

Indice

Editorial	1
Modificación de carbones activados mediante métodos electroquímicos	2
Breas: origen, composición y comportamiento en pirólisis	5
Química superficial de los materiales de carbón	10
Reseña Tesis Doctoral. Materiales monolíticos avanzados de carbón para la eliminación de contaminantes orgánicos mediante procesos catalíticos de oxidación en fase gaseosa y líquida	15
Reseña Tesis Doctoral. Nuevos métodos electroquímicos de regeneración de carbón activado y tratamiento de fenol en aguas residuales industriales	16
Reseña Tesis Doctoral. Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno	17
Reseña Tesis Doctoral. Reciclado de residuos plásticos y aceites residuales en la producción de coque	17
Reseña Tesis Doctoral. Eliminación de tetraciclinas de las aguas mediante procesos avanzados de oxidación, carbones activados y adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora	18
Noticias GEC. XI Reunión del GEC, Badajoz 2011	18

Editorial

¿Para que sirve un año internacional de la química?

“La Asamblea General de la ONU proclamó al 2011 como el Año Internacional de la Química para concienciar al público sobre las contribuciones de esa ciencia al bienestar de la humanidad. 2011 coincide con el centenario del Premio Nobel otorgado a Marie Curie por sus aportes a la química y de la fundación de la Asociación Internacional de Sociedades Químicas. La conmemoración enfatiza la contribución de la química como ciencia creativa esencial para mejorar la sostenibilidad de nuestros modos de vida y para resolver los problemas globales y esenciales de la humanidad, como la alimentación, el agua, la salud, la energía o el transporte”.

Este parece un buen motivo para proclamar un año internacional de la química, sin embargo para aquellos que nos dedicamos de una forma u otra a la investigación en temas químicos -y que duda cabe de que en la investigación en carbones, materiales carbonosos y procesos donde intervienen los carbones en general, la química está casi siempre presente- quizá deberíamos tener entre nuestros objetivos, aunque pudiera sonar algo pretencioso, la concienciación al público en general de la importancia de nuestro trabajo más allá de cualquier año de la química.

Hace algunos meses alguien me sugirió la posibilidad de hacer un número especial del Boletín del Grupo Español del Carbón dedicado a la química de los carbones, como contribución a este año internacional de la química. En principio, la idea me pareció buena, sin embargo después de pensar sobre ello llegué a la conclusión de que la práctica totalidad de los artículos y reseñas que se publican en ese boletín versan de una forma directa o implícita sobre la química del carbono (o del carbón si se prefiere). Así pues, creo que desde su origen nuestro boletín cumple, en la medida de sus posibilidades, con ese objetivo de dar a conocer y concienciar al público de como los avances en la investigación sobre carbones puede contribuir al bienestar de la humanidad. Sin

embargo, la disculpa de este número especial, que no lo será, no ha estado nada mal, ya que la respuesta a la propuesta por parte de aquellos a quienes pedimos su contribución ha sido francamente buena y hemos recibido un buen número de artículos que iremos publicando en éste y los siguientes boletines. Así, observareis que ya en el anterior boletín, dedicado al grafeno, aumentamos el número de artículos, pasando de uno, como venía siendo habitual, a cinco y que este número “no especial sobre el año de la química” consta de tres artículos sobre electroquímica, química superficial de materiales carbonosos y química de breas, además de cinco reseñas de tesis doctorales, todas ellas relacionadas con la química de los carbones. Parece pues, que un año internacional de la química no nos ha venido nada mal para potenciar el Boletín.

Aprovechamos para recordaros a todos la celebración de la XI Reunión del Grupo Español del Carbón, del 23-26 de Octubre en Badajoz, donde sin duda también se hablará, discutirá y se compartirá mucha química relacionada con el carbón y materiales carbonosos.

Por nuestra parte, esperamos seguir haciendo que este boletín sea una herramienta para la difusión de los avances en el mundo de los materiales carbonosos, lo cual, como siempre decimos, sólo es posible con vuestras contribuciones, así pues sigamos haciendo que este sea uno de nuestros objetivos en los siguientes “años no internacionales de la química”.



El GEC con el
Año Internacional de la
QUÍMICA
2011

Modificación de carbones activados mediante métodos electroquímicos

R. Berenguer¹, J.P. Marco-Lozar², C. Quijada³, D. Cazorla-Amorós², E. Morallón¹

¹Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales.

Universidad de Alicante. Apdo. 99 – 03080 Alicante. España.

²Departamento de Química Inorgánica e Instituto Universitario de Materiales.

Universidad de Alicante. Apdo. 99-03080 Alicante. España

³Departamento de Ingeniería Textil y Papelera.

Universidad Politécnica de Valencia, Pza. Ferrandiz y Carbonell, 03801, Alcoy (Alicante). España.

1 Preparación y optimización de materiales carbonosos

Las aplicaciones de los carbones activados (CA), y en general de los materiales carbonosos, dependen principalmente de sus propiedades fisicoquímicas, tales como el área superficial, las propiedades texturales y la química superficial. Particularmente, la presencia de grupos oxigenados superficiales (GOS) es muy importante en sus aplicaciones [1-6]. Así, los GOS pueden incrementar la afinidad del CA por una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos y, por tanto, mejorar sus prestaciones en la eliminación-adsorción de algunos contaminantes y en la recuperación de metales [3,4]. Además, determinan el carácter hidrófobo y las propiedades ácido-base de los materiales carbonosos y actúan como puntos de anclaje de otras moléculas que ejercen de ligandos, catalizadores y/o reactivos en numerosas reacciones de interés [5]. Por otro lado, la presencia de GOS parece tener un papel muy relevante en el aumento de la (pseudo)capacidad de los materiales carbonosos para aplicaciones de almacenamiento de energía en supercondensadores [6].

Las propiedades de los CAs están determinadas por la naturaleza del material precursor y por el método y las condiciones de activación. Si bien estas propiedades pueden ser modificadas mediante un post-tratamiento adecuado, esta etapa se reserva principalmente para modificar la naturaleza y concentración de GOS, mientras que las propiedades texturales son normalmente optimizadas mediante la elección adecuada del procedimiento y las condiciones de activación.

Las técnicas de post-tratamiento más estudiadas y aplicadas han sido el tratamiento térmico en fase gas, que emplea mezclas oxidantes de O₂ o N₂O con gases inertes, como N₂ o Ar, entre 350-500°C o condiciones reductoras con N₂, Ar o H₂ a elevadas temperaturas (600-1000°C), y el tratamiento químico en fase líquida, que utiliza oxidantes como HNO₃, H₂O₂, (NH₄)₂S₂O₈, NaOCl, o en fase gaseosa con O₃ o Cl₂, aunque también se han introducido otros métodos de oxidación con plasma de oxígeno y condiciones supercríticas. En general, la oxidación química en fase gaseosa o líquida puede emplearse para incrementar la concentración de GOS, mientras que la eliminación de grupos se puede llevar a cabo selectivamente calentando en atmósfera inerte [7].

Sin embargo, a pesar de haber sido ampliamente estudiados y empleados, los métodos químicos convencionales de post-tratamiento no son lo suficientemente adecuados para modificar de un modo simple y selectivo la química superficial de los materiales carbonosos. Esto se debe principalmente a la mayor complejidad instrumental y operacional que se deriva de trabajar con gases y/o elevadas temperaturas y a que tanto el poder oxidante de un agente químico determinado, como

la extensión de las reacciones en las que participa, no pueden ser modulados ni controlados fácilmente. De esta forma, la falta de control en la química superficial de los materiales carbonosos contrasta con el avanzado estado del arte en la optimización y control de su forma y/o estructura porosa.

Consecuentemente, resulta necesario llevar a cabo una investigación mucho más exhaustiva y profunda en métodos y herramientas que permitan un mayor control de la concentración y naturaleza de los GOS en los materiales carbonosos y, por tanto, la optimización y adecuación de sus propiedades químicas para el diseño de materiales con aplicaciones específicas.

2 Introducción a la modificación electroquímica de materiales carbonosos

El uso generalizado de materiales carbonosos en sistemas electroquímicos comenzó en el siglo XIX y, desde entonces, son bien conocidos fenómenos como la oxidación o la corrosión de los materiales carbonosos en diversos procesos electroquímicos. Randin (1976) [8] primero y más tarde Kinoshita (1988) [9] fueron los primeros que realizaron una revisión de las propiedades electroquímicas de los materiales carbonosos. No obstante, apenas existen trabajos en los que se analice con detalle el efecto de los procesos electroquímicos sobre las propiedades fisicoquímicas de dichos materiales, ni tampoco estudios que traten de emplear el método electroquímico como una herramienta de modificación de dichas propiedades.

Esencialmente, el método electroquímico se basa en la reacción de oxidación o reducción que experimenta un material carbonoso cuando se somete a un potencial o corriente eléctrica. La modificación electroquímica puede ser directa, cuando es consecuencia del potencial eléctrico alcanzado, o indirecta, cuando se produce por la acción de especies generadas electroquímicamente durante el proceso electroquímico.

Entre los diferentes tipos de celdas electroquímicas, las del tipo filtro-prensa (Figura 1) son las más ampliamente utilizadas a escala industrial y, por tanto, se presentan entre las más adecuadas para llevar a cabo estudios fundamentales y aplicados de modificación electroquímica de materiales carbonosos [10]. Algunas de sus numerosas ventajas son (i) su construcción sencilla y facilidad de escalado; (ii) su gran adaptabilidad a un amplio abanico de materiales electródicos y formas de electrodo, incluyendo electrodos tridimensionales; (iii) distribución de corriente y potencial uniforme; y (iv) su gran versatilidad (adaptables a la conexión eléctrica monopolar y bipolar, distribución hidráulica externa o interna, facilidad para incorporar membranas de intercambio iónico y promotores de turbulencia, etc.) [11].

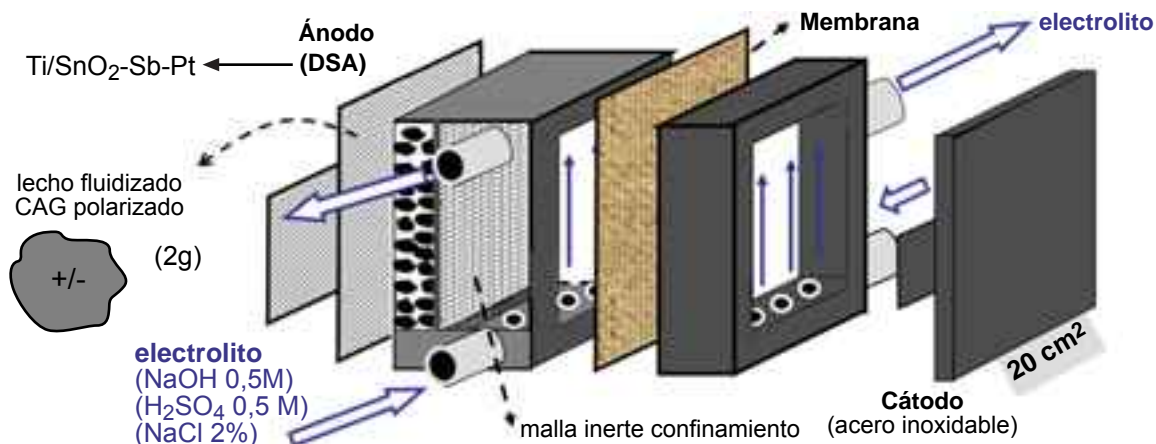


Figura 1. Esquema de la celda filtro-prensa empleada en los experimentos de modificación electroquímica de CA.

Frente a los métodos convencionales de modificación de materiales carbonosos, los métodos electroquímicos presentan numerosas ventajas [12]: (i) el reactivo es el electrón (la electricidad), el cual se suministra fácilmente in-situ a través de una fuente de corriente continua, por lo que no necesita ninguna manipulación ni transporte; (ii) el tratamiento puede ser interrumpido inmediatamente y puede llevarse a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica; (iii) las condiciones de reacción pueden reproducirse con elevada precisión; y (iv) los procesos de oxidación y reducción son más selectivos y fácilmente controlables a través de la selección del potencial o programa/método electroquímico aplicado.

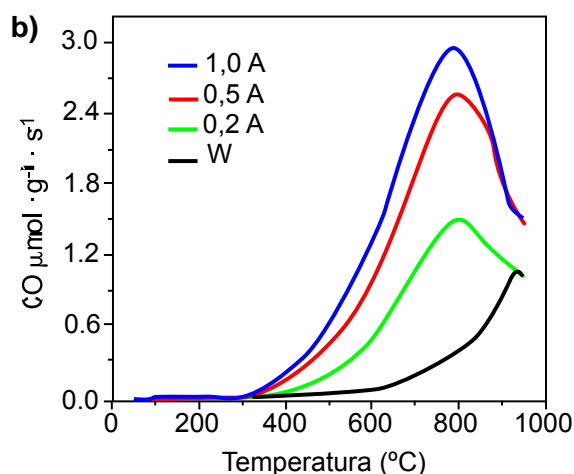
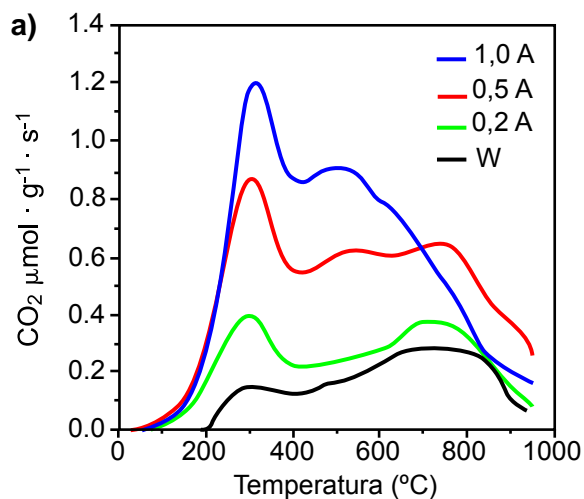
A pesar de sus numerosas ventajas, los métodos electroquímicos parecen haber pasado desapercibidos en comparación con los métodos convencionales, y no han sido ni muy estudiados ni muy utilizados con el propósito de modificar la química superficial de los materiales carbonosos [8-10,13-20] o en la regeneración de carbones activados saturados con contaminantes [21]. En particular, muy pocos estudios se han centrado en la modificación electroquímica de carbones activados [10,19,20]. Además, no existen estudios comparativos que incluyan la técnica electroquímica y en los que se analice, para un mismo material carbonoso, la influencia del método de modificación. De esta forma, hasta el momento no se pueden comparar directamente la eficiencia e idoneidad de la modificación electroquímica con las de los otros métodos.

