado en este tipo de análisis es un analizador Carlo Erba Elemental Analyser modelo CHNS-O EA1108.



Figura 4.8. Analizador elemental Carlo Erba modelo CHNS-O EA1108, provisto de automuestrador.

El análisis elemental de los CA preparados ha sido útil para poder identificar qué compuestos se forman en las condiciones de operación establecidas. De esta manera, se puede observar el desarrollo de propiedades como por ejemplo, la aromaticidad de los AC.

4.3.1.2. Análisis Inmediato

Fundamento

El análisis inmediato es una técnica desarrollada de acuerdo con los estándares ISO^[69] para la determinación de la humedad (110°C en nitrógeno), el contenido en volátiles (900°C en nitrógeno) y carbón fijo y cenizas (incineración a 900°C en aire) en termobalanza. Esta técnica se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada.

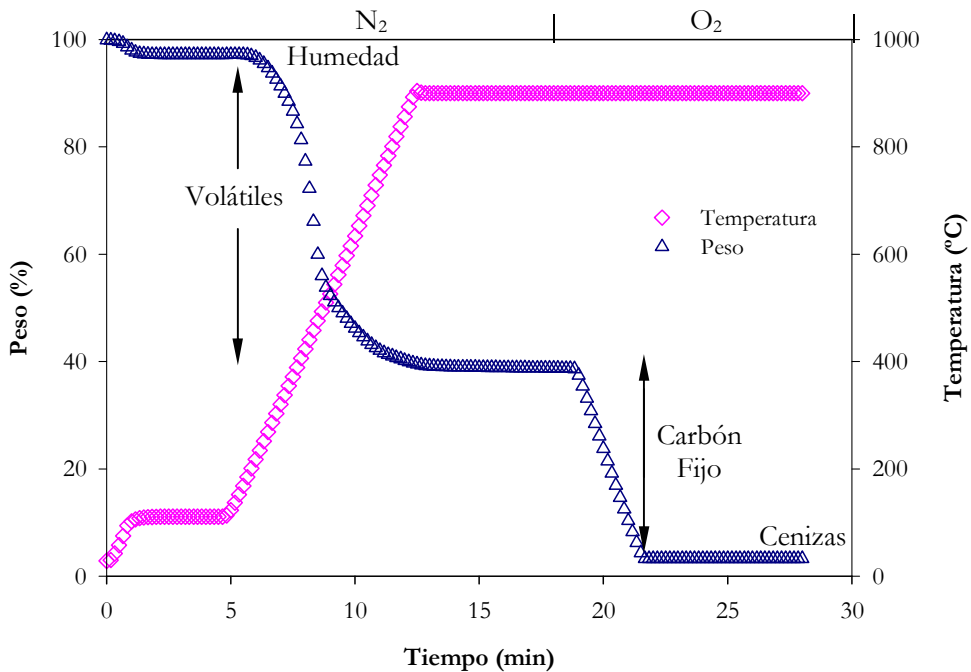


Figura 4.9. Proceso térmico para análisis inmediato (◇) y termograma ejemplo (Δ).

Todos estos parámetros son importantes para caracterizar el CA obtenido. El contenido en carbón fijo influye en la clasificación de los diferentes tipos de carbón. La turba, la primera etapa en la formación de carbón, tiene un bajo

contenido de carbono fijo y un alto índice de humedad. El lignito, el carbón de peor calidad, tiene un contenido de carbono mayor. El carbón bituminoso tiene un contenido aún mayor, por lo que su poder calorífico también es superior. La antracita o hulla seca, es el carbón con el mayor contenido en carbono y el máximo poder calorífico. La presión y el calor adicionales pueden transformar el carbón en grafito, que es prácticamente carbono puro.

Equipamiento

Este análisis termogravimétrico se ha realizado en una termobalanza Perkin Elmer TGA – 7 con un tiempo de duración aproximado de 30 minutos.



Figura 4.10. Termobalanza Perkin Elmer TGA – 7.

Los análisis inmediatos de las materias primas y los CA preparados han sido útiles para poder determinar las propiedades mencionadas anteriormente ya que es importante para poder explicar datos obtenidos con el uso de otras técnicas de caracterización de los AC.

