

## 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 poliacrilonitrilo 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.

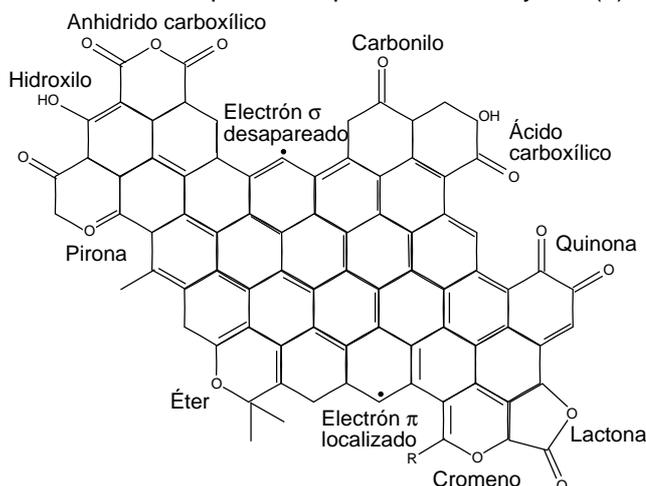
En primer lugar, el distinto comportamiento físico, químico y estructural de los materiales de carbón surge ya de cómo se enlazan los propios átomos de carbono. Como se ha comentado anteriormente, Gregorio Marbán y Conchi Ania nos ofrecieron una excelente clasificación de los distintos tipos de materiales 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.

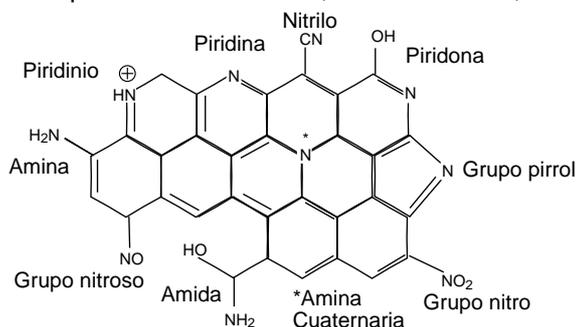
El concepto de grupos superficiales oxigenados ácidos y básicos fue introducido por Steenberg en 1944 (5). El consenso es mayor a la hora de identificar los grupos ácidos superficiales (carboxílicos, anhídridos, hidroxilos o lactonas)

mientras que el carácter básico ha sido asociado a grupos tipo cromeno, pirona y quinona, junto con los electrones  $\pi$  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 ocurría 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<sub>pzc</sub>), 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 H<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub>S, CS<sub>2</sub> o SO<sub>2</sub>. 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 H<sub>2</sub>S 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 sp<sup>2</sup> o sp<sup>3</sup>. 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 BCl<sub>3</sub> (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.

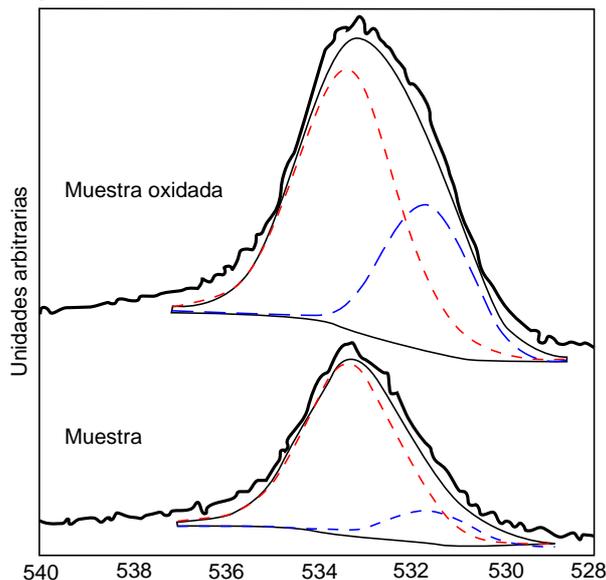
Entre las técnicas espectroscópicas podemos destacar el infrarrojo y los trabajos de Zawadzki en caracterización por FTIR (32). Esta técnica se aplica en general cualitativamente, siendo muy útil para estudiar la transformación, generación o destrucción de los grupos funcionales tras distintos tratamientos. 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<sub>1s</sub> 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<sub>pzc</sub>, FTIR).



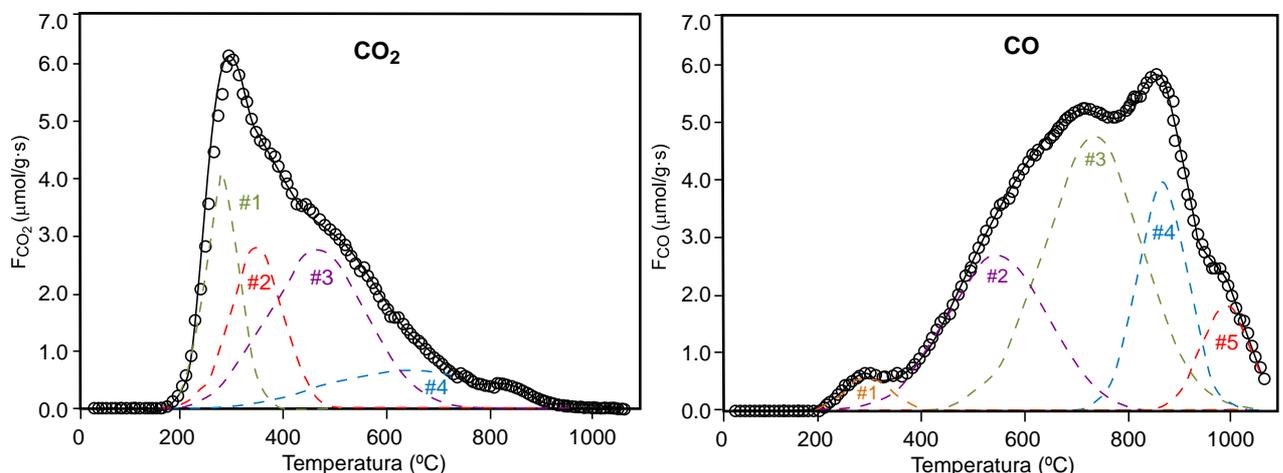
**Figura 3.** Análisis por XPS y deconvolución de la región O1s de un aerogel de carbón antes y después de un proceso de oxidación.

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<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O), 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> obtenidos mediante DTP en He con una velocidad de calentamiento de 50°C·min<sup>-1</sup>. Los picos correspondientes al perfil de CO<sub>2</sub> 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

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