3 Estudio de la modificación electroquímica de las propiedades de carbón activado

La Figura 2 presenta los perfiles de desorción a temperatura programada (DTP) de las muestras de carbón activado original (Waterlink Sucliff Carbons 207A) y las tratadas anódicamente (NaCl 2 %) o catódicamente (NaOH 0,5 M) a diferentes intensidades de corriente. Como se puede observar, tanto el tratamiento anódico (figuras 3.a y 3.b) como el catódico (figuras 3.c y 3.d) conllevan una importante oxidación del carbón activado, que queda patente por el incremento de los grupos oxigenados superficiales, tanto los que se desprenden dando CO₂ como los que lo hacen dando CO.

El grado de oxidación observado para el tratamiento anódico, en cualquiera de los electrolitos, es mayor que el catódico y aumenta, progresivamente y de un modo controlado, con la corriente aplicada (ver figuras 3.a y 3.b) y el tiempo de tratamiento. Dicha oxidación anódica es el resultado de la combinación

de las oxidaciones directa e indirecta, por las especies oxidantes electrogeneradas en los diferentes electrolitos (radicales hidroxilo, Cl₂, etc.). Así, en medio NaCl, el tratamiento anódico causa el mayor grado de oxidación de los tres electrolitos estudiados (ver más adelante en la Figura 5), debido a la electrogeneración de cloro (Cl₂) y/o radicales cloro. En particular, y en base a los resultados de DTP de CA modificado con otros ánodos más eficientes, el tratamiento anódico en NaCl puede aumentar hasta 6 veces el grado de oxidación del CA original, aumentando hasta 8 y 4,5 veces la cantidad de grupos que se desprenden dando CO₂ y CO, respectivamente. Por otro lado, dicho tratamiento produce un grado de oxidación 1,5 veces mayor al que produce el tratamiento químico con (NH₄)₂S₂O₈ en 5h, e incluso ligeramente superior al que produce el mismo agente químico en 24h.



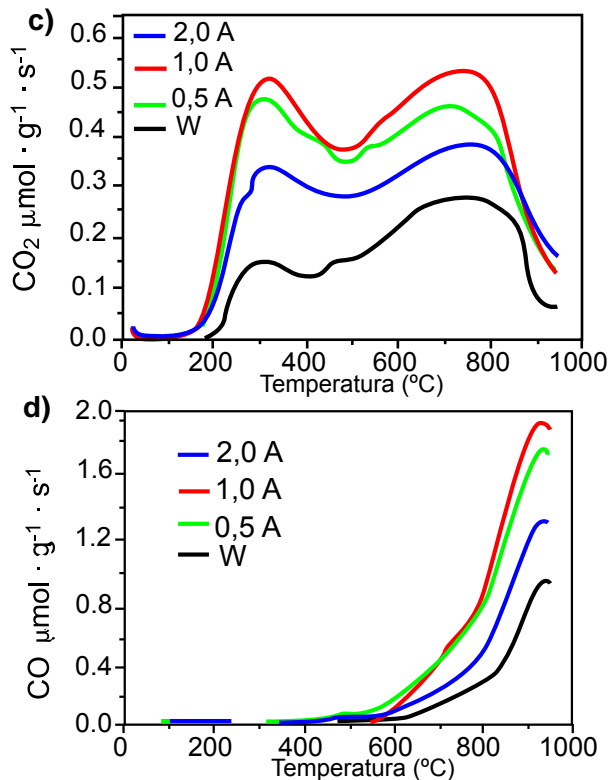


Figura 2. Perfiles de DTP de las muestras de carbón activado original (W) y las tratadas anódicamente en NaCl al 2% (a y b) o catódicamente en NaOH 0,5 M (c y d) a diferentes intensidades de corriente.

La oxidación catódica se atribuye a la formación de peróxido y otras especies oxidantes producidas en la electro-reducción del oxígeno disuelto en el electrolito. El grado de oxidación catódica aumenta con la intensidad de corriente hasta alcanzar un máximo (figuras 2.c y 2.d) y a continuación disminuye debido a un, cada vez más importante, efecto del potencial catódico negativo. De acuerdo con el mecanismo general de electro-reducción de oxígeno (Figura 3), el proceso de oxidación indirecta en medio alcalino es mayor que en medio ácido y en medio NaCl es poco significativo

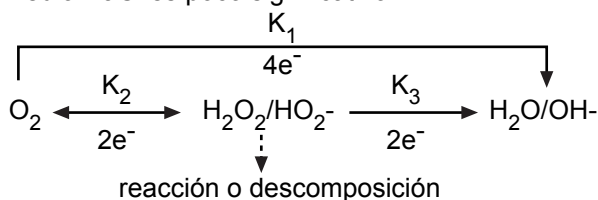


Figura 3. Mecanismo general de electro-reducción de oxígeno [22].

Como se puede observar en la Figura 4, la forma de los perfiles de DTP de CO₂ y de CO de las

muestras modificadas electroquímicamente varía sensiblemente dependiendo de la naturaleza del electrolito. Las diferencias en los perfiles de DTP indican que la estabilidad térmica y, consecuentemente, la naturaleza de los GOS generados es muy diferente. Así, además de poder controlar el grado de oxidación mediante la corriente aplicada y el tiempo de tratamiento, el método electroquímico permite también controlar, en cierto grado, la cantidad y proporción de los diferentes tipos de grupos oxigenados superficiales, mostrando, por tanto, una mayor selectividad.

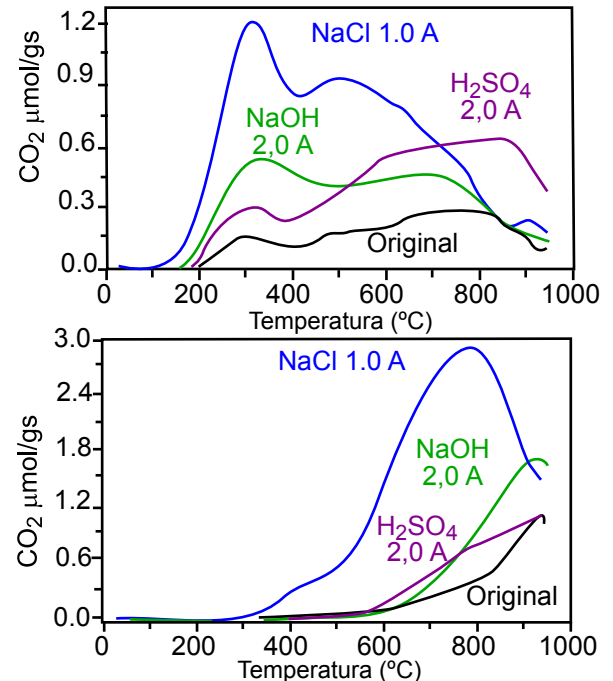


Figura 4. Perfiles DTP de las muestras de carbón activado original (W) y las tratadas anódicamente a diferentes intensidades de corriente en diferentes electrolitos.

La Tabla 1 resume las principales propiedades texturales, como el área superficial aparente (S_{BET}), el volumen total de microporos (V_{DR}(N₂)) y el volumen de microporos más estrechos (V_{DR}(CO₂)) para las muestras de carbón activado tratadas anódicamente en los distintos electrolitos. En la tabla también aparecen los datos del carbón activado no tratado (original).

Como se puede observar, el tratamiento anódico no produce una modificación significativa de la textura porosa del carbón activado, al menos en las condiciones estudiadas. La ligera disminución en la porosidad puede atribuirse al incremento, previamente observado, de la cantidad de grupos oxigenados superficiales, los cuales podrían destruir

Tabla 1. Caracterización de la porosidad de la muestra de carbón activado original (W) y las muestras modificadas anódicamente a diferentes intensidades de corriente y en diferentes electrolitos.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _{DR} (N ₂)(cm ³ /g)	V _{DR} (CO ₂)(cm ³ /g)
W	875	0,37	0,29
NaOH 0,5 A	738	0,32	0,26
NaOH 1,0 A	759	0,32	0,26
NaOH 1,5 A	816	0,34	0,26
NaOH 2,0 A	786	0,33	0,27
H ₂ SO ₄ 0,5 A	803	0,34	0,28
H ₂ SO ₄ 1,0 A	827	0,36	0,27
H ₂ SO ₄ 1,5 A	789	0,35	0,27
H ₂ SO ₄ 2,0 A	828	0,35	0,27
NaCl 0,2 A	848	0,37	0,22
NaCl 0,5 A	769	0,34	0,23
NaCl 1,0 A	775	0,35	0,30

o bloquear parte de la porosidad.

4 Conclusiones

El estudio de la modificación electroquímica en distintas condiciones muestra que, variando las condiciones y variables del proceso, mediante métodos electroquímicos se puede llevar a cabo una modificación selectiva de materiales carbonosos, tanto en la naturaleza como en la cantidad de los grupos oxigenados superficiales, todo ello sin modificar sensiblemente la textura porosa del carbón activado.

Dada la elevada generación de GOS producida por el tratamiento anódico en medio NaCl, recientemente se ha llevado a cabo un estudio comparativo [23] entre este método y la modificación química convencional mediante algunos de los agentes oxidantes en fase líquida más empleados y estudiados en la bibliografía (HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ y H_2O_2). Los resultados preliminares han mostrado que, además de poder generar mayores cantidades de grupos oxigenados y de ser más eficiente, el método electroquímico es más homogéneo, progresivo y controlado que el de oxidación química convencional. Por tanto, la modificación electroquímica se presenta como una técnica válida de post-tratamiento y preparación de materiales carbonosos para diversas aplicaciones.

5 Agradecimientos

Se agradece la financiación por parte del Ministerio de Ciencia e Innovación (proyectos MAT2007-60621 y MAT2010-15273).

6 Referencias

- ¹ B.R. Puri. Chemistry and physics of carbon. Marcel Dekker, New York. 6 (1970) 191-22.
- ² C.O. Ania, T.J. Bandosz. In Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. T.J. Bandosz Ed., Elsevier (2006) 159-230.
- ³ F. Derbyshire, M. Jagtoyen, R. Andrews, A. Rao, I. Martín-Gullón, E. Grulke. Chemistry and physics of carbon, Vol.27. Marcel Dekker: New York; (2001) 1-66.
- ⁴ C.Y. Yin, M.K. Aroua, W.M.A.W. Daud. Sep. Purif. Technol. 52 (2007), 403-415.
- ⁵ F. Rodríguez-Reinoso. Carbon 36 (1998) 159-175.
- ⁶ M.J. Bleda-Martínez, A. Maciá-Agulló, D. Lozano-Castelló, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. Carbon 43 (2005) 2677-2684.
- ⁷ C.A. León y León, L.R. Radovic. Chemistry and Physics of Carbon, P.A. Thrower (Ed.), Vol. 24, Marcel Dekker, NY, (1994) 213-310.
- ⁸ J.P. Randin, in Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, VOL. VII, A.J. Bard, Ed., Dekker, New York, NY (1976).
- ⁹ K. Kinoshita. Carbon: electrochemical and physicochemical properties. New York: Wiley (1988).
- ¹⁰ R. Berenguer, J.P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón. Carbon 47 (2009) 1018-1027.
- ¹¹ J.R. Ochoa Gómez. Electrosíntesis y Electrodiálisis. Fundamentos, aplicaciones tecnológicas y tendencias. Editorial McGraw-Hill (1996).
- ¹² D. Pletcher, F.C. Walsh. Industrial electrochemistry. Chapman and Hall (1990).
- ¹³ M. Ishifune, R. Suzuki, Y. Mima, K. Uchida, N. Yamashita, S. Kashimura. Electrochim. Acta 51 (2005) 14-2.
- ¹⁴ L. Szazdi, J. Gulyas, B. Pukanszky. Compos. Part A: Appl. Sci. 33 (2002) 1361-1365.
- ¹⁵ L. Szazdi, J. Gulyas, B. Pukanszky. Compos. Inter. 9 (2002) 219-32.
- ¹⁶ K. Kinoshita, J.A.S. Bett. Carbon 11 (1973) 403-411.
- ¹⁷ Y.Y. Shao, G.P. Yin, J. Zhang, Y.Z. Gao. Electrochim. Acta 51 (2006) 5853-5857.
- ¹⁸ C.M. Yoo, D. Long, S.M. Jang, W. Qiao, L. Ling, J. Miyawaki, C.K. Rhee, I. Mochida, S.H. Yoon. Carbon 49 (2011) 96-105.
- ¹⁹ S.S. Barton, M.J.B. Evans, E. Halliop, J.A.F. MacDonald. Langmuir 13 (1997) 1332-1336.
- ²⁰ M.P. Mehta, J.R.V. Flora. Water Res. 31 (1997) 2171-2176.
- ²¹ R. Berenguer, J.P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón, Carbon 48 (2010) 2734-2745.
- ²² E. Yeager. Electrochim. Acta 29 (1984) 1527-1537.
- ²³ R. Berenguer. Tesis Doctoral (2010).

