

Meso- y macroporosidad en materiales carbonosos preparados por tratamiento térmico y químico de materiales lignocelulósicos. Adsorción de Cu(II) y Zn(II)

Meso- and macroporosity in carbonaceous materials prepared by thermal and chemical treatment of lignocellulosic materials. Adsorption of Cu(II) and Zn(II)

J.A. Sandía-Manchado, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, V. Gómez Serrano

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica, Universidad de Extremadura, Avda. de Elvas s/n, E-06071-Badajoz, Spain

Resumen

Se investiga la preparación de materiales carbonosos meso-y/o macroporosos a partir de cáscara de almendra (CA), hueso de cereza (HC), troncos de jara (TJ) y madera de olivo (MO) mediante tratamiento térmico entre 200 y 900 °C y por posterior tratamiento químico con HNO₃ o NaOH en disolución acuosa. Algunas muestras seleccionadas han sido ensayadas como adsorbentes de los iones Cu(II) y Zn(II) en disolución acuosa. Los adsorbentes carbonosos han sido caracterizados mediante análisis elemental, porosimetría de mercurio, espectroscopia FT-IR y medida del pH del punto de carga cero (pH_{pcc}). El rendimiento del proceso de carbonización varía entre el 93.8% y el 19.3%. En el caso de las muestras tratadas con HNO₃, el rendimiento suele ser más elevado con el carbonizado a 400 °C. Las muestras presentan un amplio espectro de tamaños y volúmenes de poros en las zonas de meso- y macroporos. La mesoporosidad es más heterogénea según: CA > MO > TJ > HC. La macroporosidad es más heterogénea en productos tratados con HNO₃, debido al ensanchamiento de porosidad. Las muestras preparadas a partir de MO son las que presentan el mayor desarrollo de la porosidad, estimada como $V_T = V_{me-p} + V_{ma-p}$. V_T es igual a 1.39 cm³g⁻¹ para MO9 y a 1.12 cm³g⁻¹ para MO9N. Por el contrario, V_T es igual a 0.37 cm³g⁻¹ para CA9 y a 0.40 cm³g⁻¹ para HC6N. Para MO9, $V_{ma-p} = 0.96$ cm³g⁻¹ y $V_{me-p} = 0.43$ cm³g⁻¹. La cinética del proceso de adsorción es más rápida en particular para el sistema formado por TJ4N y Zn(II).

Abstract

Here, the preparation of meso- and macroporous carbonaceous materials from almond shells (CA), cherry stones (CS), rockrose trunks (TJ) and olive wood (MO) by heat treatment between 200 and 900 °C and by subsequent chemical treatment with HNO₃ or NaOH in aqueous solution is investigated. Some selected samples have been tested as adsorbents of Cu(II) and Zn(II) in aqueous solution. The carbonaceous adsorbents have been characterized in terms of elemental analysis and by mercury porosimetry, FT-IR spectroscopy and measurement of pH of the point of zero charge (pH_{pcc}). The yield of the carbonization process ranges between 93.6% and 19.3%. For the HNO₃-treated samples, yield as a rule is higher with the product carbonized at 400 °C. Samples present a wide spectrum of pore sizes

and volumes. Mesoporosity is more heterogeneous by CA > MO > TJ > HC. Macroporosity is more heterogeneous in HNO₃-treated products because of pore widening. Larger degrees of development of porosity, as estimated by $V_T = V_{me-p} + V_{ma-p}$, are attained for samples prepared from MO. V_T is equal to 1.39 cm³g⁻¹ for MO and to 1.12 cm³g⁻¹ for MO9N. Conversely, V_T is equal to 0.37 cm³g⁻¹ for CA9 and to 0.40 cm³g⁻¹ for HC6N. For MO9, V_{ma-p} is equal to 0.96 cm³g⁻¹ and V_{me-p} to 0.43 cm³g⁻¹. The kinetic of the adsorption process is faster in particular for the system made up of TJ4N and Zn(II).

1. Introducción

En un número bastante elevado de las aplicaciones actuales de los materiales carbonosos, como en los casos de su empleo como soporte de catalizadores, electrodos de baterías, condensadores y en biomedicina, los adsorbatos suelen ser moléculas grandes o macromoléculas [1,2]. Para éstas y otras aplicaciones similares cada vez es más evidente que el material utilizado de carbón debe poseer no solo un elevado grado de desarrollo del área superficial y la microporosidad, sino que también son importantes los contenidos de meso- y macroporos. De hecho es bien conocido que los mesoporos, o poros de transición, son los canales que conducen a los adsorbatos hasta los microporos, que es donde realmente tiene lugar en su mayor parte la adsorción. Para carbones activados convencionales típicos, el volumen de mesoporos y el área superficial suelen oscilar entre 0.1-0.5 cm³/g y entre 10-200 m²/g, respectivamente [3]. Según otra fuente bibliográfica [4], para los citados carbones los volúmenes de poros y el área superficial correspondiente varían en los intervalos: 0.2-0.8 cm³/g y 0.5-2 m²/g, macroporos; 0.02-0.10 (0.7) cm³/g y 20-70 (200-450) m²/g, mesoporos; y 0.15-0.50 cm³/g y es al menos el 95% del área superficial específica, microporos. En el presente trabajo, como punto para partida de futuras investigaciones, se investiga la influencia del material de partida, la temperatura de carbonización y el posterior tratamiento de productos carbonizados resultantes con HNO₃ o NaOH sobre el desarrollo de la meso- y la macroporosidad. El objeto de los tratamientos químicos efectuados con un ácido o una base ha sido eliminar, en lo posible, material alquitranoso retenido en porosidad incipiente de los productos carbonizados intermedios y averiguar los

posibles efectos sobre la meso- y macroporosidad. Asimismo se ha pretendido modificar el carácter hidrofílico/hidrofóbico de los carbonizados mediante la formación de grupos superficiales. Algunas muestras seleccionadas han sido utilizadas como adsorbentes de los iones Zn(II) y Cu(II) en disolución acuosa.

