

INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE COMPUESTOS SUPERFICIALES DE P SOBRE LA FUNCIONALIZACIÓN DE CARBONES ACTIVOS CON HNO₃

J.J. Ternero-Hidalgo, J. Palomo, J.M. Rosas, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero

*Universidad de Málaga, Andalucía Tech, Departamento de Ingeniería Química,
Campus de Teatinos s/n, 29071, Málaga, España.*

ternerohidalgo@uma.es

Palabras clave: funcionalización, fósforo, ácido nítrico, mecanismo oxidación

Introducción

La funcionalización con ácido nítrico es un método ampliamente estudiado para la incorporación de grupos funcionales de oxígeno en la superficie de carbones activos, tales como grupos carboxilos, anhídridos, lactonas y fenoles. Sin embargo, también incorpora, en menor medida, grupos funcionales nitrogenados. Estos grupos funcionales de N son capaces de mejorar las propiedades de adsorción y/o catalíticas de diferentes carbones activos [1]. Por otro lado, la activación química con ácido fosfórico produce carbones activos con una cantidad importante de grupos superficiales de fósforo de gran estabilidad, que les confiere una elevada resistencia a la oxidación y acidez [2], que los hace muy interesantes en diferentes aplicaciones catalíticas [3]. En este trabajo se va a estudiar la influencia de la presencia de estos grupos de fósforo en la funcionalización de carbones activos con ácido nítrico.

Experimental

Se han preparado dos tipos de carbones activos a partir de hueso de aceituna. El carbón ACP, obtenido mediante activación química con H₃PO₄ con relación de impregnación 3 (m H₃PO₄/m biomasa) a 500 °C, seguido de lavado con agua destilada a 60 °C. Y por otro lado el carbón AC, obtenido mediante carbonización en atmósfera inerte y activación física por gasificación parcial con CO₂ a 800 °C. La nitración se llevó a cabo con HNO₃ 5 M a 80 °C, dando lugar a los carbones ACP-N y AC-N.

La caracterización de las muestras se llevó a cabo mediante isothermas de adsorción de N₂ y CO₂, XPS, análisis elemental y DTP de CO y CO₂.

Resultados y Discusión

Los resultados de la caracterización, tanto de la estructura porosa como de la química superficial, muestran que el ácido nítrico actúa de modo diferente dependiendo del carbón activo de partida. El tratamiento con ácido nítrico no produce grandes cambios en la estructura porosa del AC, como se muestra en la Tabla 1 y Figura 1. Sin embargo, el carbón con fósforo, ACP, sí que muestra una disminución considerable de todos los parámetros superficiales, siendo más acusado, en el caso del volumen de mesoporos, que disminuye de 1,4 cm³/g a 0,4 cm³/g.

Atendiendo a la química superficial, se observa que tras el tratamiento con ácido nítrico se fija una mayor cantidad de nitrógeno en el carbón que contiene fósforo (ACP), como muestra la Tabla 1. Además, este nitrógeno se fija de forma selectiva como grupos nitro, a diferencia del carbón sin fósforo (AC), donde parte del nitrógeno fijado se encuentra en un estado de oxidación inferior (ver Figura 2). También se ha realizado un análisis de los grupos funcionales oxigenados superficiales mediante DTP de CO y CO₂. Tras la oxidación con ácido nítrico se observa un aumento de la evolución de CO y CO₂ con respecto al carbón de partida, debido a la formación progresiva de grupos carboxilos,

lactonas, anhídridos, fenoles y en menor medida de éteres. La evolución de CO y CO₂ es considerablemente mayor en el carbón con fósforo.

Tabla 1. Parámetros estructurales calculados a partir de las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C y análisis elemental de los carbones activos antes y después de ser tratados con ácido nítrico.

Muestra	Isoterma de Adsorción de N ₂			Análisis Elemental (% másico d.a.f.)			
	A _{BET} (m ² /g)	V _{mes} (cm ³ /g)	V _t (cm ³ /g)	C	H	N	O*
AC	922	0,112	0,366	84,1	0,6	0,3	15,0
AC-N	902	0,138	0,346	70,9	2,3	1,1	25,8
ACP	1532	1,445	0,417	85,9	2,8	0,1	11,2
ACP-N	1045	0,464	0,323	62,8	3,3	2,0	31,9

*Por diferencia; d.a.f.: En base seca y libre de cenizas

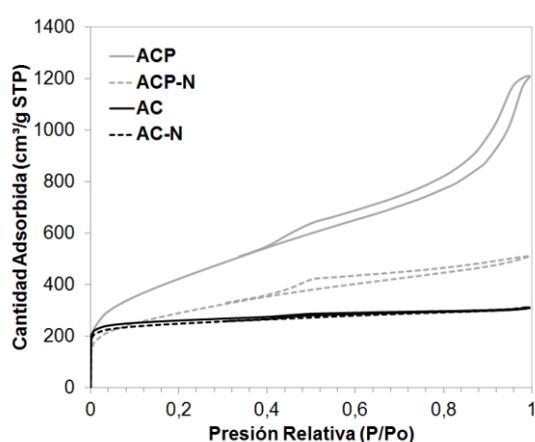


Figura 1. Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C de los carbones activos antes y después de ser tratados con ácido nítrico.

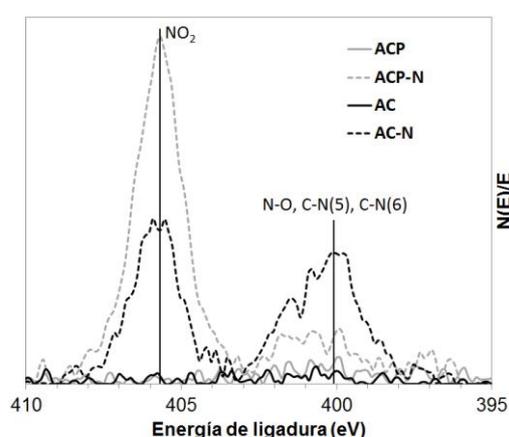


Figura 2. Espectro XPS regional N1s de los carbones activos antes y después de ser tratados con ácido nítrico.

El comportamiento diferente de los carbones ACP y AC, en la funcionalización con ácido nítrico, es principalmente atribuida a la presencia de los complejos superficiales de fósforo del tipo C₃-PO, C-PO₃/C₂-PO₂ y C-O-PO₃ [2], que permanecen estables en la superficie del carbón ACP tras su preparación. De acuerdo con los resultados experimentales se propone un modelo teórico para intentar explicar el mecanismo de oxidación/nitración en los carbones que contienen fósforo. Este modelo está formado por tres mecanismos distintos que tienen lugar simultáneamente, donde cada uno de ellos involucra a una especie de fósforo. Y que han sido experimentalmente validados mediante diferentes experimentos de nitración y oxidación.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación al Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2012-36408) y a la Junta de Andalucía (P09-FQM-5156 y P10-FQM-6778). J.J.T.H. agradece la concesión de la beca FPI (BES-2013-064425).

Referencias

- [1] Sousa JPS, Pereira MFR, Figueiredo JL. Fuel Process Technol 2013;106:727–33.
- [2] Rosas JM, Ruiz-Rosas R, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Carbon 2012;50:1523–37.
- [3] Bedia J, Barrionuevo R, Rodríguez-Mirasol J, Cordero T. Appl Catal B Environ 2011;103:302–10.