Breas: origen, composición y comportamiento en pirólisis

Marcos Granda

Instituto Nacional del Carbón, CSIC. C/Francisco Pintado Fe 26. 33011- Oviedo.

Las breas son conocidas desde la antigüedad por sus excelentes propiedades como material de recubrimiento y de protección ante el agua y disoluciones salinas. Mencionar a modo anecdótico que las primeras citas históricas que hacen referencia a la breas se encuentran en el Génesis (6.14) "Haz para ti un arca de maderas bien acepilladas: en la arca dispondrás celditas y las calafatearás con breas por dentro y por fuera" y en el Éxodo (2.3) "Mas como no pudiera ocultarlo más tomó para él una cestita de papiro y la calafateó con breas y poniendo en ella al niño, la dejó entre los juncos de la orilla".

En la actualidad, el uso de técnicas analíticas avanzadas ha permitido profundizar en el

conocimiento de las breas mostrándonoslas como algo más que un material de recubrimiento y protección. Las breas están constituidas por compuestos de naturaleza aromática susceptibles de ser transformados, mediante procesos térmicos controlados, en estructuras gráficas o pseudo-gráficas, lo que convierte a las breas en excelentes precursores de materiales de carbono. La complejidad químico-estructural de las breas hace que variaciones en las condiciones operacionales de estos procesos térmicos (denominados carbonización) originen materiales con una estructura y propiedades muy distintas. Así, las breas pueden ser extruídas a través de finos orificios dando lugar a fibras; así mismo, también pueden ser

compactadas originando grafitos de alta densidad e incluso, mediante tratamiento térmico y activación, son capaces de generar excelentes materiales para el almacenamiento de energía.

La transformación de brea en un determinado material de carbono requiere un conocimiento previo de las características físico-químicas de la brea y de las reacciones químicas involucradas en esa transformación. A estos dos aspectos son a los que nos referiremos en el presente artículo.

Tipos de breas

Las principales materias primas para la obtención de brea son el carbón (alquitrán de hulla) y el petróleo (corrientes de refino), si bien cualquier fuente rica en carbono es un potencial precursor de brea.

La obtención de brea a partir de alquitrán se basa en un proceso de destilación (Figura 1), que rinde una serie de fracciones líquidas con distintas aplicaciones industriales, y un residuo sólido denominado brea que se destina mayoritariamente a la preparación de ánodos de carbono y electrodos de grafito. En la primera etapa de destilación, el alquitrán pasa por una columna donde se eliminan los BTX (benceno, tolueno y xilenos) y el agua. A continuación, el alquitrán deshidratado pasa a una segunda columna donde sufre una nueva rectificación y se recogen las naftas, aceite de naftaleno y aceite de lavaje. Estas fracciones constituyen entorno al 20% del alquitrán deshidratado, siendo la del aceite de naftaleno la que tiene mayor interés industrial por dar lugar al hidrocarburo que da nombre al aceite. La fracción obtenida en la parte inferior de esta segunda columna es la brea blanda, la cual pasa a un reactor de proceso donde se calienta a temperaturas cercanas a los 400 °C, y a continuación, a una tercera columna de destilación donde se le ajustan sus parámetros (fundamentalmente el punto de reblandecimiento) de acuerdo con la ulterior utilidad a que se destinará la brea. Esta destilación tiene lugar en condiciones adiabáticas (con o sin vacío) y, además de la brea, se recoge una fracción (255-400 °C), denominada aceite de antraceno, que constituye aproximadamente el 30% del alquitrán deshidratado y que fundamentalmente se destina a la producción de negro de carbón. El rendimiento en brea del proceso global es entorno al 50 %.

Por destilación fraccionada del alquitrán se obtienen básicamente dos tipos de breas: ligantes y de impregnación. Las primeras se utilizan como aglomerante de partículas de coque de petróleo en la preparación de ánodos de carbono para la industria del aluminio y electrodos de grafito para los hornos de arco eléctrico en la industria metalúrgica de la fundición. Las segundas, se utilizan para densificar los electrodos anteriormente mencionados.

La producción industrial de brea a partir de derivados de petróleo es más compleja y variada. Esto se debe a que a diferencia del alquitrán, en que la brea es el producto estrella de su destilación, en el caso del complejo entramado del refino petrolero, la brea es un producto secundario. Las alimentaciones habitualmente utilizadas para la producción de breas de petróleo son el *fuel-oil* de pirólisis, procedente del craqueo térmico de naftas para producir etileno, y los aceites decantados de las unidades de craqueo catalítico de gasoil de vacío. Este tipo de breas se suele utilizar casi exclusivamente como agente de impregnación en procesos de densificación.

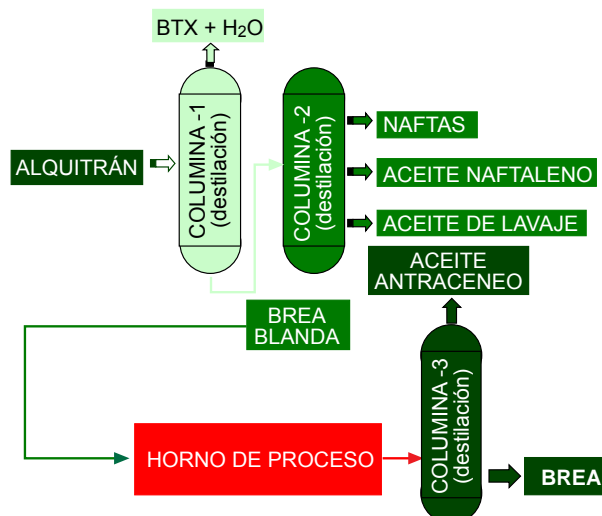


Figura 1. Esquema del proceso industrial de producción de brea a partir de alquitrán.

Además de las aplicaciones industriales anteriormente mencionadas, tanto breas de alquitrán de hulla como breas de petróleo han sido y son utilizadas en la preparación de materiales de carbono avanzados (fibras, grafitos, matrices de materiales compuestos, etc.). Sin embargo, su uso en estos campos requiere a menudo adaptar sus características de 'fábrica' a los requerimientos de la aplicación concreta a que se van a destinar. Por ello, las breas industriales suelen ser sometidas a post-tratamientos dirigidos a incrementar su rendimiento en carbono, elevar su punto de reblandecimiento y, en definitiva, mejorar sus propiedades como precursor de los materiales a preparar. Dentro de estos tratamientos cabe destacar los tratamientos térmicos en atmósfera controlada y los tratamientos oxidativos [1].

De menor relevancia por su volumen de producción, pero de gran trascendencia por las características y alto valor añadido del producto final, son las breas sintéticas preparadas a partir de un determinado hidrocarburo aromático policíclico. En este sentido cabe reseñar la importancia que en su día tuvo la brea producida por Mitsubishi a partir de naftaleno mediante polimerización catalítica con trifluoruro de boro. Esta brea, diseñada a la carta, palió, al menos en parte, las deficiencias de las breas de alquitrán de hulla y petróleo a la hora de utilizarlas como precursores de materiales avanzados. En efecto, a partir de naftaleno fue posible sintetizar breas con características tan peculiares que han permitido preparar materiales tan específicos como fibras de mesofase [2]. Esta ruta de síntesis, abandonada hoy en día, constituyó un hito en el desarrollo de breas con propiedades pre-definidas.

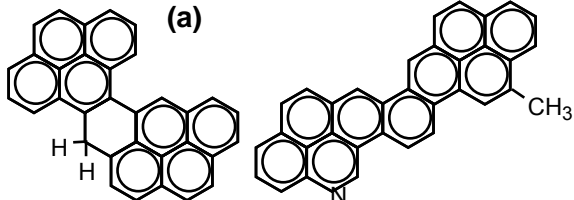
Más recientemente, y en línea con el desarrollo de breas a la carta, cabe mencionar la exitosa polimerización de aceite de antraceno (fracción pesada de la destilación del alquitrán de hulla, Figura 1) por tratamiento con aire [3]. Mediante este procedimiento, se obtuvieron breas carboquímicas que, por su composición y pureza, bien pudieran ser consideradas como intermedias a lo que son las breas de alquitrán de hulla y las breas sintéticas. La versatilidad de su proceso de preparación, actualmente en fase semi-industrial [4], llega hasta tal punto que mediante ligeras modificaciones en los parámetros de planta es posible preparar breas con características ligantes, de agentes de impregnación o de precursores de materiales de carbono avanzados (fibras de carbono).

Composición química estructural de las breas

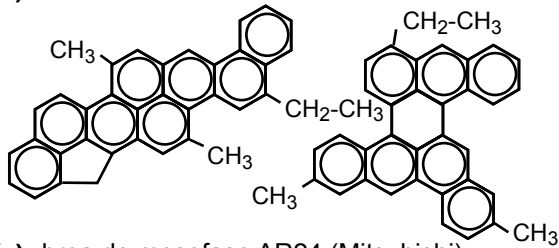
La composición de las breas es extremadamente compleja, Figura 2. Están constituidas por cientos e incluso miles de compuestos en concentraciones diferentes y variables de unas breas a otras, aún incluso cuando tienen un mismo origen (carboquímico, petroquímico, etc.).

Estos compuestos son aromáticos y policíclicos, y se diferencian unos de otros en los grupos funcionales, estructura y tamaño molecular.

1 de cada 4 moléculas contiene un grupo $\text{CH}_2\text{-CH}_3$



(b) 1 de cada 4 moléculas contiene un átomo de S



(c) breas de mesofase AR24 (Mitsubishi)

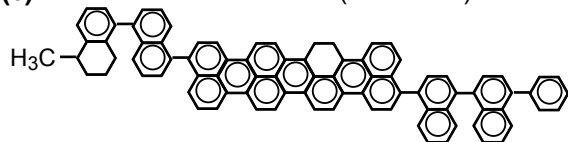


Figura 2. Estructura molecular promedio de (a) breas de alquitrán de hulla, (b) breas de petróleo y (c) breas sintéticas de naftaleno.

Los compuestos presentes en la fracción soluble de una breas abarcan un rango de pesos moleculares comprendido entre ~ 150 y 2500 uma [5], Figura 3. El coroneno (290 uma), uno de los compuestos de mayor peso molecular que se puede identificar mediante cromatografía de gases/espectrometría de masas se encuentra en la zona del máximo en la curva de distribución de pesos moleculares. Este hecho nos da una idea de la enorme complejidad de la breas, ya que una parte importante de los compuestos que la constituyen no pueden ser identificados por técnicas analíticas convencionales.

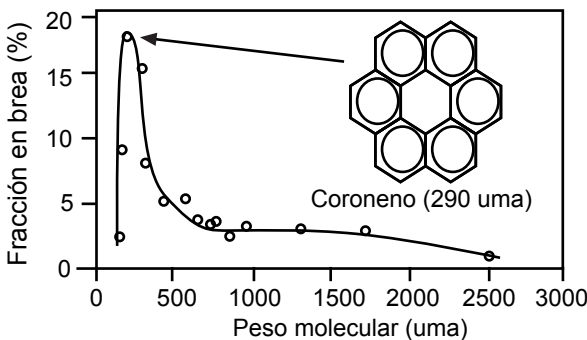


Figura 3. Distribución de pesos moleculares de una breas. Adaptado de Boenigk y col. [5].

En cuanto a su funcionalidad, los compuestos de la breas se pueden agrupar en las siguientes clases [6]:

- Hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP)
- HAP alquilsustituídos
- HAP parcialmente hidrogenados
- Oligoarilos y oligoarilmetanos

- HAP heterosustituídos: fenoles y aminas aromáticas
- Derivados carbonílicos y azacarbonílicos de los HAP
- Compuestos policíclicos heteroaromáticos (benzohomólogos del pirrol, furano, tiofeno y piridina).

Los HAP son los compuestos predominantes en las breas. Son de gran importancia, no tanto por su concentración si no por su número, los compuestos policíclicos heteroaromáticos derivados del pirrol, furano, tiofeno y piridina. El resto de compuestos, aunque presentes en las breas, no se encuentran tan concentrados como los anteriores.

De acuerdo con su estructura, los compuestos aromáticos se pueden clasificar en catacondensados y pericondensados [6], Figura 4. Para establecer este criterio de clasificación, los centros de los anillos benzenicos son sustituidos por puntos y éstos se conectan con líneas. Si la unión da lugar a un sistema abierto y continuo el compuesto es catacondensado. Por el contrario, si lo que se origina es un sistema cerrado o abierto discontinuo (la discontinuidad la origina un anillo de cinco átomos), el compuesto es pericondensado. Los compuestos catacondensados, a su vez, pueden dividirse en ramificados (si un punto está conectado a otros tres) y no ramificados (cuando el punto a lo sumo se encuentra conectado a otros dos). Por su parte los compuestos pericondensados pueden ser de dos tipos, dependiendo de si todos los anillos que los constituyen son de seis átomos, en cuyo caso se denominan alternantes, o si contienen algún anillo de cinco átomos, no alternantes. Obviamente, todos los compuestos catacondensados son alternantes.

