

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 electroquímicos 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].

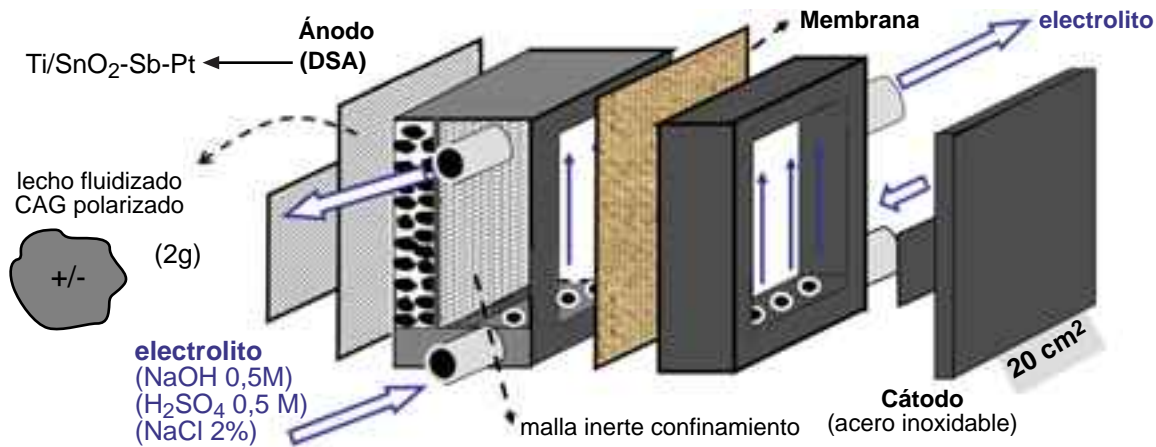


Figura 1. Esquema de la celda filtro-prensa empleada en los experimentos de modificación electroquímica de CA.

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.

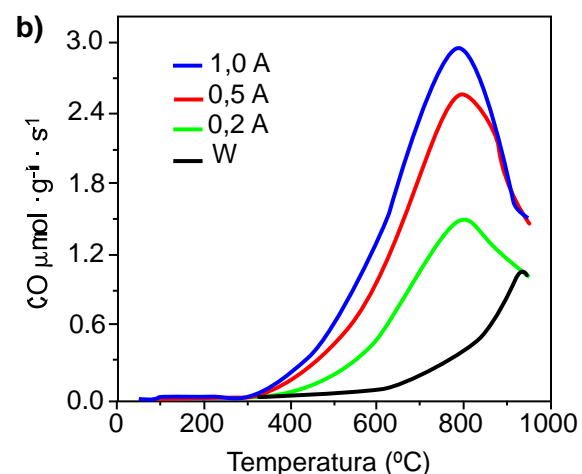
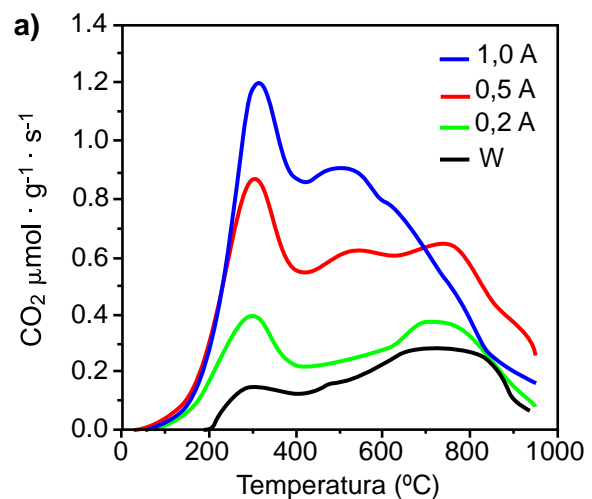
A pesar de sus numerosas ventajas, los métodos electroquímicos parecen haber pasado desapercibidos en comparación con los métodos convencionales, y no han sido ni muy estudiados ni muy utilizados con el propósito de modificar la química superficial de los materiales carbonosos [8-10,13-20] o en la regeneración 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 CO_2 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, Cl_2 , 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 (Cl_2) 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 CO_2 y CO , respectivamente. Por otro lado, dicho tratamiento produce 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 5h, e incluso ligeramente superior al que produce el mismo agente químico en 24h.