4.3.1.3. Espectroscopía IR

Fundamento^[70-77]

La espectroscopía infrarroja es una de las técnicas más versátiles para la caracterización cualitativa de materiales sólidos. Sin embargo, la información que aporta en materiales heterogéneos y de naturaleza polimérica es limitada ya que las bandas que aparecen en sus espectros son resultantes de la contribución de diversas especies moleculares con diferentes grupos funcionales y enlaces químicos.

El campo de aplicación de esta técnica es muy amplio ya que se pueden analizar todo tipo de sólidos y líquidos. El estudio de muestras sólidas que presentan dificultades para la preparación de soluciones o pulverización, y sólidos opacos en general se puede realizar utilizando una serie de accesorios comerciales e intercambiables como la reflexión total atenuada (ATR), reflectancia difusa (RRIFT) y detector fotoacústico (PAS). Los espectros de absorción obtenidos son similares y proporcionan la misma información que cuando se trabaja en transmisión. La utilización de este tipo de accesorios comerciales es muy ventajosa ya que permite que la técnica no sea destructiva, acepta formas irregulares de los sólidos, no altera la muestra y no requiere preparación de la muestra o bien ésta es mínima.

Equipamiento

Este análisis se ha llevado a cabo en un JASCO FT/IR-680 Plus que dispone de un ATR de diamante. Para ello, no ha sido preciso ningún tipo de pretratamiento de la muestra. El análisis se ha realizado en un rango de longitudes de onda comprendido entre 600 y 3700 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} realizando 400 escaneos por análisis y con una velocidad del espejo de 2 mm/s .



Figura 4.11. Equipo de infrarrojo Jasco FT/IR-680 Plus y detalle del accesorio ATR.

El análisis IR realizado a la materia prima y a los CA preparados, es un análisis complementario a las valoraciones de Boehm para la determinación de grupos superficiales. La realización de estos análisis a la materia prima proporciona espectros con gran cantidad de información debido a la complejidad de la estructura de la lignina^[58]. Sin embargo, el uso de esta técnica en CA^[37, 47, 78-81] tiene complicada interpretación debido al severo tratamiento térmico realizado a las muestras aunque la información obtenida complementa a los datos obtenidos por otras técnicas.

En el caso de los espectros presentados en la siguiente figura, se observa como evolucionan los grupos superficiales del AC-Na a medida que varía la temperatura del proceso de pirólisis, mediante las bandas o picos presentes entre 2000 y 1000 cm^{-1} . La ventaja de este análisis radica en la sencilla apreciación de este tipo de efectos y su rápida obtención ya que la adquisición del espectro no es mayor a 15 minutos.

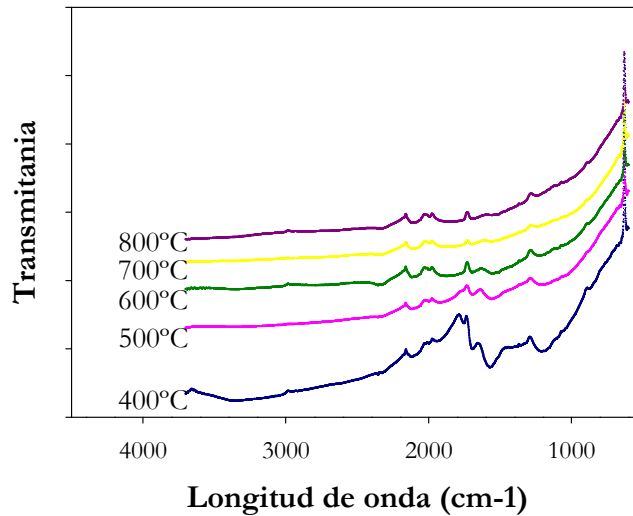


Figura 4.12. Ejemplo de espectro obtenido por IR para AC-Na preparados a temperaturas entre 400°C y 800°C.

4.3.2. Morfología y caracterización textural

4.3.2.1. Adsorción de nitrógeno

Fundamentos^[82-87]

El método de análisis de superficie BET es una técnica que permite evaluar la porosidad total de la muestra y la distribución del tamaño de poro (ver *Figura 4.13*), basándose en la adsorción de un gas inerte a baja temperatura sobre una superficie sólida. En el caso de muestras con una superficie específica expuesta igual o superior a $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$, el gas analítico utilizado es nitrógeno o dióxido de carbono, en cambio, para materiales con superficies específicas inferiores, el gas utilizado es criptón.