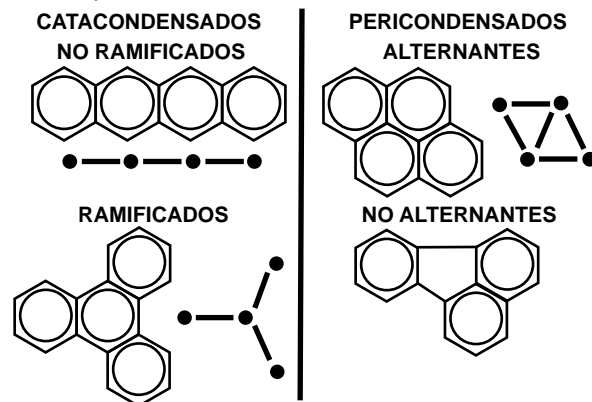


Figura 4. Clasificación de los HAP atendiendo a su estructura. Adaptado de Zander [6].

El que un compuesto tenga una estructura u otra es muy importante desde el punto de vista de su reactividad química y solubilidad. Así, los compuestos catacondensados ramificados son termodinámicamente más estables y químicamente menos reactivos que los no ramificados del mismo tamaño. Incluso dentro de un mismo grupo el comportamiento puede ser muy dispar. Por ejemplo, el naftaceno es del orden de 50 veces menos soluble en diclorometano que su isómero el benzo[a]antraceno, siendo ambos compuestos catacondensados no ramificados.

Por tanto, se puede decir, que si bien las breas están constituidas por un elevado número de compuestos que abarcan un amplio rango de pesos moleculares, estos compuestos se pueden agrupar, atendiendo a su estructura y funcionalidad, en un reducido número de clases. La predominancia de un tipo de compuestos sobre otro es un rasgo característico y distintivo de cada breas.

Una particularidad de las breas de alquitrán de hulla es que, junto con los compuestos de naturaleza aromática anteriormente mencionados, se encuentran unas partículas sólidas (~ 1 µm de diámetro) que tienen su origen en los procesos primarios de conversión del carbón (coquización). Estas partículas, presentes en el alquitrán, pasan posteriormente a formar parte de la brea. Debido a su origen e insolubilidad, estas partículas se denominan insolubles en quinolina primarios (IQs) y juegan un papel muy activo en los mecanismos de carbonización de la brea, como se verá más adelante.

Carbonización de breas

La transformación de brea en un material de carbono requiere necesariamente la aplicación de ciclos térmicos en el transcurso de los cuales, la brea pasa por diversos estadios para finalmente dar lugar a un material de carbono grafitizable o no grafitizable. A los procesos que originan el primer tipo de materiales son a los que nos referiremos en este artículo.

El proceso de carbonización es extremadamente complejo, como cabría esperar de la complejidad de la brea y de la temperatura a que transcurre el proceso (> 500°C). Sin embargo, puesto que lo más significativo es el crecimiento molecular y la formación de estructuras cristalinas tipo grafito, el proceso se puede esquematizar tal y como se muestra en la Figura 5.

Durante el proceso de carbonización, la brea inicialmente reblandece para formar una fase fluida, homogénea e isotrópica. Con el incremento en la temperatura de tratamiento, se produce la destilación de aquellos compuestos que son estables a su punto de ebullición y una serie de reacciones químicas que conducen a la formación de estructuras aromáticas condensadas de elevado peso molecular. El mecanismo por el que transcurren estas reacciones es difícil de establecer si bien la reacción

química dominante es la polimerización deshidrogenativa vía radicales libres [7]. El conjunto de todas estas reacciones químicas conduce a la formación de macromoléculas con una estructura laminar ordenada (mesógenos), las cuales se unen entre sí mediante fuerzas de Van der Waals en apilamientos paralelos (Figura 6), dando lugar a una fase cristalina comparable a los cristales líquidos propios de algunos compuestos orgánicos en su cambio de fase [8].

Estos apilamientos, aunque no se encuentran conectados, presentan un alto grado de compactación y son capaces de segregarse del medio isótropo formando pequeñas esferas, ópticamente anisótropas, que constituyen lo que se denomina mesofase (Figura 7). El inicio de la mesofase es un proceso instantáneo y homogéneo dentro de la fase isotrópica de la brea. Conforme aumenta la temperatura o el tiempo de residencia, un mayor número de moléculas adquieren las dimensiones adecuadas para ser incorporadas a las esferas de mesofase ya existentes. En ocasiones, si el proceso de carbonización es rápido, predomina la formación de nuevas esferas, pero cuando las condiciones de viscosidad son favorables, las esferas entran en contacto, chocan y se funden dando lugar a esferas de mayor tamaño. A este último fenómeno se denomina coalescencia.

El crecimiento y coalescencia de la mesofase continúa hasta que la viscosidad del sistema alcanza un valor tal que impide la movilidad, produciéndose la solidificación a coque (material de carbono grafitizable). El tamaño, morfología y orientación que presentan sus microestructuras cristalinas vistas al microscopio óptico es lo que se denomina textura óptica (Figura 8).

La temperatura de inicio, el grado de desarrollo de la mesofase y la temperatura de solidificación a coque, dependen de las condiciones experimentales utilizadas (velocidad de calentamiento, presión, agitación, etc.), pero sobre todo, de la composición

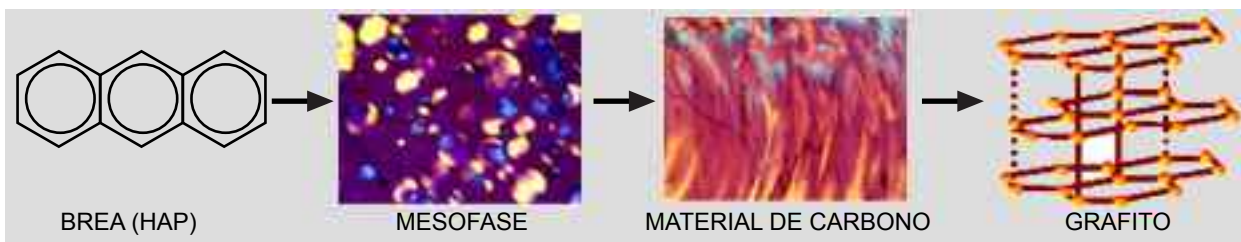


Figura 5. Esquema del proceso de carbonización/grafitización.



Figura 6. Asociación molecular y apilamiento de mesógenos.



Figura 7. Organización de mesógenos en esferas y formación de mesofase.

química de la brea de partida [1]. El intervalo de temperatura comprendido entre el inicio y endurecimiento de la mesofase es de especial relevancia puesto que no sólo condiciona los parámetros de operación para el procesado de la brea, sino que determina la microestructura cristalina del coque [8]. Así, las breas de alquitrán de hulla tienden a formar una mesofase en la que las esferas se encuentran rodeadas de las partículas de IQs. Estas partículas dificultan la coalescencia de la mesofase (Figura 9a), favoreciendo el crecimiento de las esferas por transferencia de masa desde la fase isótropa a las esferas ya formadas. La ausencia de estas partículas en las breas de petróleo, hacen que la mesofase evolucione de forma distinta, de manera que esferas de mesofase incipientes coexisten con esferas de mayor tamaño e incluso con amplias regiones de mesofase coalescida (Figura 9c). Este distinto comportamiento durante la formación y desarrollo de la mesofase, se hace extensible a la microestructura cristalina final del coque. Coques procedentes de breas de alquitrán de hulla suelen presentar microestructuras cristalinas heterogéneas constituidas por mosaicos, generalmente asociados a las zonas en que se concentran las partículas de IQs, y dominios fluidos (Figura 9b). Las breas de petróleo suelen conducir a coques con una textura óptica predominante de dominio fluido, y dependiendo de los casos, dominio fluido orientado (Figura 9d).

La microestructura cristalina de un material de carbono es un parámetro determinante, ya que de él dependen propiedades tan importantes como la dureza, resistencia eléctrica y mecánica, conductividad térmica, estabilidad frente a la oxidación, etc. Breas que dan lugar a coques con una textura óptica de dominios fluidos orientados tienen alta conductividad (eléctrica y térmica) y un coeficiente de expansión térmica muy pequeño (próximo a cero). Por tanto son los más apropiados para materiales que tengan que soportar altas temperaturas y fuertes cambios, así como proporcionar fuertes disipaciones energéticas. Por el contrario, coques con una textura óptica tipo mosaico generan materiales en los que destaca su alta resistencia mecánica. En definitiva, la elección de la brea de partida y las condiciones de procesado permiten pre-definir la estructura del material de carbono de acuerdo con su posterior aplicación [1,9]. Esta versatilidad es una de las principales características que poseen las breas como precursores de materiales de carbono.

Epílogo

El uso industrial de breas como ligantes y agentes de densificación en materiales de carbono utilizados por la industria del aluminio y la metalurgia se inició a finales del siglo XIX. Hoy en día, esta aplicación 'clásica' sigue siendo el principal mercado de las breas por volumen de consumo. No obstante, por su composición, altamente aromática, y la variedad de estructuras que rinden los materiales que originan mediante carbonización, la preparación de materiales de carbono avanzados a partir de breas constituye otro importante nicho de mercado en el que, en este caso, prima el valor añadido sobre el volumen de producción.

Agradecimientos

Deseo aprovechar la oportunidad que me brinda este espacio para agradecer a todos cuantos han contribuido a los resultados expuestos en este artículo y en especial a los doctores Rosa Menéndez, Ricardo Santamaría, Clara Blanco y Patricia Álvarez.

6 Referencias

- 1 M. Granda, R. Santamaría and R. Menéndez. "Coal-tar pitch: composition and pyrolysis behaviour" en *Chemistry and Physics of Carbon*, ed. L.R. Radovic, Marcel Dekker Inc. New York-USA, Vol. 28, págs. 263-330, 200.
- 2 I. Mochida, S. Yoon, Y. Korai, K. Kanno, Y. Sakai and M. Komatsu. "Mesophase pitch from aromatic hydrocarbons" en *Sciences of Carbon Materials*, eds. H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, Publicaciones de la Universidad de Alicante, págs. 259-285, 2000.
- 3 A.L. Fernández, M. Granda, J. Bermejo and R. Menéndez. "Air-blowing of anthracene oil for carbon precursors". *Carbon* 38, 1315-1322, 2000.
- 4 J.J. Fernández and F. Alonso. "Anthracene oil synthetic pitch: A novel approach to hybrid pinches". *Light Metals*, 499-502, 2004.
- 5 W. Boenigk, M.W. Haenel and M. Zander. "Structural features and mesophase formation of coal-tar pitch fractions obtained by preparative size exclusion chromatography". *Fuel* 69, 1226-1232, 1990.
- 6 M. Zander. "On the composition of pitches". *Fuel* 66, 1536-1539, 1987.
- 7 I.C. Lewis. "Chemistry of pitch carbonization". *Fuel* 66, 1527-1531, 1987.

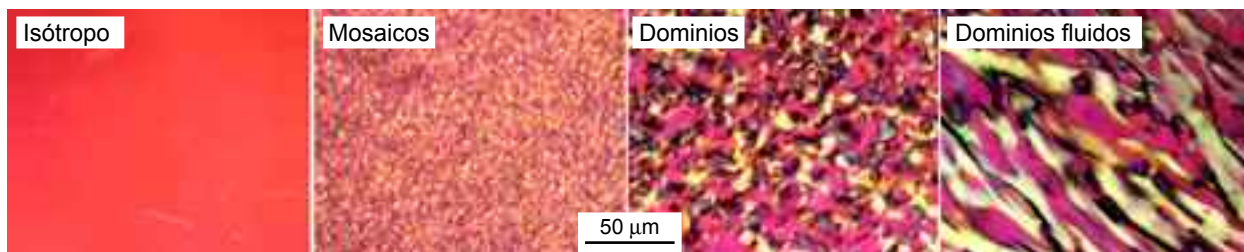


Figura 8. Textura óptica representativa de coques procedentes de brea.



Figura 9. Mesofase/coques procedentes de (a/b) brea de alquitrán de hulla y (c/d) brea de petróleo.

⁸ H. Marsh and R. Menéndez. "Mechanism of formation of isotropic and anisotropic carbons" en *Introduction to Carbon Science*, ed. H. Marsh, Butterworths London-UK, págs. 37-73, 1989.

⁹ M. Granda, C. Blanco and R. Santamaría. "Pitch-based carbon materials" en *Recent Research Developments in Material Science*, ed. S.G. Pandalai, Research Signpost Trivandrum-India, Vol. 5, págs. 105-125, 2004.

Química superficial de los materiales de carbón

F. J. Maldonado-Hódar, S. Morales-Torres, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín

Grupo de Investigación en Materiales de Carbón. Departamento de Química Inorgánica. F. de Ciencias. Universidad de Granada. Granada.18071.

1. Introducción

Si hay una palabra que defina a los materiales de carbón es, versatilidad. El diccionario de la RAE indica que es la "capacidad de adaptarse con facilidad y rapidez a diversas funciones" y eso es, desde el punto de vista práctico, lo que convierte a los materiales de carbón en fascinantes: uno queda con la sensación de que pueden valer para todo.