2. Materiales y métodos

2.1. Preparación de las muestras

Los materiales lignocelulósicos de partida empleados en la preparación de los productos carbonizados han sido la cáscara de almendra (CA), el hueso de cereza (HC), troncos de jara (TJ) y la madera de olivo (MO). Tras la recogida o recepción de estos materiales, en primer lugar se efectuó la reducción de tamaño y el tamizado de los mismos, seleccionándose la fracción de tamaños de partícula comprendida entre 1 y 2 mm. Después, utilizando un horno cilíndrico tubular (Carbolite), los materiales en atmósfera de N₂ (gas, $\phi = 100 \text{ mLmin}^{-1}$) fueron calentados a distintas temperaturas entre 200 y 900 °C durante 2 h. La velocidad de calentamiento del horno desde temperatura ambiente hasta la temperatura máxima de tratamiento térmico (TMTT) fue de 10 °Cmin⁻¹. Posteriormente, $\approx 10 \text{ g}$ de producto carbonizado fueron tratados con una disolución acuosa de HNO₃

o NaOH durante 24 h. Por tanto se prepararon dos series de muestras con cada material de partida, como se resume en la Tabla 1; en la que se indican asimismo las notaciones asignadas a las muestras y los valores del rendimiento del proceso de preparación de las mismas. Las muestras así preparadas, todas o a veces tan solo algunas de ellas, fueron caracterizadas mediante análisis elemental, porosimetría de mercurio, medida de la densidad por desplazamiento de mercurio, espectroscopia FT-IR y medida del pH del punto de carga cero (pH_{pcc}).

2.2. Adsorción en disolución

Para el estudio de la cinética del proceso de adsorción de los iones Cu(II) y Zn(II) en disolución acuosa por algunas muestras de adsorbente seleccionadas, primero se prepara una disolución 10⁻³ M de cada ion a partir de Cu(NO₃)₂·3H₂O y ZnCl₂. Después se pesa una cantidad de $\approx 0.1 \text{ g}$ de adsorbente, que se introduce en una serie de tubos de ensayo de 30 mL de capacidad, a los que se adicionan seguidamente 25 mL de la disolución de adsorbato. A continuación se colocan los tubos en un baño termostático (Unitronic-OR-C, Selecta), con el agua a 25 °C y una velocidad de agitación de 50 oscilacionesmin⁻¹; manteniéndose el sistema en régimen estacionario durante diferentes tiempos de adsorción hasta un tiempo máximo de 175 h. La diferencia entre cada

Tabla 1. Preparación de las muestras. Notaciones y rendimientos.

Table 1. Preparation of samples. Notations and yields.

| Material de partida | TMTT*/ °C | Notación | Rendimiento % | TQ* | Notación | Rendimiento % |
|-------------------------|-----------|----------|---------------|----------------------|----------|---------------|
| Cáscara de almendra(CA) | 200 | CA2 | 90.7 | HNO ₃ 1:1 | CA2N | 48.8 |
| | 400 | CA4 | 34.5 | | CA4N | 69.9 |
| | 600 | CA6 | 27.5 | | CA6N | 65.5 |
| | 900 | CA9 | 22.8 | | CA9N | 66.8 |
| | 600 | | | NaOH 1:1 | CA6S | 58.9 |
| Hueso de cereza (HC) | 200 | HC2 | 93.8 | HNO ₃ 1:1 | HC2N | 48.6 |
| | 400 | HC4 | 35.1 | | HC4N | 74.6 |
| | 600 | HC6 | 27.6 | | HC6N | 69.2 |
| | 900 | HC9 | 23.1 | | HC9N | 69.1 |
| | 600 | | | NaOH 1:1 | HC6S | 60.8 |
| Tronco de jara (TJ) | 200 | TJ2 | 90.6 | HNO ₃ 1:1 | TJ2N | 46.9 |
| | 400 | TJ4 | 34.3 | | TJ4N | 65.3 |
| | 600 | TJ6 | 27.6 | | TJ6N | 71.8 |
| | 900 | TJ9 | 20.9 | | TJ9N | 63.6 |
| | 600 | | | NaOH 1:1 | TJ6S | 59.3 |
| Madera de olivo (MO) | 200 | MO2 | 89.4 | HNO ₃ 1:1 | MO2N | 48.4 |
| | 400 | MO4 | 37.3 | | MO4N | 65.7 |
| | 600 | MO6 | 28.7 | | MO6N | 65.6 |
| | 900 | MO9 | 19.3 | | MO9N | 57.7 |
| | 600 | | | NaOH 1:1 | MO6S | 61.1 |

(*) TMTT, temperatura máxima de tratamiento térmico; TQ, tratamiento químico.

dos tiempos consecutivos fue al principio pequeña y después cada vez mayor hasta la consecución del equilibrio de adsorción/desorción. Después de cada tiempo de adsorción, se interrumpe el contacto entre las fases líquida y sólida mediante filtración y se almacena el líquido residual resultante para el posterior análisis del Cu(II) o el Zn(II) presente en el mismo por espectroscopia de absorción atómica en un equipo Thermo, Series S.