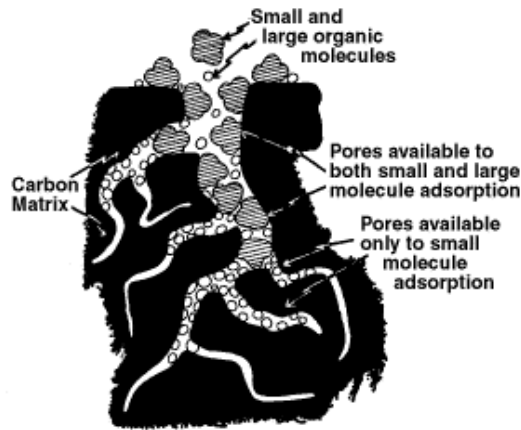


Figura 4.13. Diferentes tipos de porosidad presente en el carbón activado.

Esta técnica es de aplicación importante en productos desarrollados para la industria farmacéutica, cerámicas, materiales catalizadores, refractarios, porosos o microporosos y carbones activos dado que gran parte de la aplicación final dependerá de esta propiedad.

Equipamiento

El equipo empleado es un Micromeritics ASAP 2020 con el que se obtiene la isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno a 77K. En una primera etapa, las muestras se desgasifican a 523K durante varias horas para posteriormente estudiar la adsorción de nitrógeno en dos rangos de presiones. En el primer rango, P/P_0 es inferior a 10^{-3} y se aplica el modelo de Horvath-Kawazoe para obtener la distribución de tamaño de microporo. Posteriormente, el rango de presiones estudiado está entre 10^{-5} y 0.99, donde los datos obtenidos se analizan por

- el método BET^[84] para calcular el área superficial específica,
- la ecuación de Dubinin- Radushkevich^[84] para calcular el volumen de microporo, la energía característica del nitrógeno respecto al carbón, y el tamaño promedio de los microporos,
- el método alfa-s^[84, 88] para calcular el volumen de ultramicroporo y el de microporo,
- el volumen total de poro calculado a una presión relativa de 0.99,
- el volumen de mesoporo calculado a partir de las diferencias entre el volumen total de poros y el volumen de microporo calculado por Dubinin- Radushkevich

En 1940, Brunauer, Deming, Deming y Teller, realizaron una sistematización de las isothermas de adsorción de gases basada en datos empíricos obtenidos con diferentes tipos de sólidos porosos y no porosos. La clasificación propuesta por estos autores se conoce como la clasificación BDDT y consta inicialmente de cinco tipos de isothermas aunque posteriormente se añadió una sexta, tal y como se muestran en la *Figura 4.14*.

Bajo estos seis tipos de isothermas es posible clasificar la mayoría de los sólidos de acuerdo con sus propiedades de adsorción. Los CA se ajustan mayoritariamente a la isoterma de tipo I^[84] por se representativas de sólidos microporosos. Este tipo de isoterma se llama también de Langmuir y es característica de sólidos microporosos donde se observa que el proceso de adsorción tiene lugar fundamentalmente a bajas presiones relativas, cuando se produce el llenado de los microporos con el adsorbato. A presiones relativas más altas, la cantidad adsorbida se mantiene constante o aumenta ligeramente si existen suficientes mesoporos. Este tipo de isoterma puede ser debida a la existencia de quimisorción, adsorción en microporos, adsorción en disolución o adsorción física en superficies muy homogéneas. En este último caso se obtiene la isoterma de tipo IV al aumentar la presión. En estos casos, la capacidad de la monocapa puede obtenerse directamente de los datos experimentales o aplicando el modelo de Langmuir.