La primera cuestión que se plantea es qué entendemos por materiales de carbón. Ni que decir tiene que un material de carbón está compuesto fundamentalmente por átomos de carbono, pero compuestos como el fenol o el antraceno o materiales como el poliacronitrilo o la madera claramente no son materiales de carbón, sino de carbono. Ya en el primer número del Boletín del GEC (Agosto de 2005), J.A. Menéndez y F. Rodríguez Reinoso recogen esta controversia entre carbón – carbono, que como indican estos autores, no tiene ningún sentido en español dado que el término carbono solo hace referencia al elemento químico. También en el nº 9 del Boletín del GEC (Junio de 2008), Gregorio Marbán y Conchi Ania nos ofrecieron una excelente clasificación de los distintos tipos de materiales de carbón, y, ¡qué descanso! el diamante no se identifica como un material de carbón (gracias cinética, por contrarrestar la termodinámica).

Sabemos de la diversidad de los materiales de carbón, que pueden tener un origen muy diferente, ser preparados a partir de multitud de productos y técnicas (algunas muy básicas, lo que favorece por ejemplo, que comunidades en vías de desarrollo puedan acceder fácilmente a un material adecuado para purificar agua), con conformaciones distintas (nanoestructuras, polvo, capas delgadas, *pellets*, partículas), amorfos o cristalinos, caros o muy baratos, puros o con significativos niveles de cenizas, etc. Además, sabemos que responden bien cuando intentamos controlarlos para, mediante los tratamientos necesarios, adecuar sus características a un fin determinado. Esta "versatilidad" es sin duda la base de su aplicabilidad.

Independientemente del uso del carbón como combustible, los materiales de carbón se usan fundamentalmente como adsorbentes, catalizadores o soportes de catalizadores. Estas aplicaciones implican procesos de superficie, asociados por tanto a parámetros físicos: evidentemente a la magnitud (y accesibilidad) de la superficie, y en consecuencia a la distribución de tamaño de poros, y a las interacciones de dicha superficie con el medio, las cuales estarán determinadas por la naturaleza química. Estos parámetros son intrínsecos del material de carbón, es decir, dependen de su origen y tratamientos y en general, aquellos encaminados a modificar la textura porosa producen también ciertos cambios en la química superficial, y viceversa. Encontraremos pues en la bibliografía, un gran número de referencias encaminadas a la optimización

de los parámetros texturales y químicos mediante distintos tratamientos, su caracterización mediante una amplia batería de técnicas experimentales y, la relación de los mismos con el comportamiento de los materiales de carbón resultantes en las más diversas aplicaciones.

Otra cuestión que se puede plantear es a qué escala pretendemos analizar un material. Por ejemplo, en un carbón mineral y sus derivados hay partículas inorgánicas que están junto al carbón, pero no son carbón (incluso se pueden separar en cierta medida). Sin embargo, no solo aparecen en los análisis, sino que tienen gran influencia en los procesos de transformación del carbón (en todos los aspectos, incluido el económico y medioambiental), pues macroscópicamente ambas fracciones, orgánica e inorgánica, forman un todo en el material real.

Intentar acotar pues el contenido de este artículo resulta casi tan difícil como pintar con acuarelas una frontera sobre el mar: pronto quedaría difuminada e imprecisa. Intentaremos de esta manera presentar, de forma general, las características químicas más importantes de los materiales de carbón y las técnicas comúnmente usadas en su determinación.

2. Grupos funcionales

Las mismas razones de diversidad anteriormente expuestas hacen que la superficie del carbón no pueda ser analizada de forma particularizada, sino como un promedio, dado por un lado la existencia simultánea de funciones distintas y por otro, que las características de dichas funciones dependen a su vez del entorno en que se encuentran (por ejemplo, un grupo ácido carboxílico no tendrá siempre la misma fortaleza), y por tanto, el comportamiento químico de la superficie del carbón resulta complejo, siendo el resultado de las contribuciones individuales de las distintas funciones presentes.

En primer lugar, el distinto comportamiento físico, químico y estructural de los materiales de carbón surge ya de cómo se enlazan los propios átomos de carbono. Como se ha comentado anteriormente, Gregorio Marbán y Conchi Ania nos ofrecieron una excelente clasificación de los distintos tipos de materiales en función del tipo de enlace (hibridación) del carbono. La hibridación sp^3 conlleva a la formación de cuatro enlaces covalentes puros en el diamante, que son la base de su carácter isotrópico, aislante, gran dureza y escasa reactividad. La hibridación sp^2 es la más extendida entre la "fauna carbonosa", favorece la formación de anillos aromáticos que se distribuyen formando capas grafénicas. La ordenación de dichos planos (grado de grafitización) disminuye desde el grafito, con un empaquetamiento tridimensional de los mismos formando distintos alótropos cristalinos, hasta los carbones amorfos (carbones activos, negros de carbón) con una distribución aleatoria de planos grafénicos. También pueden presentar curvatura,

formando desde nanotubos hasta *fullerenos*, la forma del enrollamiento (ángulo quiral) también es determinante para las propiedades del material. La hibridación sp es típica en carbinos (poliinos ($-C\equiv C-C\equiv C-$) y cumulenos, ($=C=C=C=C=$). No obstante, muchas de las formas del carbón (*fullerenos*, espumas, nanotubos, geles, etc.) presentan átomos de carbono con distinta hibridación.

Los planos grafénicos son por otra parte finitos e imperfectos. Los átomos de carbono presentes en los bordes, cercanos a vacantes, formando parte de anillos no aromáticos o con pares de electrones no enlazados, presentarán un mayor grado de insaturación y consecuentemente, interaccionan más con el medio que el resto de átomos del plano grafénico. Son por tanto, sitios activos susceptibles de adsorber y reaccionar con mayor facilidad. Otros sitios activos están asociados a la presencia de heteroátomos (H, O, N, S, halógenos) que están formando parte de la estructura química del carbón como grupos funcionales, los cuales pueden estar presentes ya en los precursores o ser introducidos posteriormente por tratamientos químicos. A continuación se presentan los distintos tipos de grupos en función de su naturaleza química.

2.1. Grupos funcionales de oxígeno

Los grupos superficiales más ampliamente estudiados, son especies oxigenadas. En la Figura 1 se recogen los tipos de grupos funcionales oxigenados más comunes. La presencia de grupos oxigenados en la superficie del carbón es conocida desde comienzos del siglo XIX (1) así como la modificación del carácter ácido-base de la superficie del material mediante la introducción o eliminación de estos grupos. Tratamientos de oxidación en aire y la posterior eliminación de los grupos oxigenados por calentamiento en atmósfera inerte, favorecen la capacidad de adsorción de bases y ácidos, respectivamente (2). Los tratamientos de oxidación superficial del material de carbón se pueden inducir con distintos oxidantes, tanto en fase gas (aire, CO_2 , vapor de agua, etc.) como en disolución (H_2O_2 , persulfato amónico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, etc.) (3). Una amplia revisión de este tema ha sido recientemente publicada por J. Jaramillo y col. (4).

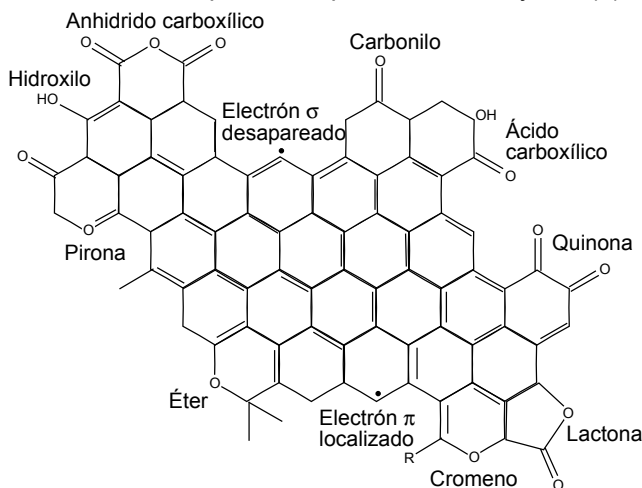


Figura 1. Representación de una capa grafénica que contiene los grupos funcionales oxigenados más comunes.

El concepto de grupos superficiales oxigenados ácidos y básicos fue introducido por Steenberg en 1944 (5). El consenso es mayor a la hora de identificar los grupos ácidos superficiales (carboxílicos, anhídridos, hidroxilos o lactonas)

mientras que el carácter básico ha sido asociado a grupos tipo cromeno, pirona y quinona, junto con los electrones π de los planos basales. M.A. Montes y col. (6) identifican los grupos pirona como los grupos funcionales oxigenados de naturaleza básica más importantes, mientras que otros grupos, fundamentalmente nitrogenados o diversas especies inorgánicas presentes en los materiales de carbón también pueden contribuir a la basicidad global del sistema.

2.2. Grupos funcionales de nitrógeno

En general el contenido en nitrógeno de los materiales de carbón suele ser bajo, debido a que no se forman grupos superficiales de nitrógeno por interacción con el aire. Así su contenido en carbones minerales raramente supera el 3%, encontrándose fundamentalmente en unidades acridina y benzoquinoleina. En la Figura 2 se muestran los grupos superficiales que más comúnmente aparecen en materiales de carbón.

Recientemente se ha producido un creciente interés por los materiales de carbón con altos contenidos en nitrógeno para diferentes aplicaciones tales como: catalizadores, soportes de catalizadores, electrodos de supercondensadores, adsorbentes, etc.

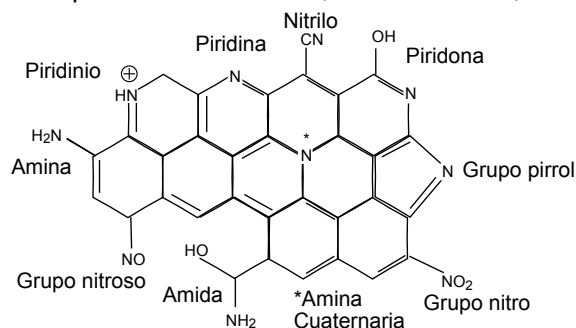


Figura 2. Representación de una capa grafénica que contiene los grupos funcionales nitrogenados más comunes.

Se pueden preparar materiales de carbón con altos contenidos en nitrógeno a partir de polímeros nitrogenados como los polímeros acrílicos (7), mediante polimerización con formaldehído de monómeros nitrogenados tales como hidroxipiridina, hidroxianilina, melamina, etc. (8) o bien introducirlos mediante tratamientos con reactivos químicos que lo contengan (urea, $CO(NH_2)_2$, amoniaco, NH_3 , ácido cianhídrico, HCN, etc.) (9). Es evidente que la naturaleza y composición de los grupos nitrogenados dependerá del material de partida y los tratamientos a los que es sometido cada material. Estos tratamientos implican reacción sólido-gas (ej. NH_3), o sólido-sólido compuesto nitrogenado-carbón mediante tratamiento térmico. Tratamientos a baja temperatura (por debajo de $525\text{ }^\circ\text{C}$) generan grupos lactamas, imidas y aminas de carácter relativamente ácido. Tratamientos a alta temperatura inducen la formación de N cuaternario (donde el N sustituye a un C en la capa grafénica) formando estructuras tipo piridina, N-6 o piridona y pirrol, N-5, presentando estos carácter básico. En consecuencia, el carácter ácido-base de la superficie, inducido por la presencia de estos grupos, estará determinado, tal como ocurriría con los grupos oxigenados, por la concentración y naturaleza de los distintos tipos de grupos (10).

2.3. Grupos funcionales de los halógenos

La capacidad de introducción de grupos halogenados depende de la naturaleza del carbón, de la

temperatura de tratamiento y del carácter oxidante del halógeno. En general, la reactividad de los halógenos con la superficie del carbón decrece al bajar en el grupo (con su carácter oxidante). Los tratamientos de halogenación se llevan a cabo también desde la fase gaseosa o líquida.

Materiales de carbón dopados con F encuentran grandes aplicaciones en diversos campos como recubrimientos, semiconductores, implantes biomédicos, lubricantes etc. Estas aplicaciones están basadas en sus excepcionales características físico-químicas, como dureza, resistencia, inercia química, hidrofobicidad, fricción, etc. (11)

La reacción del cloro con la superficie del carbón a partir de 200 °C genera enlaces covalentes C-Cl, produciéndose una mayor incorporación de cloro a mayor temperatura. El cloro puede adicionarse a carbonos insaturados generados por la eliminación del oxígeno lábil durante el calentamiento o por sustitución de átomos de hidrógeno en los grupos alifáticos (12). La introducción de cloro enlazado covalentemente a la estructura de los carbonos activados aumenta significativamente la acidez superficial total (disminuye el pH_{pzc}), sin embargo, la acidez de Brønsted disminuye al debilitarse los complejos superficiales de oxígeno adyacentes (13), compensándose este fenómeno con un incremento de la acidez tipo Lewis. Este hecho también influye enormemente el comportamiento de los carbonos activados clorados como soportes de catalizadores (14). Así, se ha puesto de manifiesto que los grupos de cloro actúan como centros de anclaje de las fases activas metálicas, modificando así su dispersión y comportamiento catalítico (15).

El Br se adiciona desde la disolución a los sitios insaturados de la superficie del carbón, usándose esta reacción para determinar el grado de insaturación, (16) mientras que desde el estado vapor produce fundamentalmente reacciones de sustitución de hidrógeno. El yodo también se fija en los sitios insaturados cuando se incorpora desde el vapor, mientras que desde sus disoluciones, acuosas o no, se incorpora por adsorción, que es además, reversible.

La eficiencia de los carbonos halogenados en la adsorción de metales en disolución es comparable a la de los carbonos con grupos de azufre, y los tratamientos son mucho más baratos.