3. Resultados y discusión

3.1. Preparación de las muestras

Los valores de rendimiento del proceso de preparación de las muestras se encuentran en la Tabla 1. Para las muestras tratadas térmicamente, el rendimiento más que del material de partida (CA, HC, TJ y MO) depende sobre todo de la TMTT. Así, los valores de rendimiento para las muestras carbonizadas a 900 °C varían entre el 93.8% para HC9 y el 19.3% para MO9. Asimismo, el rendimiento es \approx 27.5% para la mayor parte de las muestras calentadas a 600 °C. Como puede observarse, el rendimiento disminuye de una forma muy significativa con el aumento de la TMTT entre 200 y 900 °C. Sin embargo, con independencia del material de partida, la disminución del rendimiento es mucho mayor entre 200 y 400 °C que entre 400 y 600 °C, especialmente, y 600 y 900 °C. Según la TMTT, los intervalos de variación del rendimiento (%) son: 93.8-89.4, 200 °C; 37.3-24.3, 400 °C; 28.7-27.5, 600; y 23.1-19.3, 900 °C. Estos resultados están en perfecto acuerdo con el mecanismo que suele postularse para la pirólisis de materiales lignocelulósicos, según el cual cuando se calientan estos materiales en atmósfera inerte se produce su despolimerización y desvolatilización. Este proceso origina una gran pérdida de masa por debajo de 400-450°C, que va acompañada de la aromatización progresiva en el sólido residual. Desde el punto de vista del cambio producido en la masa, suele considerarse que a la temperatura de 600 °C ha finalizado ya en gran parte el proceso de pirólisis. A temperaturas superiores aumenta aún más el carácter aromático en el carbonizado, pues hay liberación de hidrógeno y fusión de anillos, y la pérdida de masa es menor y bastante parecida a las distintas temperaturas de tratamiento térmico. Los valores del rendimiento que han resultado para los distintos materiales de partida (Tabla 1) no son muy diferentes de los obtenidos generalmente en anteriores estudios, realizados también con materiales lignocelulósicos [5-7].

Para las muestras preparadas a partir de los productos carbonizados por tratamiento con HNO₃ (véase la Tabla 1), el rendimiento primero aumenta con la TMTT hasta 400 o 600 °C y después disminuye a TMTT más elevadas. En un mayor número de casos, el valor más alto del rendimiento correspondera la muestra preparada a partir del carbonizado a 400 °C. El rendimiento mucho más bajo cuando se calienta previamente a 200 °C, que es una temperatura a la que no hay prácticamente pirólisis, se relaciona con el hecho de que algún biopolímero de los materiales de partida como la celulosa experimente hidrólisis

ácida en presencia de HNO₃. Es posible que el rendimiento en el caso de carbonizados obtenidos a temperaturas más altas esté asociado a un cierto desarrollo de la porosidad en dichos productos, acceso del HNO₃ a una fracción de dicha porosidad y acción de este ácido sobre material residual presente en los poros; pues es muy probable que a la temperatura de carbonización de 600 °C el proceso de pirólisis ya haya tenido lugar casi por completo desde el punto de vista de los cambios químicos experimentados por los materiales de partida. La oxidación del carbonizado con formación de grupos funcionales superficiales daría lugar a un aumento de la masa de muestra y también del rendimiento, lo que no sería compatible con la mencionada variación del rendimiento con la TMTT. Asimismo, la masa de muestra también tendería a aumentar en el supuesto de que protones presentes en la disolución de HNO₃ fueran retenidos entre capas grafénicas de los productos carbonizados. Para las muestras carbonizadas a 600 °C que fueron tratadas después químicamente con NaOH, el rendimiento del proceso es sensiblemente más bajo que el obtenido para las muestras tratadas con HNO₃, por ejemplo, 65.5% para CA6N y 58.9% para CA6S. Estos resultados son compatibles con una mayor eliminación de material residual del producto carbonizado y con una menor formación de grupos superficiales con NaOH que con HNO₃.

3.2. Caracterización de las muestras

3.2.1 Análisis elemental

Los datos del análisis elemental determinado para los productos carbonizados a 400 °C y las respectivas muestras tratadas con HNO₃ se encuentran en la Tabla 2. A la vista de los mismos se comprueba, como era de prever, que el constituyente químico más abundante en todas las muestras es el carbono, cuyo contenido varía entre el 74.4% para HC4 y el 69.0 para TJ4. Los contenidos de hidrógeno y nitrógeno son mucho más bajos, oscilando en torno al 3.8% y 3.5% (valores medios) respectivamente. El contenido de azufre es prácticamente cero para todos los carbonizados y los productos tratados con HNO₃. Por último, el contenido oxígeno es también elevado en términos relativos. Es de hacer notar que en el caso de las muestras tratadas químicamente se produce una disminución bastante significativa de los contenidos de carbono e hidrógeno en favor de los contenidos de nitrógeno y oxígeno. Estos resultados parecen indicar que el ácido HNO₃ oxida al carbonizado y que como consecuencia de ello se forman grupos superficiales de nitrógeno y oxígeno. La interacción química del ácido con el carbonizado podría estar favorecida por el hecho de que a una temperatura de carbonización tan baja como 400 °C el grado de aromatización sea más bien pequeño y que el carbonizado sea entonces menos estable y más susceptible por tanto al ataque químico por el ácido. Estas conjeturas están perfectamente de acuerdo con los rendimientos mucho más altos del proceso de carbonización a 400 °C que a cualquier otra TMTT, salvo a 200 °C. Con miras a la utilización

de los carbonizados como productos intermedios en la preparación de carbón activado por el método de activación física es también reseñable el bajo contenido de azufre que presentan los mismos.

Tabla 2. Datos del análisis elemental para las muestras seleccionadas.

Table 2. Data of the elemental analysis for selected samples.

| Muestra | % C | % H | % N | % S | % O* |
|---------|------|-----|-----|-----|------|
| CA4 | 73.9 | 3.9 | 3.9 | 0.0 | 18.3 |
| CA4N | 65.2 | 3.1 | 4.9 | 0.0 | 26.8 |
| HC4 | 74.4 | 3.8 | 3.8 | 0.0 | 18.0 |
| HC4N | 63.3 | 2.9 | 4.5 | 0.0 | 29.3 |
| TJ4 | 69.0 | 3.6 | 2.2 | 0.0 | 25.2 |
| TJ4N | 60.7 | 2.9 | 4.3 | 0.0 | 32.1 |
| MO4 | 71.1 | 3.7 | 3.9 | 0.0 | 21.3 |
| MO4N | 58.9 | 3.5 | 6.0 | 0.2 | 31.6 |

*Obtenido por diferencia.