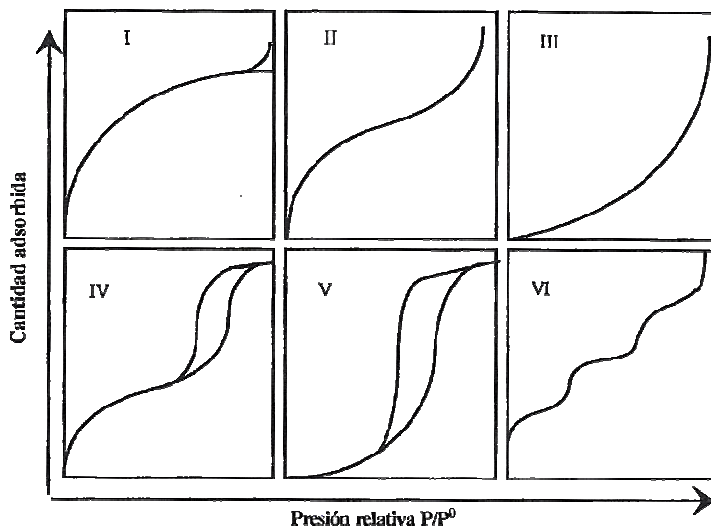


Figura 4.14. Isothermas de adsorción de nitrógeno a 77K según la clasificación BDDT^[84].

La isoterma de tipo II corresponde a adsorción en mono-multicapas, en sólidos no porosos o macroporos, que presentan heterogeneidad superficial. A este tipo de datos experimentales se aplica la teoría de BET.

La isoterma de tipo III aparece cuando la interacción adsorbato/adsorbente es débil, menor que la existente entre las moléculas de adsorbato. En este caso, es preferible cambiar de adsorbato.

La isoterma de tipo IV es similar a la de tipo II en la zona de presiones bajas e intermedias, por lo que también se le aplica el modelo BET. La diferencia entre ambas está en que la presencia de mesoporosidad no aparece hasta presiones relativas superiores a 0.4. En este tipo de isotermas existe un ciclo de histéresis debido a que los procesos de condensación y evaporación capilar transcurren por caminos diferentes.

Las isotermas de tipo V indican una adsorción débil al principio seguida de condensación capilar y lo indicado, al igual que en las isotermas de tipo III, es cambiar el adsorbato.

La isoterma de tipo VI aparece cuando se trata de adsorción en superficies muy homogéneas donde cada capa empieza a formarse cuando la anterior está ya prácticamente completa. En este caso, se puede obtener de manera directa el valor de la monocapa aunque no es un ejemplo habitual en la naturaleza.

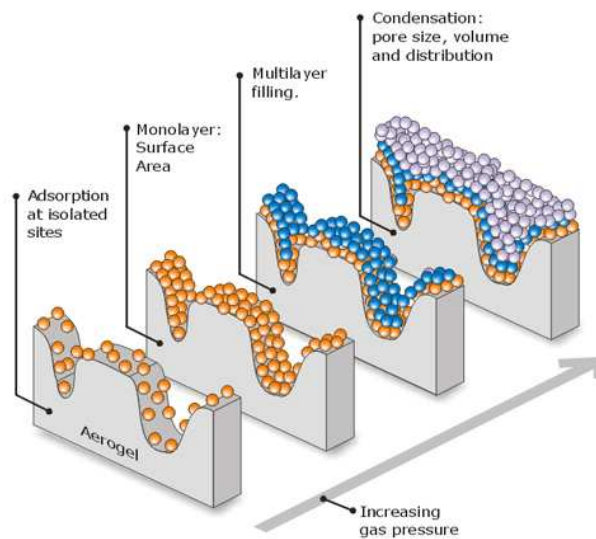


Figura 4.15. Llenado de poros de moléculas de adsorbato en función de la presión parcial^[89].

De estas isotermas puede obtenerse de manera directa o indirecta el valor de monocapa (ver *Figura 4.15*) que es útil para determinar el número de especies adsorbidas que la completan sobre la superficie pudiéndose ser relacionado con el área superficial del sólido mediante el área que ocupa la molécula. Lo más sencillo es determinar la monocapa de moléculas directamente pero debido a que la adsorción en la segunda capa se da sin haberse completado la primera, es necesario el empleo de modelos, siendo el más utilizado el de BET.