2.4. Grupos funcionales de azufre

El contenido en azufre en los materiales de carbón es en general también bajo. No obstante, en especial los carbonos minerales y sus derivados pueden contener cantidades significativas de azufre (hasta 5-6% en peso) en diversas formas, tanto orgánicas como inorgánicas. Los complejos que contienen azufre son muy estables térmicamente y solo se pueden eliminar completamente con tratamientos en H₂ a alta temperatura (17). Los tratamientos de introducción de grupos azufrados en la estructura del carbón implican tratamientos térmicos del carbón con azufre elemental o con H₂S, CS₂ o SO₂. Por debajo de 600 °C los grupos oxigenados juegan un papel importante en la adición de azufre, formando tiofenoles o tioquinonas por reacciones de sustitución, mientras que a temperaturas más altas el H₂S reacciona directamente con el carbón (18).

La introducción de grupos de esta naturaleza, minimiza la adsorción de agua y favorece la adsorción de metales como el Pb, Cd o Hg de las

disoluciones, puesto que el azufre establece fuertes interacciones con estos metales (19).

2.5. Grupos funcionales de fósforo

El fósforo presente en los materiales de carbón procede fundamentalmente de los procesos de activación de diversos precursores con ácido fosfórico. Durante este proceso, se generan enlaces C-P o C-O-P, cuya concentración va disminuyendo al aumentar la temperatura de tratamiento porque en este sentido se favorece la formación de especies aromáticas. El P actúa como retardador de la combustión de los materiales de carbón (20).

2.6. Dopado con Boro

El boro se incorpora fácilmente a la estructura del carbón debido a su pequeño tamaño y capacidad de sustituir al C tanto con hibridación sp² o sp³. La incorporación del boro a la capa grafénica favorece la grafitización y evita la oxidación. La incorporación de boro incluye, entre otros métodos, tratamientos en disolución con ácido bórico, deposición desde la fase vapor (CVD) con BCl₃ (21), de CVD-plasma (22), y más recientemente técnicas sol-gel que permiten simultáneamente, el control de la mesoporosidad (23). Los materiales dopados con boro están llamando la atención de muchos investigadores dado sus aplicaciones electroquímicas (24).

2.7. Dopado con metales

Como hemos comentado anteriormente muchos materiales de carbón contienen una fracción inorgánica que influye en sus aplicaciones y/o procesos de transformación. Además, una de las aplicaciones más comunes de los materiales de carbón es el uso como soporte de fases activas metálicas, con objeto de desarrollar catalizadores para las más diversas aplicaciones. Parámetros tales como la sinterización o la lixiviación de la fase metálica implica la desactivación del catalizador por pérdida de centros activos.

En este sentido, se han desarrollado aerogeles y xerogeles de carbón dopados con metales activos en diversas reacciones. El objetivo es anclarlos a la superficie del carbón limitando de esta manera su capacidad de movimiento y consecuentemente, minimizando los procesos de desactivación antes descritos. No obstante, durante la carbonización, las sales metálicas precursoras descomponen e interaccionan con la fase orgánica, conllevando a distintos grados de reducción del metal mientras que la fase orgánica resulta más o menos grafitizada en función de la naturaleza del metal presente y la temperatura de tratamiento (25).

Los metales son introducidos en la disolución original, y de este modo, quedan homogéneamente distribuidos en el hidrogel orgánico e inducen importantes cambios texturales (26). Esta técnica experimental también permite la obtención de materiales compuestos carbón-óxidos inorgánicos (27). Los materiales preparados han mostrado ser activos en una gran variedad de reacciones, tales como la isomerización de alquenos o transformación de alcoholes (28), o en aplicaciones medioambientales para la descontaminación del aire (29) y del agua (30).

3. Técnicas de caracterización

Anteriormente hemos tratado de describir brevemente la diversidad de los materiales de carbón

y la posibilidad de modificar sus propiedades químicas a través de los tratamientos adecuados. En esta misma base, es fácil entender que la caracterización química no puede concretarse mediante una técnica aislada, sino más bien, debe realizarse mediante un conjunto de ellas, si es posible, basadas en principios de determinación diferentes (espectroscópicos, térmicos, reacción con moléculas sonda, etc.), que nos permitan tener una visión global del sistema. Como hemos comentado, la introducción de diversas funciones en el carbón influyen su carácter ácido-base, redox, hidrofílico – hidrofóbico, etc. y consecuentemente, sus efectos pueden ser evaluados por técnicas distintas. Además hay que destacar que estos tratamientos se realizan para un fin determinado, normalmente para optimizar las interacciones con determinadas sustancias (adsorción) o para desarrollar sitios activos en catálisis. De esta forma, el tratamiento habrá sido efectivo para el fin propuesto solo si los grupos generados son accesibles al adsorbato o al reactivo, es decir, para nada valen si se generan en rangos de porosidad inaccesibles a éstos. A continuación se comentan brevemente algunas de las técnicas de caracterización química más comunes, centrándonos más específicamente en el análisis de los grupos funcionales oxigenados por ser los más abundantes, aunque el resto grupos se analiza en general por las mismas técnicas.

La simple determinación del pH de una suspensión acuosa de carbón nos dará una idea de la naturaleza química global del mismo. Así pues, los grupos ácidos tipo Brönsted tenderán a ceder protones y los grupos básicos a captarlos, generando así superficies cargadas. Se definen el punto isoeléctrico (IEP) y el punto de carga cero (PZC), el primero corresponde al pH donde la carga superficial es nula, mientras que el segundo corresponde al pH donde el balance neto de cargas adsorbidas positivas (H^+) y negativas (OH^-) se igualan. De esta forma, la superficie del carbón presentará carga positiva neta a valores de $pH < pH_{PZC}$ y carga negativa a $pH > pH_{PZC}$. El carácter anfótero de la superficie del carbón se debe por tanto, a la distribución de grupos ácido-base.

Existen diversos métodos para estudiar la distribución de grupos oxigenados superficiales en función de sus características ácido-base. Quizás el método más popular es la titulación volumétrica, técnica

conocida como método de Boehm, (31) quien propone neutralizar los distintos grupos basados en su fuerza ácida. Así, usa bases de distinta fortaleza asumiendo que el bicarbonato sódico ($NaHCO_3$) neutraliza ácidos carboxílicos, el carbonato sódico (Na_2CO_3) neutraliza grupos carboxílicos y lactónicos, el hidróxido sódico ($NaOH$) neutraliza ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles, mientras que el etóxido sódico ($NaOC_2H_5$) reacciona con todas las especies oxigenadas, incluso los ácidos extremadamente débiles ($pK_a < 20.5$). La diferencia entre los dos últimos reactivos nos dará la concentración de grupos básicos, mientras que diferencias entre los primeros nos dará la distribución de grupos ácidos. Sin embargo, al usar este método hay ser cauto, pues podemos cuantificar como funciones oxigenadas grupos funcionales de otros heteroátomos.

Entre las técnicas espectroscópicas podemos destacar el infrarrojo y los trabajos de Zawadzki en caracterización por FTIR (32). Esta técnica se aplica en general cualitativamente, siendo muy útil para estudiar la transformación, generación o destrucción de los grupos funcionales tras distintos tratamientos. El análisis del espectro y la asignación de las bandas se realizan por comparación con compuestos orgánicos puros, las bandas aparecen pues tabuladas aunque existen ciertas discrepancias a la hora de asignarlas en la región de 1550 a 1700 cm^{-1} , especialmente la banda entorno 1660 cm^{-1} que puede ser asignada a $C=C$ en los anillos aromáticos o distintas especies $C=O$. En la Tabla 1 hemos recogido de la bibliografía un resumen para la asignación de las bandas de los grupos oxigenados más importantes.

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos-x (XPS) permite un análisis químico superficial (cualitativo y cuantitativo). Cada elemento presenta en su región espectral un conjunto característico de picos a determinadas energías de enlace, de forma que a partir de éstas determinaremos el estado de oxidación y la especie química que está formando el elemento y de la intensidad (área) del pico obtendremos su concentración. En general el XPS se usa fundamentalmente para caracterizar las regiones C_{1s} , O_{1s} y N_{1s} de los materiales de carbón. Por ejemplo, la región O_{1s} se ajusta bien a dos componentes, localizadas a 532.0 eV, debida a enlaces dobles $C=O$ en ácidos carboxílicos y cetonas,

Tabla 1. Frecuencias asignadas a los distintos modos de vibración en el IR de los grupos funcionales oxigenados.

Grupo funcional o compuesto	Región asignada (cm^{-1})		
	1000 - 1500	1500 - 2050	2050 - 3700
Anhidridos Carboxílicos	980 - 1300	1740 - 1880	-
Tensión C-OH de grupos fenólicos	1000 - 1220	-	-
Tensión C-O de éteres	1000 - 1300	-	-
Carbonatos; Carbonatos carboxílicos	1000 - 1500	1590 - 1600	-
Éter cíclicos que contienen grupos COCOC	1025 - 1141	-	-
Alcoholes	1049 - 1276	-	3200 - 3640
Ácidos carboxílicos	1120 - 1200	1665 - 1760	2500 - 3300
Flexión/Tensión O-H de grupos fenólicos	1160 - 1200	-	2500 - 3620
Lactonas	1160 - 1370	1675 - 1790	-
Éter puente en anillos aromáticos	1230 - 1250	-	-
Quinonas	-	1550 - 1680	-
Tensión $C=C$ aromáticos	-	1585 - 1600	-
Cetenas ($C=C=O$)	-	-	2080 - 2200
Tensión C-H	-	-	2600 - 3000

mientras que el pico a 533.9 eV se asigna a enlaces simples C–O en fenoles, alcoholes y ácidos carboxílicos (33). En la Figura 3 se muestra a título de ejemplo, los cambios producidos sobre la banda del O_{1s} tras el proceso de oxidación de una muestra de aerogel de carbón, donde no solo aumenta la intensidad de la señal, sino que se favorece la aparición de grupos funcionales que contienen la especie C=O, fundamentalmente ácidos carboxílicos, como se puso de manifiesto por otras técnicas (DTP, pH_{pzc} , FTIR).

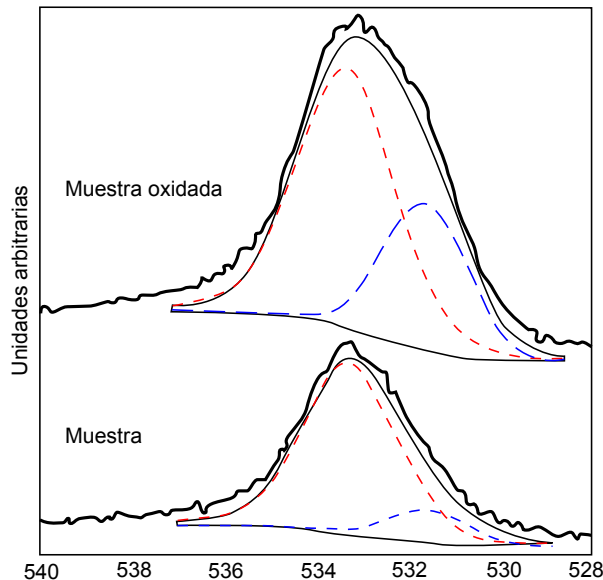


Figura 3. Análisis por XPS y deconvolución de la región O_{1s} de un aerogel de carbón antes y después de un proceso de oxidación.

La desorción a temperatura programada (DTP) implica el calentamiento a velocidad constante del material de carbón en un flujo de gas inerte (típicamente He). La cantidad y naturaleza de los grupos funcionales se determinan analizando los gases de desorción (CO , CO_2 y H_2O), mediante distintas técnicas como la espectrometría de masas o el FTIR. La deconvolución de las curvas de DTP permite de nuevo obtener una serie de picos que son asignados a las distintas especies químicas en función de su estabilidad térmica (34). Los grupos que desorben formando CO_2 son los ácidos carboxílicos, anhídridos y lactonas. Aunque la descomposición de los anhídridos también genera CO , los grupos que descomponen como CO son los tipo carbonilo, fenol y éter. En este caso, las

precauciones a tomar son la variación de la posición de los picos en función de la velocidad de calentamiento, las características texturales del material o la geometría del sistema experimental, es decir, las diferencias entre la temperatura real a la que se produce la desorción y la asignada en el momento de la medida. La cantidad de oxígeno determinado mediante esta técnica, nos proporciona el contenido total, a diferencia de los valores determinados por XPS que nos indican la concentración superficial. En la Figura 4 se muestran los perfiles de desorción de CO y CO_2 obtenidos por DTP, así como el tratamiento de deconvolución de las curvas para obtener los contenidos de los distintos grupos funcionales.

Las técnicas calorimétricas están basadas en la medida del calor generado (procesos exotérmicos), consumido (procesos endotérmicos) o disipados por la muestra. Se obtiene así una información valiosa de las interacciones sólido-gas o sólido-líquido. Existen diversas técnicas calorimétricas (de inmersión, de adsorción, etc.). La calorimetría de inmersión mide la energía resultante de la interacción entre el líquido de inmersión (adsorbato) con el sólido (adsorbente), así, comparando las entalpías de inmersión en líquidos con distinta polaridad, podemos tener una idea de la química superficial del sólido. La afinidad de la superficie del carbón por disolventes polares o no polares debidas a las interacciones específicas entre ambos, es indicativa del carácter hidrofílico / hidrofóbico de la superficie. Así, la entalpía de inmersión de los materiales de carbón se relaciona con la cantidad y naturaleza de los grupos funcionales presentes. La entalpía de inmersión en agua aumenta linealmente con la concentración de oxígeno, indicando el progresivo carácter polar de la superficie (35). Sin embargo, las entalpías de inmersión en líquidos no polares (benceno) no se modifican por la oxidación de la superficie (36).