3.2.2. Texturas meso- y macroporosa

Las curvas del volumen acumulado de poros frente al radio de poro obtenidas para las ocho series de muestras objeto de estudio pueden observarse en la Figura 1 y los valores de los volúmenes de meso- y macroporos (V_{me-p} , V_{ma-p}) junto con los valores de la densidad medida por desplazamiento de mercurio (ρ_{Hg}) se han recopilado en la Tabla 3.

Simplemente a la vista de la Figura 1 es evidente que el material lignocelulósico de partida y el método de preparación de las muestras influyen de una forma

muy importante sobre la distribución de porosidad en la regiones de meso- y macroporos. En la región de los mesoporos, en general, la distribución de porosidad es más ancha según el orden CA > MO > TJ > HC. Se observa que en el caso de la mesoporosidad estrecha la tendencia es hacia el aumento para las muestras de la serie CA y en menor medida para las muestras de serie HC y hacia la disminución para las muestras de las series MO; en el caso de las muestras de la serie TJ se presenta una u otra tendencia según la muestra. En lo que se refiere a los macroporos, la distribución de tamaños de poro es mucho más homogénea para las muestras preparadas a partir de HC, en cuyo caso la mayor parte de los poros presentes en las mismas poseen radios comprendidos entre ≈ 1000 Å y 4000 Å. Por otra parte, la distribución de porosidad depende también de la temperatura de carbonización y del tratamiento químico efectuado a los carbonizados. Por ejemplo, la distribución de mesoporos es más estrecha en CA2 que en el resto de las muestras de la serie CA. Este comentario es también válido para CA4 y CA6 en comparación a CA4N y CA6N, respectivamente. Nótese que la mesoporosidad apenas se desarrolla en CA2N. La macroporosidad es más heterogénea en los productos tratados con HNO_3 . CA2N es una muestra esencialmente macroporosa. Por tanto, es evidente que el tratamiento de las citadas muestras de carbonizados con HNO_3 origina un ensanchamiento de la porosidad. En el caso de las muestras CA4 y CA4N, los resultados obtenidos sobre la composición y la porosidad demuestran que como consecuencia

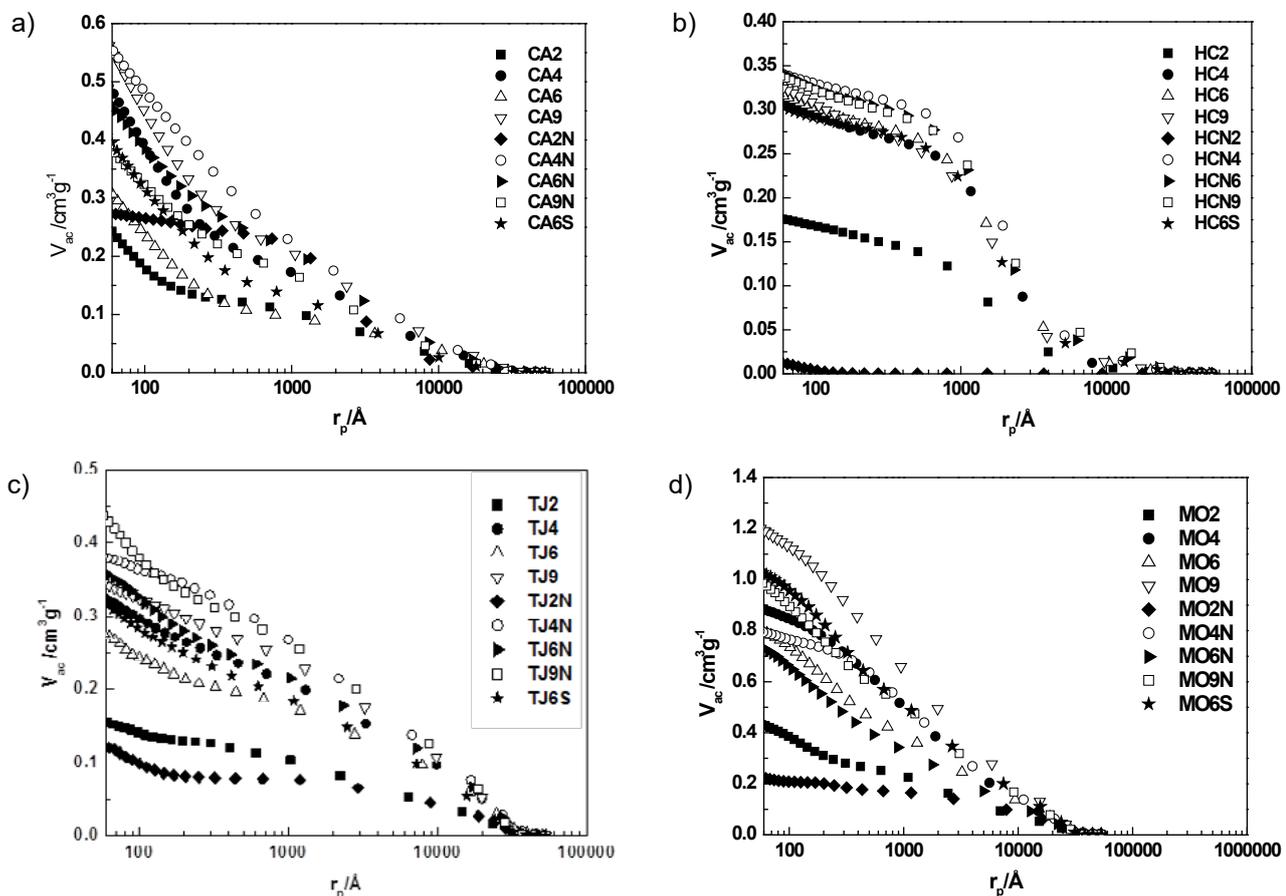


Figura 1. Curvas de intrusión de mercurio. Muestras: (a), serie CA; (b), serie HC; (c), serie TJ; y (d), serie MO.