La diferencia entre el diámetro de los mesoporos²⁴ y el tamaño de las moléculas de adsorbato asegura un cubrimiento completo de la superficie. Este comportamiento no se corresponde en el caso de los microporos²⁵ debido a la existencia de impedimentos estéricos para cubrir la pared de poros de tamaño entre 0.6 y 1 nm. A partir de 1 nm si se recubre los poros pero el mecanismo que sigue la adsorción es el de llenado de microporos debido al aumento del potencial de adsorción lo cual no permite la formación de la monocapa.

A continuación, en la *Figura 4.16* se muestra una isoterma experimental de adsorción y desorción que se corresponde al tipo I, la cual se ajusta de manera bastante precisa al modelo, presentando escasa histéresis en la etapa de desorción.

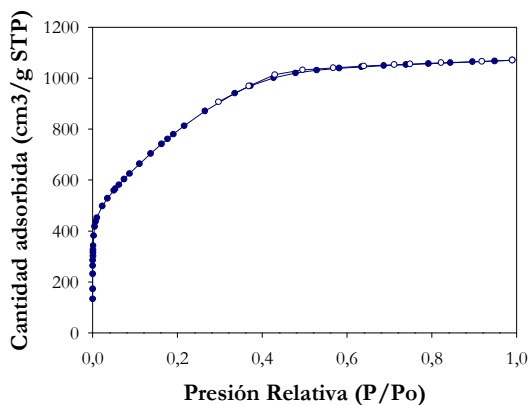


Figura 4.16. Ejemplo de isoterma experimental de adsorción (●) y desorción (○) para muestras microporosas obtenidas a partir de un carbón de lignina Kraft activado con hidróxido de potasio a 750°C.

²⁴ Poros de diámetro entre 2 y 50 nm.

²⁵ Poros de diámetro inferior a 2 nm.

Este tipo de análisis es una parte muy importante de la caracterización de CA ya que se puede deducir diversas propiedades texturales. El equipo empleado para la realización de este estudio es un Micromeritics ASAP 2020 (ver *Figura 4.17*).



Figura 4.17. Equipo de medida de superficie ASAP 2020.

4.3.2.2. Análisis Óptico: SEM

Fundamentos

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de un sólido, tienen lugar varios fenómenos: reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 KeV.

Las aplicaciones de la técnica son muy numerosas tanto en Ciencia de Materiales, como en Ciencia Biomédica. Dentro de la Ciencia de Materiales destacan las aplicaciones en metalurgia, petrología y mineralogía, materiales de construcción, materiales cerámicos tradicionales y avanzados, electrónica, fractografía y estudio de superficies y composición elemental de sólidos en general. La microscopía electrónica de barrido también se aplica en botánica, en el estudio de cultivos celulares, en dermatología, en odontología y biomateriales, en hematología, inmunología y en el estudio de la morfología de preparaciones biomédicas en general y de sólidos porosos.

Equipamiento

El microscopio utilizado es un JEOL JSM-6400 (ver *Figura 4.18*), el cual consta de un detector de electrones retrodispersados con resolución de 3.5, donde la fotografía puede tomarse con 360° de rotación e inclinando la muestra hasta 90° y de un microanalizador de energía dispersiva de rayos X.

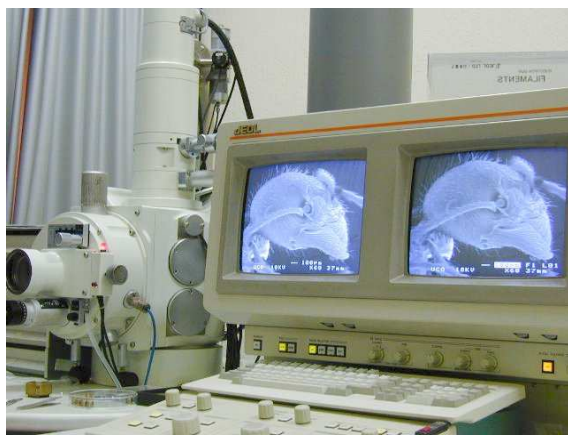


Figura 4.18. Equipo de microscopía electrónica de barrido (SEM).