Otras técnicas, como la cromatografía gaseosa inversa (37), técnicas electroquímicas como la voltametría cíclica (38), también se han usado para estudiar la naturaleza química de los materiales de carbón. La fluorescencia de rayos-x (XRF) o los análisis de la energía dispersiva de rayos-x (EDX ó EDAX), normalmente asociadas a las técnicas de microscopía electrónica de barrido o transmisión, permiten obtener no sólo una buena aproximación cuantitativa y cualitativa de los elementos que forman la superficie, sino también de su localización.

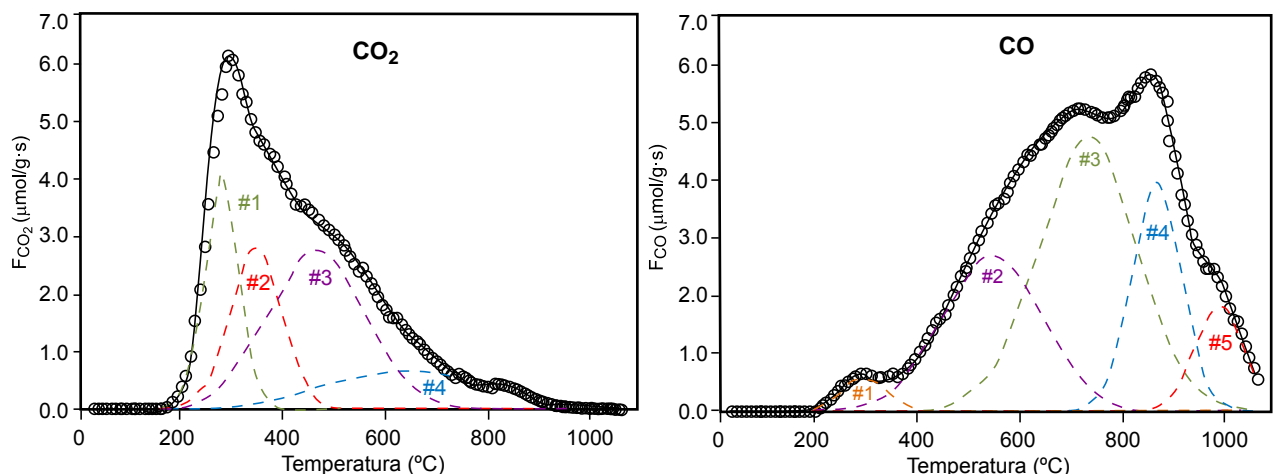


Figura 4. Perfiles de desorción de CO y CO_2 obtenidas mediante DTP en He con una velocidad de calentamiento de $50^{\circ}C \cdot min^{-1}$. Los picos correspondientes al perfil de CO_2 fueron asignados: # 1 y 2 ácidos carboxílicos fuertes y débiles, respectivamente; # 3 anhídridos y # 4 lactonas. Para el perfil de CO fueron asignados: # 1 grupos carbonilo de aldehídos y cetonas α -sustituidos; # 2 anhídridos; # 3 fenoles; # 4 y 5 carbonilos y quinonas situadas en sitios energéticamente distintos.

Bibliografía

- 1 T. De Saussure; Gilberst Ann. 1814, 47, 113.
- 2 F. Bartell, E. Miller; J. Am. Chem. Soc. 1922, 44, 1866.
- 3 C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, A. Mueden; Carbon 1997, 35 (10-11), 1619.
- 4 J. Jaramillo, P. Modesto Álvarez, V. Gómez-Serrano; Fuel Processing Techn. 2010, 91, 1768.
- 5 B. Steenberg; Adsorption and Exchange of Ions on Activated Charcoal, Almquist & Wiksells, Uppsala, Sweden, 1944, p. 59.
- 6 M.A. Montes-Moran, D. Suarez, J.A. Menéndez, E. Fuente; Carbon 2004, 42, 1219.
- 7 E. Raymundo-Piñero, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano; Carbon 2003, 41, 1925.
- 8 M. Pérez-Cadenas, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, A.F. Pérez-Cadenas; Langmuir 2009, 25, 466.
- 9 J. Bimer, P.D. Salbut, S. Bertozecki, J.P. Boudou, E. Broniek, T. Siemieniowska; Fuel, 1998, 77, 519.
- 10 Y. Elsayed, T.J. Bandoz; Langmuir 2002, 18, 3213.
- 11 S.C. Trippe, R.D. Mansano, F. Costa, R.F. Silva; Thin Solid Films 2004, 446 (1), 85-90.
- 12 H. Tobias, A. Soffer; Carbon 1985, 23, 281.
- 13 A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, Carbon, 41 (3), 2003, 473.
- 14 F.J. Maldonado Hódar, A.F. Pérez Cadenas, J.G. Fierro, C. Moreno Castilla; J. Phys. Chem. B. 2003, 107 (21), 5003.
- 15 A.F. Pérez Cadenas F.J. Maldonado Hódar, J.G. Fierro, C. Moreno Castilla; J. Phys. Chem. B. 2003, 107 (21), 4997.
- 16 B.R. Puri, R.C. Bansal; Carbon 1965, 3, 227.
- 17 B.R. Puri, C.M. Jain, R.S. Hazra; J. Indian Chem. Soc. 1966, 43, 554.
- 18 W. Feng, E. Borguet, R.D. Vidic; Carbon 2006, 44, 2990.
- 19 K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan; J. Hazard. Mater. 2002, 92, 161.
- 20 M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Catarla, M.J. Selles; Carbon 1995, 33, 1105.
- 21 W. Cermignani, T.E. Paulson, C. Onneby, C.G. Pantano; Carbon 1995, 33 (4), 367.
- 22 S. Adhikari, D. C. Ghimire, H.R. Aryal, S. Adhikary, H. Uchida, M. Umeno; Diamond and Related Materials 2006, 15 (11-12), 1909.
- 23 S. Ding, S. Zheng, M. Xie, L. Peng, X. Guo, W. Ding; Micro & Mesoporous Mat. In press, doi:10.1016/j.micromeso.2011.01.003.
- 24 D.W. Wang, F. Li, Z.G. Chen, G.Q. Lu, H.M. Cheng; Chemistry of Materials 2008, 20 (22), 7195.
- 25 F. J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Y. Hanzawa, Y. Yamada; Langmuir 2000, 16, 4367.
- 26 F.J. Maldonado-Hódar, M.A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla; Carbon 1999, 37, 1199.
- 27 C. Moreno-Castilla, F. J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, E. Rodríguez-Castellón; Langmuir 2002, 18, 2295.
- 28 C. Moreno-Castilla, F.J. Maldonado-Hódar, J. Rivera-Utrilla, E. Rodríguez-Castellón; App. Catal. A: General 1999, 183, 345.
- 29 F.J. Maldonado-Hódar, C. Moreno-Castilla, A.F. Pérez-Cadenas; App. Catal. B: Environmental 2004, 54, 217.
- 30 F. Duarte, F.J. Maldonado-Hódar, A.F. Pérez-Cadenas, L.M. Madeira; App. Catal. B: Environmental 2009, 85, 139.
- 31 H.P. Boehm, in D.D. Eley, H. Pines, P.B. Weisz, Eds.; Advances in Catalysis, Vol. 16, Academic Press, New York, 1966, p. 179.
- 32 J. Zawadzki; Carbon, 1978, 16 (6), 491.
- 33 C. Moreno-Castilla, A.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, J.L.G. Fierro; Carbon 2003, 41, 1157.
- 34 J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A. Freitas, J.J.M. Orfão; Carbon 1999, 37 1379.
- 35 H.F. Stoeckli, F. Kraehenbuehl, D. Morel; Carbon 1983, 21, 589.
- 36 M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín; Carbon 2000, 38, 825.
- 37 J.R. Conder, C.L. Young; Physicochemical Measurement by Gas Chromatography, Wiley, New York, 1979.
- 38 K. Kinoshita, J.A.S. Bett; Carbon 1973, 11, 403.

Reseña Tesis Doctoral

Título: *Materiales monolíticos avanzados de carbón para la eliminación de contaminantes orgánicos mediante procesos catalíticos de oxidación en fase gaseosa y líquida.*

Doctor que la ha presentado: Sergio Morales Torres

Director/es de la Tesis: Francisco Carrasco Marín, Francisco J. Maldonado Hódar, Agustín F. Pérez Cadenas

Dirección: Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, Avda. Fuentenueva S/N, 18071, Granada

E-mail: semoto@ugr.es

Fecha: 18 de Diciembre de 2009, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Granada

Resumen: En esta Tesis se ha desarrollado una serie de catalizadores altamente activos y selectivos en la degradación de contaminantes orgánicos tanto en fase líquida como gaseosa. Para ello se han diseñado, preparado y caracterizado materiales de carbón avanzados: monolitos de aerogeles de carbón y recubrimientos de monolitos y espumas cerámicas con xerogeles y con nanofibras de carbón, los cuales han sido usados como soporte de catalizadores (Pt, Pd) y se ha determinado su comportamiento catalítico

en reacciones de oxidación. Se han estudiado las reacciones de combustión de benceno, tolueno y *m*-xileno (BTX) en fase gaseosa a bajas temperaturas (<200°C), y la oxidación catalítica (CWAO) de anilina en fase líquida. Las características de los catalizadores se han optimizado en base al control estructural, porosidad y química superficial de los soportes, estableciendo correlaciones entre dichas características y su comportamiento catalítico. Respecto a la combustión de BTX a bajas

temperaturas en fase gas, hay que destacar que los resultados obtenidos mejoran significativamente los recogidos anteriormente en la literatura, alcanzándose la oxidación completa de BTX a temperaturas muy bajas (150-180 °C) con selectividad exclusiva a CO₂ y H₂O. De hecho, algunos catalizadores ya mostraron actividad apreciable a tan sólo 120 °C. La combustión de BTX depende principalmente del volumen de mesoporos, de la hidrofobicidad del soporte, y del tipo de metal depositado (Pd o Pt). Así, fijando todas las demás variables catalíticas se ha determinado que a mayor volumen de mesoporos se obtiene mayor actividad; que utilizando soportes más hidrofóbicos también se obtiene mayor actividad y además a temperaturas más bajas. Por otro lado, la actividad de los catalizadores también está correlacionada con el tamaño de partícula, aumentando la actividad con dicho tamaño hasta un óptimo (reacción sensible a la estructura) cuando la fase depositada fue Pt. Finalmente, se determinaron diversos parámetros

cinéticos, los cuales, demostraron que las reacciones de combustión catalizadas por Pt, y Pd, transcurren a través de mecanismos de reacción diferentes. En el caso del Pd la reacción se inhibe fuertemente tanto con el propio vapor de agua generado durante la combustión, como con la presencia de un mínimo exceso de oxígeno, lo cual, explica por qué el Pt es un catalizador más activo que el Pd en este tipo de reacciones de combustión.

En los estudios llevados a cabo en el CWAO de anilina, en fase líquida, con catalizadores de Pt se vio que estos catalizadores son capaces de mineralizar por completo la anilina, mostrando una alta durabilidad y resistencia a la desactivación. Para esta reacción también se estudió la influencia de diversas variables catalíticas, concluyendo, que los catalizadores con un tamaño de partícula de Pt en torno a 4 nm, preparados sobre soportes macroporosos, y con características ácidas son los más eficaces en este proceso catalítico.

Reseña Tesis Doctoral

Título: *Nuevos métodos electroquímicos de regeneración de carbón activado y tratamiento de fenol en aguas residuales industriales.*

Doctor que la ha presentado: *Raúl Berenguer Betrián*

Director/les de la Tesis: *Emilia Morallón Núñez, César Quijada Tomás*

E-mail: *morallon@ua.es / cquijada@txp.upv.es*

Fecha de lectura: *7 de Septiembre de 2010, Departamento de Química Física e Instituto Universitario de Materiales, Universidad de Alicante.*

Resumen: El importante desarrollo tecnológico junto con el acelerado crecimiento demográfico, han sido las principales causas del considerable aumento de la contaminación y de la importante alteración que ha sufrido el medio ambiente en las últimas décadas. Estos problemas han derivado en una grave contaminación y escasez del agua. En particular, los compuestos fenólicos constituyen uno de los grupos de contaminantes más importantes debido a su elevada toxicidad y gran resistencia a la biodegradación y/o descomposición. En el presente trabajo se ha estudiado la combinación de dos de las tecnologías existentes más eficientes para su tratamiento, como son la oxidación electroquímica y la adsorción en carbón activado (CA). Este acoplamiento de tecnologías complementarias se ha enfocado a solventar una problemática concreta, como la regeneración de CA y/o la destrucción electroquímica de los contaminantes adsorbidos. De esta forma, se pretende dar una posible solución a la principal desventaja de la tecnología de adsorción en CA, como es el desecho, manipulación y gestión del material gastado, mediante una herramienta de tratamiento de contaminantes muy potente, como la electroquímica, que se propone como alternativa a las tecnologías convencionales más utilizadas.