Figure 1. Curves of mercury intrusion. Samples: (a), series AC; (b), series HC; (c), series TJ; and (d), series MO.

de la reacción del HNO_3 con el carbonizado tiene lugar la incorporación de N y la eliminación también de material residual que se encuentra obstruyendo mesoporosidad en el material carbonoso. En CA6N y CA6S, sin embargo, es bastante parecida la distribución de tamaños de poro en ambas zonas de porosidad. En relación con las tres series de muestras restantes, es digno de mención la menor influencia de la temperatura de carbonización y de los tratamientos químicos sobre la porosidad en el caso de las muestras preparadas a partir de HC. En comparación a los carbonizados, cabe destacar no obstante la gran reducción producida en la porosidad de HC2Ny también, si bien en menor medida, de MO2N y TJ2N. Nótese asimismo el predominio de la mesoporosidad estrecha en TJ4N y la presencia de mesoporos de distintos tamaños en CA4N, a diferencia de lo que sucede sobre todo de HC4N.

De los datos presentes en la Tabla 3 se infiere que el desarrollo máximo de la porosidad en las regiones de meso- y macroporos ($V_T = V_{\text{me-p}} + V_{\text{ma-p}}$ en cm^3g^{-1}) para los productos carbonizados pertenecientes a las cuatro series de muestras sigue la secuencia: MO9 (1.39) > CA9 (0.80) > HC6 (0.39) > CA9 (0.37). Por tanto es evidente que, en general, el máximo desarrollo de la porosidad se consigue calentando a la TMTT más alta. La muestra con el mayor contenido de poros es con gran diferencia MO9, que es además mucho más macro- que mesoporosa ($V_{\text{ma-p}} = 0.96 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y $V_{\text{me-p}} = 0.43 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$). Esto mismo es también aplicable al resto de las muestras de la serie MO y a las muestras de las series HC y TJ, al contrario de lo que se observa para las muestras de la serie CA. Para las muestras tratadas con HNO_3 , (V_T)_{máx.} varía según: MO9N (1.12) > CA4N (0.74) > TJ9N

(0.58) > HC6N (0.40); siendo de destacar que V_T sea máximo para CA4N, a pesar de la TMTT tan baja en el caso de esta muestra. La comparación de los valores de $V_{\text{me-p}}$ y $V_{\text{ma-p}}$ obtenidos para CA4, HC4, TJ4 y MO4 y para sus respectivas muestras CA4A, HC4A, TJ4A y MO4A prueba de nuevo que el tratamiento de los productos carbonizados a 600 °C con HNO_3 origina un aumento notable de la macroporosidad para todas las series de muestras. Sin embargo, para la serie MO se produce una disminución acusada de la mesoporosidad. Por último, el tratamiento de dichos carbonizados con NaOH apenas ocasiona cambios en la mesoporosidad y un aumento en la macroporosidad, que es bastante general y mucho más importante en el caso de CA6N y MO6S.

En la Tabla 3 se han incluido también los valores de la densidad aparente, ρ_{Hg} , para las muestras. Como puede observarse, para todas las series de muestras ρ_{Hg} -con independencia de que hayan sido tratadas con HNO_3 o no- primero disminuye y luego aumenta para la temperatura de carbonización de 600 o 900 °C. Y por tanto, de acuerdo con el significado físico de esta densidad [8], una menor ρ_{Hg} es compatible con el presencia en la muestra de fracciones más ligeras y de una porosidad total más desarrollada. En consecuencia, como ejemplo, pueden sorprender los valores más altos de ρ_{Hg} medida para HC9 y HC9N que para HC6 y HC6N, respectivamente. En relación con estos resultados se ha de tener presente que aunque es posible que el producto carbonizado a 900 °C sea muy homogéneo desde el punto de vista químico, el calentamiento a esta temperatura tan alta puede causar también encogimiento e incluso cierre de porosidad estrecha generada debido al proceso de pirólisis.

Tabla 3. Volúmenes de macro- y mesoporos. Densidades de mercurio.

Table 3. Volumes of meso- and macropores. Mercury densities.

| Muestra | $V_{\text{me-p}}$ cm^3g^{-1} | $V_{\text{ma-p}}$ | ρ_{Hg} $\text{cm}^3\text{g}^{-1}\text{gcm}^{-3}$ | Muestra | $V_{\text{me-p}}$ cm^3g^{-1} | $V_{\text{ma-p}}$ | ρ_{Hg} $\text{cm}^3\text{g}^{-1}\text{gcm}^{-3}$ |
|---------|---|-------------------|---|---------|---|-------------------|---|
| CA2 | 0.23 | 0.13 | 1.04 | TJ2 | 0.07 | 0.13 | 1.46 |
| CA4 | 0.37 | 0.26 | 0.80 | TJ4 | 0.16 | 0.26 | 0.96 |
| CA6 | 0.35 | 0.13 | 0.95 | TJ6 | 0.13 | 0.21 | 1.32 |
| CA9 | 0.49 | 0.31 | 0.73 | TJ9 | 0.10 | 0.29 | 0.93 |
| CA2N | 0.07 | 0.25 | 1.34 | TJ2N | 0.11 | 0.08 | 2.14 |
| CA4N | 0.37 | 0.37 | 0.83 | TJ4N | 0.12 | 0.34 | 0.93 |
| CA6N | 0.32 | 0.29 | 0.97 | TJ6N | 0.16 | 0.27 | 1.03 |
| CA9N | 0.36 | 0.20 | 0.97 | TJ9N | 0.26 | 0.32 | 0.87 |
| CA6S | 0.35 | 0.20 | 0.97 | TJ6S | 0.14 | 0.24 | 0.98 |
| HC2 | 0.05 | 0.16 | 1.13 | MO2 | 0.19 | 0.30 | 1.00 |
| HC4 | 0.09 | 0.27 | 1.01 | MO4 | 0.25 | 0.74 | 0.69 |
| HC6 | 0.09 | 0.28 | 1.00 | MO6 | 0.31 | 0.58 | 0.89 |
| HC9 | 0.08 | 0.28 | 1.08 | MO9 | 0.43 | 0.96 | 0.57 |
| HC2N | 0.03 | 0.00 | 1.24 | MO2N | 0.14 | 0.10 | 1.71 |
| HC4N | 0.08 | 0.31 | 1.03 | MO4N | 0.16 | 0.72 | 0.63 |
| HC6N | 0.09 | 0.31 | 0.99 | MO6N | 0.39 | 0.50 | 1.01 |
| HC9N | 0.07 | 0.30 | 1.10 | MO9N | 0.41 | 0.71 | 0.62 |
| HC6S | 0.08 | 0.28 | 1.01 | MO6S | 0.33 | 0.77 | 0.60 |