4.3.3. Química de superficie

Fundamentos^[90-95]

Casi todos los grupos funcionales orgánicos están presentes en la superficie del carbón activo. Los más frecuentes son los carboxílicos, hidroxifenólicos y carbonilos tipo quinona. Los presentes de menor medida son los éter, peróxido, éster en forma de lactonas normales o tipo cíclicos, anhídridos de ácidos carboxílicos, peróxidos cíclicos, entre otros.

Los grupos funcionales presentes en la superficie de carbones están sujetos a una gran variedad de interacciones inter e intramoleculares incluyendo efectos inductivos, mesoméricos, tautoméricos, estéricos y de puentes de hidrógeno. Estas interacciones pueden alterar severamente las características de un ácido/base de Brönsted de tal manera que puede no parecerse a compuestos químicos semejantes. La heterogeneidad en la superficie química hace difícil especificar la relación entre las funcionalidades superficiales del carbón con sus propiedades ácido-base ya que una distribución continua de las propiedades químicas superficiales (acidez, basicidad) se espera para cada tipo de grupo superficial (ácidos carboxílicos, fenoles, etc.) y en muchos

casos el pK dominante se puede solapar con varios grupos químicos diferentes.

Otro factor que afecta a la química de superficie de carbones es que sus propiedades son sensibles al oxígeno, la humedad y la luz y por tanto, pueden variar durante su almacenamiento.

De todas maneras, las propiedades ácidas o básicas de los carbones se puede modificar aplicando tratamientos superficiales apropiados que son la base de muchas aplicaciones industriales. Por tanto, conocer la química de superficie es importante para gran cantidad de procesos tecnológicos, no sólo para la catálisis heterogénea sino también en lubricantes, en la aplicación de gomas y elastómeros, en flotación, en tintas para imprimir, en aditivos textiles, etc.

Existen dos tipos de carbones clasificados según su comportamiento ácido-base, H y L, que se diferencian principalmente en que el pH del carbón H es de naturaleza más básica y los del tipo L más ácida.

En los carbones de tipo H no suele examinarse sus propiedades ácidas, fundamentalmente debido a la dificultad de mantener la superficie limpia una vez se expone al aire. En principio, su superficie está cargada positivamente y la adsorción de ácido que presenta en solución es el resultado de la adsorción específica de aniones en la superficie y subsiguiente adsorción secundaria de protones y cationes en la porción difusa de la doble capa eléctrica una vez en suspensión. Consecuentemente es muy difícil estudiar los grupos funcionales superficiales mediante interacciones ácido-base.

Por otro lado, los carbones de tipo L muestran un amplio rango de interacciones ácido-base que aparentemente proceden de fuerzas relativamente ácidas de los óxidos superficiales. H. P. Boehm empleó un número de bases de amplia gama de fuerzas para medir cuantitativamente e identificar cualitativamente los tipos de óxidos ácidos que están presentes en la superficie de los carbones L. Como bases tituladoras empleó bicarbonato de sodio (NaHCO_3), carbonato de sodio (Na_2CO_3), hidróxido de sodio (NaOH) y etóxido de sodio etanólico (NaOC_2H_5) de concentración 0.1N. Los pKa de los ácidos conjugados de estas bases son 6.37, 10.25, 15.74 y 20.58 respectivamente (ver *Figura 4.19*).