Por todo esto, el objetivo general de este trabajo ha sido estudiar la regeneración electroquímica de CA saturado con fenol en célula filtro-prensa y la influencia del tratamiento electroquímico en las propiedades del CA que determinan su capacidad de adsorción y, por tanto, su posterior reutilización. Paralelamente, el otro objetivo fundamental, abordado en la Primera Parte de esta Tesis, ha sido preparar y estudiar nuevos electrodos de óxidos metálicos, de composición nominal Ti/SnO₂-Sb(13-x)-Ru(x)-Pt(3%) (x=0,00; 3,25; 6,50; 9,75; 13,00 %), Ti/SnO₂-Sb(13%), Ti/SnO₂-Ru(13%) y Ti/RuO₂, con elevada estabilidad y actividad catalítica para la oxidación de fenol y que, por tanto, puedan ser empleados en la regeneración electroquímica de

CA saturado con fenol. En dicho estudio se han correlacionado las propiedades de los electrodos con su estabilidad y actividad catalítica para la oxidación de fenol en medio básico, observando las mejores prestaciones en los electrodos Ti/SnO₂-Sb(13%)-Pt(3%), el más catalítico pero menos estable, Ti/RuO₂, el más estable pero más caro, y Ti/SnO₂-Sb(9,75)-Ru(3,25)-Pt(3%), con prestaciones intermedias de los dos primeros.

En la Segunda Parte de la Tesis se realiza un estudio detallado del proceso de regeneración electroquímica de un CA granular y de la influencia de las diferentes variables que lo determinan. La eficiencia de regeneración (ER) y la recuperación de la porosidad de un CA saturado con fenol mediante el método electroquímico depende significativamente de las diferentes variables del proceso: el electrolito, el pH, la polaridad del electrodo, la separación o no de compartimentos, la intensidad de corriente, el tiempo de regeneración y el ánodo empleado. A partir de las conclusiones extraídas se ha propuesto un mecanismo general de regeneración electroquímica de CA. En las condiciones experimentales óptimas, la regeneración electroquímica puede producir valores de ER (80-85 %) similares y recuperaciones en la porosidad mayores (hasta el 85 %) que los obtenidos mediante la regeneración térmica convencional, y muy superiores a los de la regeneración química con NaOH, contrastando su viabilidad como una alternativa a los métodos convencionales.

Finalmente, en el estudio de la modificación electroquímica de CA se ha demostrado que el método electroquímico permite, variando las condiciones del proceso, la modificación selectiva tanto de la naturaleza como de la cantidad de los grupos oxigenados superficiales, sin modificar sensiblemente su textura porosa. El tratamiento anódico en NaCl causa el mayor grado de oxidación de los electrolitos estudiados, pudiendo aumentar hasta 6 veces el grado de oxidación del CA original,

y hasta 8 y 4,5 veces la cantidad de grupos que se desprenden dando CO_2 y CO , respectivamente. Por otro lado, dicho tratamiento produce en 3 h un grado de oxidación 1,5 veces mayor al que produce el tratamiento químico con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ en 5 h, e incluso ligeramente superior al que produce el mismo agente químico en 24 h. Así, además de poder generar

mayores cantidades de grupos oxigenados y de ser más eficiente, es más homogéneo, progresivo y controlado que el de oxidación química convencional. Por tanto, la modificación electroquímica se presenta como una técnica prometedora de post-tratamiento y preparación de materiales carbonosos para diversas aplicaciones.

Reseña Tesis Doctoral

Título: *Modificación superficial de materiales de carbono: grafito y grafeno.*

Doctor que la ha presentado: *Pablo Solís Fernández*

Director/es de la Tesis: *Juan I. Paredes Nachón, Amelia Martínez Alonso, Juan M. Díez Tascón*

Dirección: *Instituto Nacional del Carbón (CSIC), Apdo. 73, 33080-Oviedo*

E-mail: *paredes@incar.csic.es*

Fecha: *1 de Abril de 2011, Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Oviedo*

Resumen: Los materiales de carbono con estructura grafitica resultan interesantes debido a que presentan una gran importancia desde el punto de vista tecnológico. Este interés se ha acrecentado en los últimos años desde que se lograra por primera vez aislar láminas monocapa de grafito, o grafenos. La estructura y química superficiales de los materiales grafiticos pueden influir de manera considerable en sus propiedades, de modo que resulta esencial disponer de métodos eficientes que permitan controlar estas características a escalas nanométrica/atómica. Uno de los métodos más eficaces de modificación superficial de estos materiales es la oxidación. El objetivo principal del presente trabajo es el estudio a escalas atómica y nanométrica de los efectos de diferentes tipos de oxidación sobre grafito y láminas de grafeno preparadas por métodos químicos. Las herramientas fundamentales de caracterización han sido las microscopías de efecto túnel (STM) y de fuerza atómica (AFM), que en combinación con diferentes técnicas complementarias (como las espectroscopías Raman y fotoelectrónica de rayos X) han permitido analizar en detalle la morfología, estructura y química superficial de los distintos materiales oxidados.

Se empleó grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) como material carbonoso modelo para el estudio de oxidación mediante plasma de descarga de barrera dieléctrica (DBD) y mediante ozono generado por radiación ultravioleta, pudiendo establecerse las diferencias esenciales entre los

dos mecanismos básicos (físico y químico) que rigen el ataque oxidativo de los materiales carbonosos. Por otra parte, en las muestras oxidadas por plasma DBD se observó mediante STM un tipo de defecto a escala atómica que no había sido documentado con anterioridad en materiales carbonosos. Estudios experimentales y teóricos detallados permitieron atribuir dicho defecto a la presencia de clusters intersticiales bidimensionales de oxígeno atrapados bajo el grafeno superficial del HOPG.

Como paso previo al estudio de la oxidación de las láminas de grafeno, se investigó en detalle la estructura de las mismas y de sus precursoras (óxido de grafeno) mediante STM y AFM, pudiendo constatar el alto nivel de desorden estructural que presenta este tipo de grafeno. Asimismo, se llevó a cabo un estudio sobre la determinación precisa del grosor de láminas de grafeno mediante estas microscopías. Por último, los estudios de oxidación de las láminas de grafeno revelaron su gran reactividad en comparación con la de materiales grafiticos de estructura más perfecta (HOPG y grafeno prístino). Estos estudios mostraron evidencia de una estructura heterogénea de las láminas a escalas de unos pocos nanómetros, de manera que coexisten zonas relativamente prístinas junto con otras en las que se concentran la mayor parte de los defectos.

Una copia de la memoria completa de esta tesis doctoral puede descargarse en:

<http://hdl.handle.net/10261/34323>

Reseña Tesis Doctoral

Título: *Reciclado de residuos plásticos y aceites residuales en la producción de coque.*

Doctor que la ha presentado: *Sonia Melendi Espina*

Director/es de la Tesis: *María Antonia Díez, Ramón Álvarez*

E-mail: *madiez@incar.csic.es*

Fecha: *17 de marzo de 2011, Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente, Universidad de Oviedo*

Resumen: El desarrollo de nuevas vías de reciclado que permitan la valorización de residuos plásticos y aceites usados es de gran importancia para mantener el máximo número de opciones abiertas, sobre todo cuando se puede utilizar un proceso industrial ya existente y consolidado, en el cual no es necesario llevar a cabo ningún tipo de modificación operativa por la industria del sector. En este sentido, las plantas siderúrgicas integrales pueden considerarse una opción para aquellos residuos plásticos que presentan limitaciones técnicas para su reciclado por otras vías. La combinación de la ruta del horno alto y la planta de coque en la industria del acero proporciona una vía para incrementar el reciclado de este tipo de residuos.

Este trabajo se ha centrado en el estudio de la viabilidad que presentaría esta vía de actuación, la co-carbonización de estos residuos con carbón para la obtención de coque que alimentará el horno alto para la producción de arrabio que, posteriormente, se transformará en acero. El trabajo consta de tres partes. En una primera parte, se ha estudiado la influencia de los residuos de plásticos y de aceites en el desprendimiento de la materia volátil durante el proceso de carbonización y en el desarrollo de fluidez de un carbón coquizable y de tres mezclas de carbones utilizadas por la industria siderúrgica en la fabricación de coque. Los residuos utilizados comprenden los seis termoplásticos más comunes de los residuos urbanos (LDPE, HDPE, PP, PS, PET

y PVC), diferentes mezclas que cubren un amplio espectro de composición, aceites industriales de base petroquímica y de base sintética constituido por ésteres de poliol, mezclas de aceites seleccionados en base a su comportamiento térmico, y dos derivados del carbón, un alquitrán y una brea, utilizados como aditivos de referencia.

Todos los aditivos modifican la plasticidad del carbón y, en general, los plásticos disminuyen la fluidez del carbón, mientras que los aceites de naturaleza alifática y productos carboquímicos (alquitrán y brea) estudiados la mantienen o la aumentan. La diferente variación en la fluidez del carbón causada por estos aditivos permite establecer qué residuos y en qué proporción podrían entrar a formar parte de una mezcla industrial de carbones. Además, los aceites residuales y derivados del carbón, se utilizan para recuperar la fluidez perdida por la adición de plásticos y favorecer la disolución de los productos de degradación térmica de las poliolefinas en mezclas de carbón.

Una de las limitaciones en la materia prima para la obtención de coque es la generación de presiones excesivas que pueden llegar a dañar las paredes del horno, acortando la vida útil de las baterías, de ahí que una segunda parte del trabajo se centró en el estudio de la influencia de estos aditivos en la generación de presión de coquización medida en un horno de pared móvil de 17 kg de capacidad, la

influencia de la cantidad añadida y la composición del residuo.

Las poliolefinas tienen un efecto negativo en el desarrollo de presión cuando se añaden en cantidades pequeñas del orden del 2 % en peso, llegando ésta a alcanzar valores extremadamente altos, por lo que se estableció una cantidad máxima de las mismas en el residuo del 65 % para considerar la carga segura y se buscaron alternativas para el control de estas presiones excesivas, cuando el residuo contiene cantidades mayores. Se establece que los aditivos adicionales (aceites, alquitrán y materia orgánica de los residuos urbanos) deben cumplir tres requisitos para su efectividad: compatibilidad física, rebajando la temperatura de fusión de los polímeros; compatibilidad química con las ceras producidas en la degradación térmica de las poliolefinas; y compatibilidad térmica, solapando la degradación térmica de las cadenas poliméricas con el intervalo de destilación de los aceites, con el intervalo de desarrollo de fluidez del carbón y con la generación de presión en el horno.

Por último, se estudió la calidad de los coques resultantes, concluyendo que la producción de coque destinado al horno alto ofrece una alternativa para el reciclado de residuos plásticos y aceites residuales, incorporando estos residuos al proceso como aditivos, sin degradar la calidad del coque.

Reseña Tesis Doctoral

Título: *Eliminación de tetraciclinas de las aguas mediante procesos avanzados de oxidación, carbones activados y adsorbentes obtenidos a partir de lodos de depuradora.*

Doctor que la ha presentado: *Carla Valentina Gómez Pacheco*

Director/es de la Tesis: *José Rivera Utrilla; Manuel Sánchez Polo, Jesús López Peñalver*

Dirección: *Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada. Campus Fuente nueva S/N. Granada.*

E-mail: *carlagomez@ugr.es*

Fecha: *25 de marzo 2011. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Granada.*

Resumen: El objetivo de esta Tesis fue el tratamiento de aguas contaminadas con tetraciclinas mediante adsorbentes preparados a partir de lodos de depuradora y procesos avanzados de oxidación/reducción. El proceso de preparación de los adsorbentes se ha optimizado mediante un modelo estadístico de análisis multivariado de planeamiento experimental, obteniéndose materiales de una capacidad de adsorción muy superior a la observada para carbones activados comerciales, no sólo para las tetraciclinas sino también para otros compuestos orgánicos e inorgánicos que se encuentran con frecuencia contaminando las aguas. Las tecnologías integradas basadas en el uso simultáneo de ozono-peróxido de hidrógeno, ozono-carbón activado y ozono-lodos biológicos activados presentan una elevada eficiencia en la eliminación de tetraciclinas

del medio, así como en la eliminación de materia orgánica disuelta. Sin embargo, son necesarias elevadas dosis de radiación ultravioleta para llevar a cabo una degradación efectiva de las tetraciclinas estudiadas, generándose subproductos de oxidación más tóxicos que el producto de partida. En esta Tesis se ha estudiado una alternativa a los procesos de oxidación avanzada convencionales, como es la aplicación de radiación gamma. Los resultados obtenidos han mostrado que la eficiencia de este tratamiento es muy elevada, tanto en términos cinéticos como en porcentajes de eliminación de carbono orgánico disuelto, destacando que el principal mecanismo de degradación de las tetraciclinas tiene lugar mediante la interacción de las mismas con los electrones acuosos generados en la radiólisis del agua.

Noticias GEC. XI Reunión del GEC, Badajoz 2011



La XI Reunión del Grupo Español del Carbón se celebrará en Badajoz del 23 al 26 de octubre de 2011 en el NH Gran Hotel Casino Extremadura. Pretendemos que en esta Reunión se fomente un fructífero debate entre investigadores dedicados a los diversos ámbitos de estudio de los materiales carbonosos, de manera que sirva para el intercambio de experiencias, ideas y opiniones entre todos los participantes. Por nuestra parte, intentaremos que disfrutéis al máximo de vuestra estancia en Badajoz y que ésta os sea provechosa.

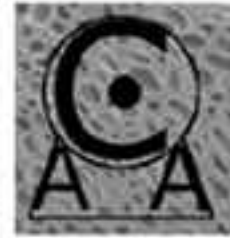
El comité organizador

Descarga aquí la PRIMERA CIRCULAR: <http://xigec.eweb.unex.es/Primera%20circular.pdf>

Más información en la WEB DE LA REUNIÓN: <http://xigec.eweb.unex.es/>



**GRUPO
ESPAÑOL
CARBÓN**



Socios Protectores del Grupo Español del Carbón



Industrial Química del Nalón, S.A.
NalónChem



TECNOVAC
TECNOLOGÍA DE VACÍO S.L.