3.2.3. Espectros FT-IR

Los espectros FT-IR registrados para CA4N, HC4N, TJ4N y MO4N (Fig. 2 (a)) en lo que refiere al número, posición e intensidad de las bandas de absorción son bastante parecidos entre sí. En los mismos se observa la presencia de una serie de bandas más intensas centradas entre ≈ 1750 y 1200 cm^{-1} , las cuales pueden atribuirse a vibraciones de tensión de enlaces como C=O, C=C y C-O. Los enlaces C=C podrían estar formando parte de estructuras olefínicas y/o aromáticas, en consonancia con la achura de la banda. Tampoco se puede descartar la presencia en las muestras del grupo nitro (C-NO₂), dado que este grupo en compuestos aromáticos absorbe radiación infrarroja entre 1560 y 1490 cm^{-1} y entre 1360 y 1310 cm^{-1} debido a las vibraciones de tensión de enlace asimétrica y simétrica, respectivamente [9]. Los espectros obtenidos para las muestras tratadas con NaOH denotan una mayor variedad y contenido de grupos funcionales y estructuras superficiales en el caso de TJ6S y MO6S, a diferencia de lo que sucede para CA6S y CH6S. Algunas funcionalidades presentes en la primera pareja de muestras podría ser térmicamente estables a 600 °C y permanecer como tales inalteradas después del tratamiento efectuado con NaOH.

3.2.4. pH del punto de carga cero

Los valores del pH_{pcc} medido para todas las muestras se encuentran en la Tabla 4. Como puede observarse, el pH_{pcc} depende muy poco del material de partida, variando no obstante en general según el orden $\text{MO} > \text{CA} > \text{TJ} > \text{HC}$. Sin embargo, la influencia sobre el pH_{pcc} es mucho mayor en el caso de la TMTT, pues primero disminuye entre 200 y 400 °C y después aumenta a temperaturas superiores. Los valores del pH_{pcc} oscilan entre 4.6 - 7.2 , 6.8 - 8.2 y 9.0 - 10.8 para las muestras calentadas a 400 , 600 °C y 900 °C , respectivamente. Para las muestras tratadas con HNO₃, el pH_{pcc} es generalmente muy bajo (≥ 2.0), con independencia prácticamente tanto del material del partida como de la TMTT. Solo cuando se trata de la serie MO, el pH_{pcc} tiende a aumentar con la TMTT y alcanza el valor más alto de 5.8 para MO9N. En el caso de las muestras tratadas con NaOH, el $\text{pH}_{\text{pcc}} \geq 7.0$; siendo bastante parecido al que presentan las respectivas muestras carbonizadas a 600 °C .

Tabla 4. Valores del pH_{pcc} .

Table 4. Values of pH_{pcc} .

| Muestras | pH_{pcc} | Muestras | pH_{pcc} | Muestras | pH_{pcc} | Muestras | pH_{pcc} |
|----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|----------|--------------------------|
| CA2 | 7.2 | HC2 | 4.6 | TJ2 | 4.8 | MO2 | 6.0 |
| CA4 | 6.0 | HC4 | 2.8 | TJ4 | 4.5 | MO4 | 7.5 |
| CA6 | 8.1 | HC6 | 6.8 | TJ6 | 7.7 | MO6 | 8.2 |
| CA9 | 10.0 | HC9 | 9.0 | TJ9 | 10.2 | MO9 | 10.8 |
| CA2N | 2.0 | HC2N | 2.2 | TJ2N | 2.3 | MO2N | 2.2 |
| CA4N | 2.0 | HC4N | 2.0 | TJ4N | 2.0 | MO4N | 2.1 |
| CA6N | 2.4 | HC6N | 2.6 | TJ6N | 2.2 | MO6N | 4.8 |
| CA9N | 2.0 | HC9N | 2.0 | TJ9N | 3.1 | MO9N | 5.8 |
| CA6S | 7.1 | HC6S | 6.7 | TJ6S | 8.7 | MO6S | 7.6 |