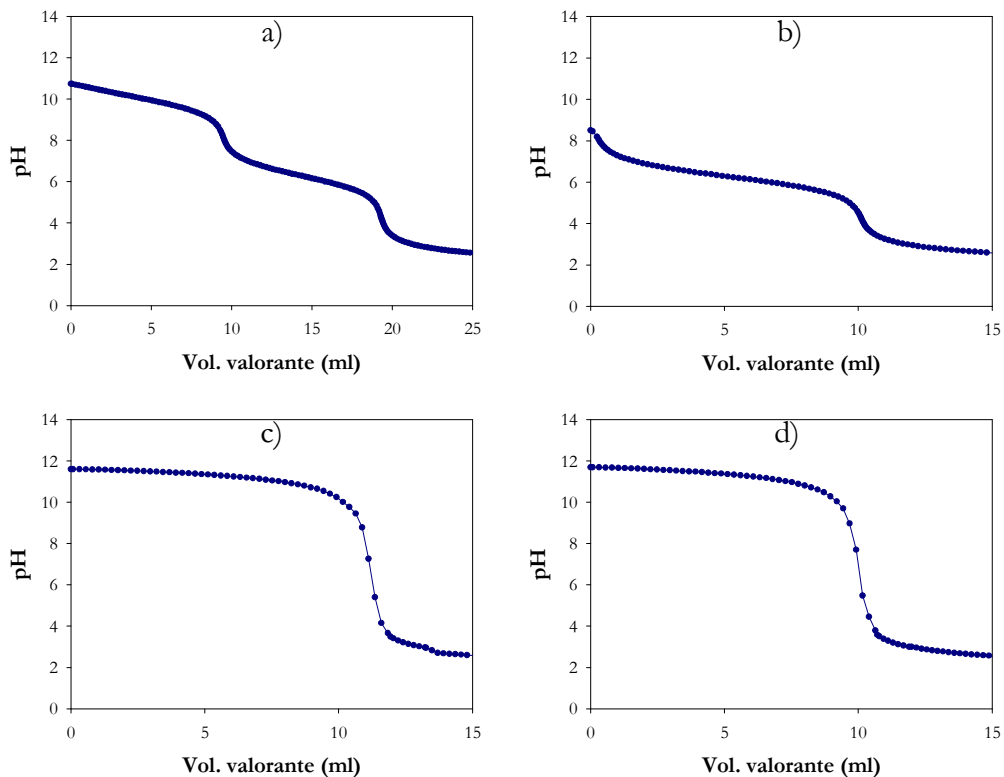


Figura 4.19. Curva obtenida en la valoración de: a) carbonatos, b) bicarbonatos, c) hidróxido de sodio y d) etóxido sódico.

En teoría, debería ser posible titular grupos ácidos con cada una de estas bases con valores de pK_a al menos 2-3 unidades menores que el ácido conjugado de la correspondiente base. Sin embargo, la presencia de un solvente necesario para la titulación puede afectar a la determinación de la acidez. En consecuencia debería ser posible titular óxidos superficiales ácidos de pK_a menores de 4.4, 8.2 y 10 en solución acuosa usando bicarbonato, carbonatos e hidróxido de sodio respectivamente, mientras que con etóxido etanólico será posible valorar estequiométricamente grupos ácidos superficiales con pK_a de 19.