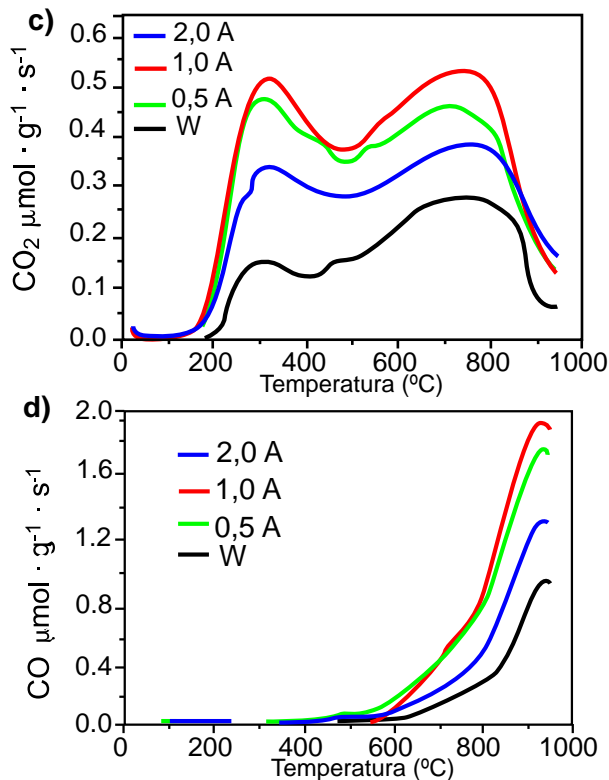


Figura 2. Perfiles de DTP de las muestras de carbón activado original (W) y las tratadas anódicamente en NaCl al 2% (a y b) o catódicamente en NaOH 0,5 M (c y d) a diferentes intensidades de corriente.

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

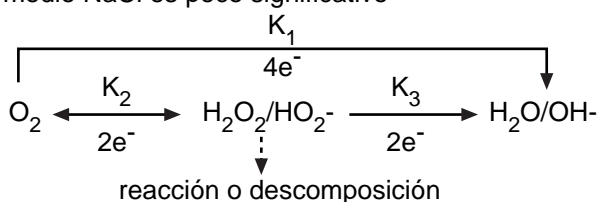


Figura 3. Mecanismo general de electro-reducción de oxígeno [22].

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.

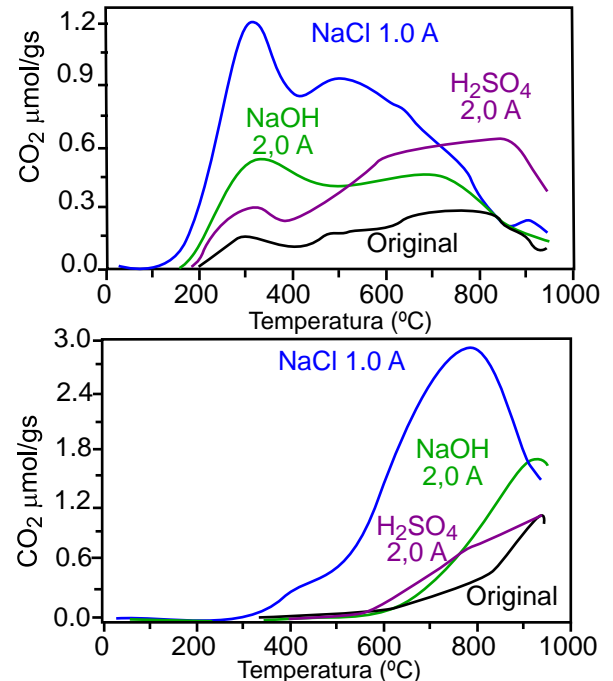


Figura 4. Perfiles DTP de las muestras de carbón activado original (W) y las tratadas anódicamente a diferentes intensidades de corriente en diferentes electrolitos.

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).