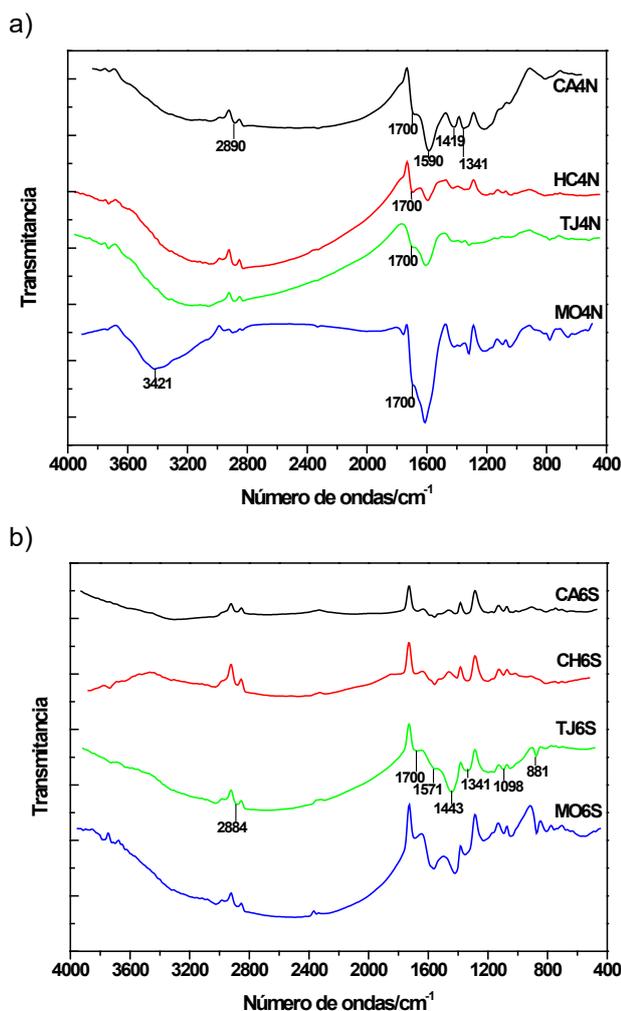


Figura 2. Espectros FT-IR. Muestras: a), CA4N, HC4N, TJ4N, MO4N; b), CA6S, CH6S, TJ6S, MO6S.

Figure 2. FT-IR spectra. Samples: a), CA4N, HC4N, TJ4N, MO4N; b), CA6S, CH6S, TJ6S, MO6S.

3.3. Adsorción de Cu(II) y Zn(II)

Las representaciones gráficas de la concentración de ion adsorbato (C) frente al tiempo de adsorción (t) para una serie de muestras de adsorbente seleccionadas se encuentran en la Figura 3. De la Figura 3 (a) se infiere que el proceso de adsorción del ion Cu(II) tiene lugar en dos etapas de cinética diferente, siendo la primera de ellas mucho más rápida que la segunda; esto es, solo una fracción de los centros activos para la adsorción es accesible con facilidad al ion Cu(II), al contrario de lo que

sucede con el resto de centros activos. Atendiendo a la disminución que se produce en la adsorción a valores bajos del tiempo (cinética más rápida), los adsorbentes siguen la secuencia: TJ4N \approx MO4N > CA4N > HC4N. Para el ion Zn(II), la cinética del proceso es bastante más rápida con TJ4N que con MO4N. En solo varias horas de adsorción, la concentración de la disolución de Zn (II) se reduce hasta \approx 80% y 60% de la concentración inicial para TJ4N y MO4N, respectivamente.

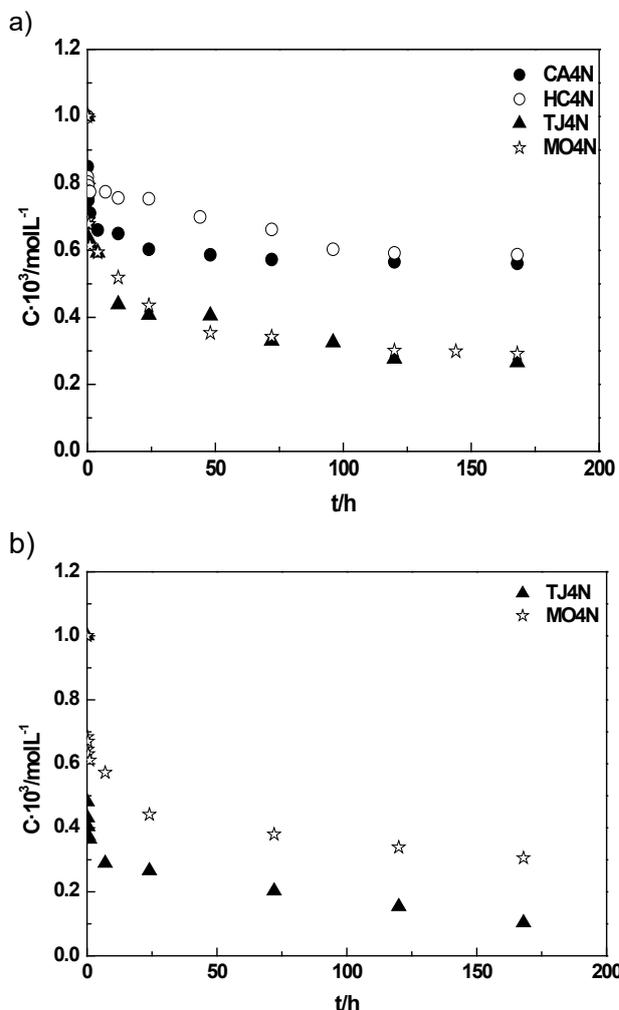


Figura 3. Cinética del proceso adsorción de (a), Cu(II) y (b), Zn(II) (b).

Figure 3. Kinetics of the adsorption process of (a), Cu(II) and (b), Zn (II).

El comportamiento de las muestras TJ4N y HC4N se puede justificar en base simplemente a la presencia de una mayor proporción de mesoporos estrechos en TJ4N y a un menor desarrollo de la mesoporosidad en HC4N, tal como puede constatarse a la vista de la Figura 1 (b) y (c) y de los datos de la Tabla 3. El comportamiento de ambas muestras en la cinética del proceso de retención de los iones es asimismo consistente con el rendimiento mucho más bajo del proceso de preparación de las mismas (65.3%, TJ4N; 74.6%, HC4N; Tabla 1), lo que puede inducir a pensar en una mayor presencia de material residual en HC4N que en TJ4N, y con un contenido más alto de grupos funcionales superficiales en TJ4N que en HC4N, de acuerdo con los valores del contenido de oxígeno

calculado para ambas muestras (32.1%, TJ4N; 29.3%, HC4N; Tabla 2). La cinética más rápida del proceso de adsorción del ion Zn(II) por TJ4N y MO4N está en línea con el buen desarrollo de la meso- y macroporosidad en TJ4N y especialmente en MO4N (Tabla 3).