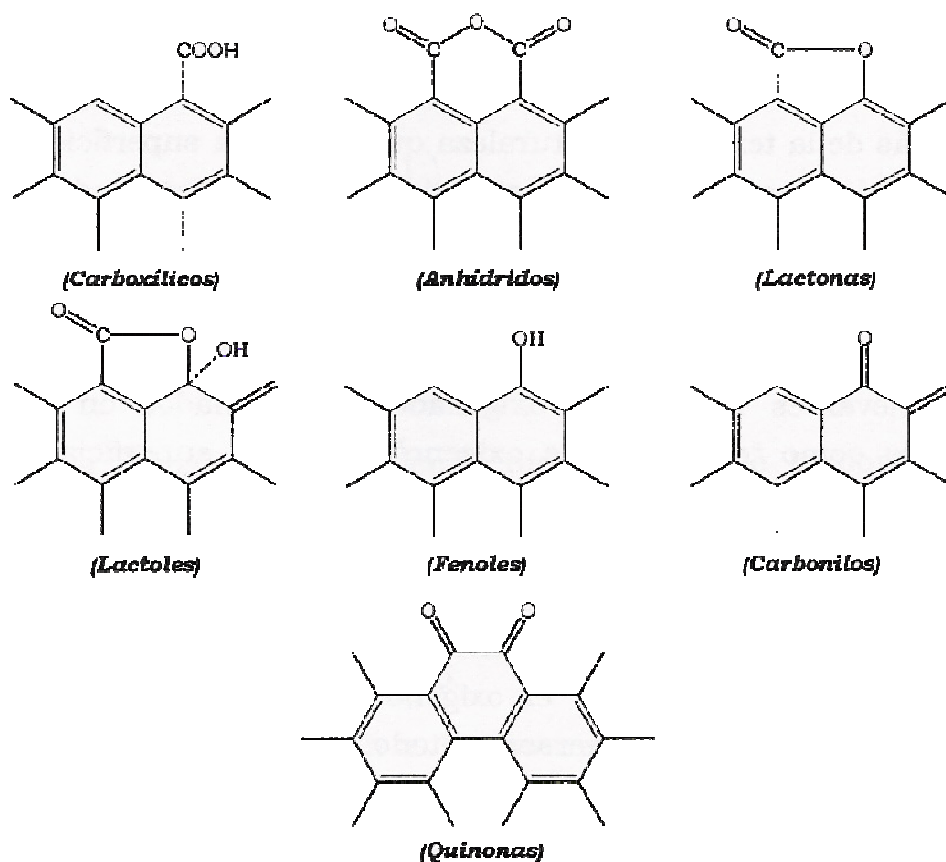


Figura 4.20. Estructuras propuestas para los grupos oxigenados ácidos más representativas de la superficie del CA^[90].

Está generalmente aceptado que NaHCO_3 neutraliza sólo grupos carboxilos, Na_2CO_3 valora grupos carboxilos y lactonas y NaOH neutraliza carboxilos, lactonas y grupos fenólicos (ver *Figura 4.20*). Para la determinación de la basicidad superficial dada por los grupos funcionales presentados en la *Figura 4.21* se utilizará HCl 0.05 N.

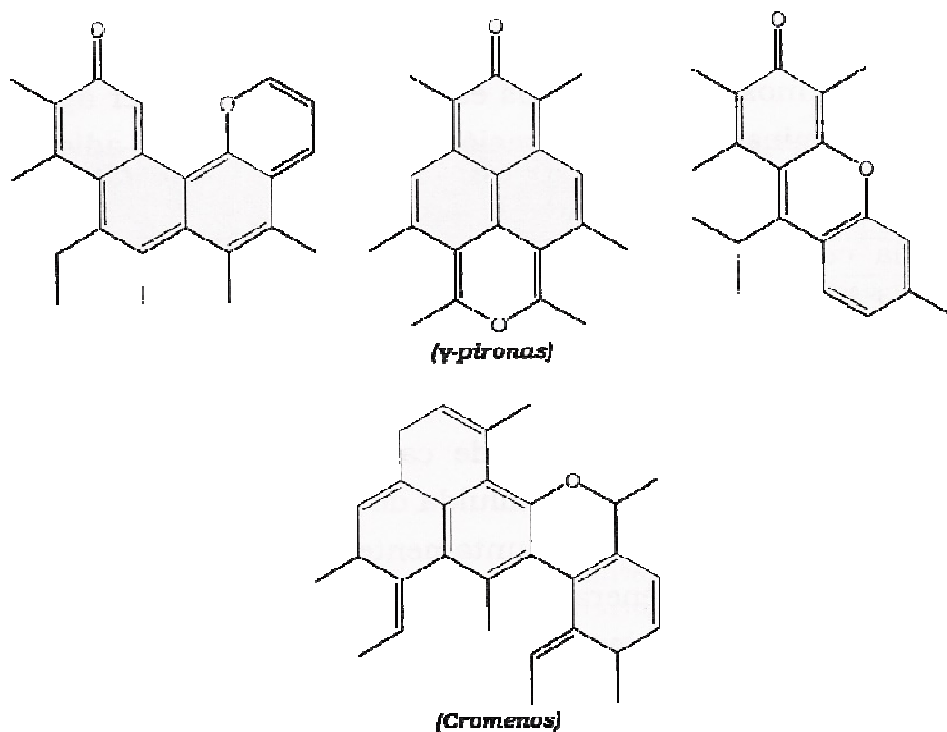


Figura 4.21. Posibles estructuras de los grupos oxigenados básicos más representativas de la superficie del CA^[95].

Equipamiento

El equipo utilizado para llevar a cabo esta serie de valoraciones ha sido un valorador automático CRISON Compact Titrator Versión D con electrodo para soluciones acuosas CRISON (ver *Figura 4.22*).

La solución valorante empleada para determinar la cantidad de grupos ácidos superficiales (ver *Figura 4.20*) fue HCl 0.05 N mientras que la cuantificación de la basicidad total superficial (ver *Figura 4.21*) se realizó con NaOH 0.1 N.