Por último, señalar que el pH_{pcc} es 2 para las muestras de adsorbente y que a este pH_{pcc} tan bajo es probable que al pH de la disolución de adsorbato los iones Cu(II) y Zn(II) se encuentren en estado libre [10] y que su adsorción tenga lugar mediante interacciones electrostáticas con grupos superficiales del adsorbente, como el grupo de ácido carboxílico. Según el tamaño de los adsorbatos (0.72 Å, Cu^{2+} ; 0.83 Å, Zn^{2+} [11]), la cinética del proceso de retención debería ser más rápida para el ion Cu(II) que para el ion Zn(II) y por tanto los resultados parecen indicar que el factor que en último extremo controla la cinética del proceso es la afinidad química entre el adsorbato y el adsorbente (número de centros activos para la adsorción). Por otra parte, si la adsorción de los iones tuviera lugar mediante cambio iónico, el proceso sería también más desfavorable para el ion Zn(II), debido a su mayor tamaño en comparación al ion Cu(II) y al menor potencial iónico por tanto en el caso del ion Zn(II).

4. Conclusiones

Los resultados obtenidos en el presente estudio sobre la preparación de materiales carbonosos meso- y/o macroporosos partir de de cuatro materiales de partida por métodos térmicos y químicos han permitido extraer las siguientes conclusiones. El rendimiento del proceso de preparación de los productos carbonizados depende mucho más de la temperatura máxima de tratamiento térmico que del material de partida. Para las muestras preparadas por métodos químicos con HNO_3 , el rendimiento suele ser más elevado con el carbonizado preparado a 400 °C. Asimismo, el rendimiento es más elevado de forma significativa con HNO_3 que con NaOH. El tratamiento de carbonizados con HNO_3 origina un aumento considerable de los contenidos de nitrógeno y oxígeno en los productos obtenidos. El contenido de azufre es generalmente nulo en las muestras. Tanto el material de partida como el método de preparación influyen de forma notable en la distribución de porosidad de las muestras en las regiones de meso- y macroporos. Así, la mesoporosidad es más heterogénea según: CA > MO > TJ > HC. La macroporosidad es mucho más homogénea en las muestras preparadas a partir de HC. Sin embargo, esta fracción de porosidad es más heterogénea en productos tratados con HNO_3 , debido al ensanchamiento de porosidad. Las muestras preparadas partir de MO, tanto térmica como químicamente, son las que presentan el mayor desarrollo de la porosidad. $V_T (=V_{\text{me-p}} + V_{\text{ma-p}})$ es igual a 1.39 cm^3g^{-1} para MO9 y a 1.12 cm^3g^{-1} para MO9N. Por el contrario, V_T es igual a 0.37 cm^3g^{-1} para CA9 y a 0.40 cm^3g^{-1} para HC6N. MO9 es mucho más macro- que mesoporosa, siendo $V_{\text{ma-p}}$ igual a 0.96 cm^3g^{-1} y

V_{me-p} a $0.43 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Los espectros FT-IR muestran la presencia de bandas de absorción compatibles con la presencia en las muestras de enlaces C=O, C=C y C-O. El pH_{pcc} suele aumentar con la temperatura de carbonización, alcanzando valores en torno a 10. Para las muestras preparadas con HNO_3 , el pH_{pcc} es generalmente próximo a 2.0. La cinética del proceso de retención es más rápida en el caso del sistema formado por la muestra TJ4N y el ion Zn(II).

Agradecimientos

Los autores del presente trabajo agradecen a la Junta de Extremadura la ayuda prestada a los Grupos de Investigación, que ha permitido la realización del mismo.

5. Bibliografía

- [1] Lu W, Chung DDL. Mesoporous activated carbon filaments. *Carbon* 1997; 35: 427-436.
- [2] Hu Z, Srinivasan MP. Mesoporous high-surface-area activated carbon. *Micropor. Mesopor. Mat.* 2001; 43: 267-275.
- [3] Bansal RC, Donnet J-B, Storckli F. *Active Carbon*. Marcel Dekker, New York, 1988.
- [4] Cookson JT Jr. Adsorption mechanism: The chemistry of organic adsorption on activated carbon. In: Paul N. Cheremisinoff, Fred Ellerbusch editors. *Carbon Adsorption Handbook*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, 1980, p. 241-330.
- [5] Gómez-Serrano V, Pastor-Villegas P, Pérez-Florindo A., Durán-Valle C. Valenzuela-Calahorra C. FT-IR study of rockrose and of char and activated carbon, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 1996; 36:71-80.
- [6] Gómez-Serrano V, Píriz-Almeida F, Durán-Valle C J, Pastor-Villegas J. Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy. *Carbon* 1999; 37:1517-1528.
- [7] Durán-Valle CJ, Gómez-Corzo M, Pastor-Villegas J, Gómez-Serrano V. Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 2005; 73: 59-67.
- [8] Smisek M, Cerny S. *Active Carbon. Manufacture, Properties and Applications*. Elsevier, Amsterdam, 1970.
- [9] Pretsch E, Bühlmann P, Badertscher M. *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2009.
- [10] Baes CF Jr., Mesmer RE. *The Hydrolysis of Cations*. John Wiley & Sons, New York, 1976.
- [11] Emsley J. *The Elements*. Clarendon Press, Oxford, 1989.