

# FUNCIONALIZACIÓN SUPERFICIAL DE CARBONES ACTIVOS CON GRUPOS NITROGENADOS MEDIANTE REACCIONES DE OXIDACIÓN/REDUCCIÓN

*J. Palomo, J.J. Ternero-Hidalgo, 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.*

*palomo@uma.es*

**Palabras clave:** funcionalización, nitrógeno, oxidación, reducción.

## Introducción

La funcionalización superficial de carbones activos con grupos nitrogenados le confiere a estos materiales unas propiedades fisicoquímicas mejoradas, que los hace muy interesantes en diferentes aplicaciones [1]. La incorporación de heteroátomos de nitrógeno a materiales carbonosos se realiza principalmente mediante dos estrategias: partiendo de precursores que contengan nitrógeno y mediante tratamientos químicos de funcionalización con moléculas nitrogenadas, tales como amoníaco o urea [2]. En este trabajo se ha estudiado la funcionalización superficial, con diferentes grupos nitrogenados, de carbones activos obtenidos por activación química con ácido fosfórico. La incorporación de nitrógeno se ha llevado a cabo mediante un tratamiento con ácido nítrico, realizándose a continuación diferentes tratamientos de reducción, con el fin de obtener diferentes grupos funcionales de nitrógeno.

## Experimental

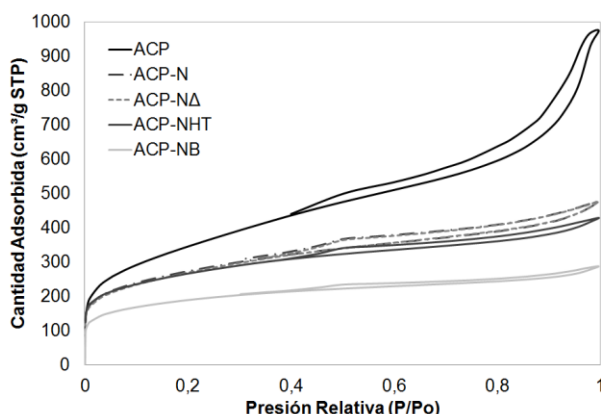
Para la preparación del carbón activo se utilizó hueso de aceituna como precursor que fue activado con  $H_3PO_4$  con una relación de impregnación ( $m H_3PO_4/m$  biomasa) de 3, obteniéndose el carbón (ACP). La temperatura de activación fue de  $500^\circ C$ . La funcionalización del carbón se llevó a cabo mediante de reacciones de oxidación y reducción. La oxidación se llevó a cabo mediante un tratamiento con ácido nítrico 5M a  $80^\circ C$ , obteniéndose el carbón (ACP-N). Los tratamientos de reducción se llevaron a cabo por dos vías, empleando un agente químico (ACP-NB) y mediante tratamientos térmicos, en atmósfera inerte, a baja (ACP-N $\Delta$ ), y a alta temperatura (ACP-NHT).

## Resultados y Discusión

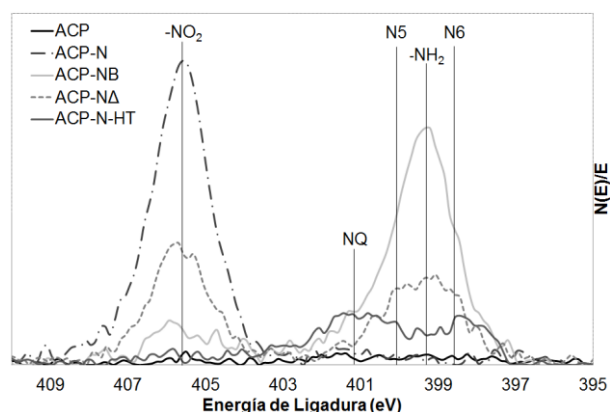
El carbón activo de partida muestra un elevado desarrollo de la porosidad. Tras la acción del ácido nítrico, se produce una disminución de la estructura porosa del carbón activo, sobre todo en el rango de los mesoporos, pudiéndose deber a un bloqueo de poros o a una destrucción parcial de la estructura porosa del material (ver Tabla 1 y Figura 1). Sin embargo, tras un tratamiento térmico suave, a  $350^\circ C$ , donde se consigue la desvolatilización de la mayor parte de los compuestos oxigenados generados, la estructura porosa de ese carbón activado no se regenera, de lo que se concluye que la destrucción de la estructura porosa es la hipótesis más probable.

Tras la caracterización de la superficie mediante XPS, se ha comprobado que en función de las condiciones de operación es posible obtener carbones activos con grupos funcionales de nitrógeno específicos. En primer lugar, tal y como muestran la Tabla 1 y la Figura 2, respectivamente, la reacción de nitración produce la incorporación de una gran cantidad de nitrógeno superficial, en forma principalmente, de grupos nitro (a

405.5 eV). A su vez, este nitrógeno superficial incorporado puede ser reducido químicamente, en una etapa posterior, de manera que los grupos nitro se transforman a grupos amina, a 399.4 eV, de forma selectiva. La presencia de estos grupos amino fue también confirmada mediante el uso de otras técnicas de análisis. Por el contrario, cuando se llevan a cabo reducciones por vía térmica, el tratamiento conduce a grupos funcionales de nitrógeno más condensados, tales como piridinas, pirroles y nitrógeno cuaternario, que se encuentran a bajas energías de ligadura, entre 398.9 y 400.4 eV. Así, si el tratamiento térmico ocurre a bajas temperaturas (350 °C), se obtiene una mezcla de grupos nitros y especies más condensadas. Sin embargo, si transcurre a altas temperaturas (900 °C), únicamente se obtienen estas últimas especies.



**Figura 1.** Isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C.



**Figura 2.** Zona espectral N1s de los carbones activos preparados.

**Tabla 1.** Propiedades texturales, y % atómicos obtenidos por XPS, de los carbones ACP, ACP-N y ACP-NΔ.

Muestra	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{mes}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_t$ (cm <sup>3</sup> /g)	%C <sub>(XPS)</sub>	%N <sub>(XPS)</sub>	%O <sub>(XPS)</sub>	%P <sub>(XPS)</sub>
ACP	1253	1.144	0.358	93.4	0.3	5.4	0.9
ACP-N	984	0.404	0.329	80.1	2.5	17.0	0.4
ACP-NΔ	970	0.401	0.336	85.1	1.9	12.7	0.3

De manera que en función de las condiciones de operación en las que se llevan a cabo los tratamientos de oxidación y reducción, es posible obtener carbones activos con grupos funcionales de nitrógeno específicos (más oxidados, reducidos o una mezcla de los mismos), en función de las necesidades requeridas para su posterior aplicación.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación al Ministerio de Economía y Competitividad (CTQ2012-36408) y a la Junta de Andalucía (P09-FQM-5156 and P10-FQM-6778). J.P. agradece la concesión de la beca FPU (FPU13/02413).

### Referencias

- [1] Byrne TM, Gu X, Hou P, Cannon FS, Brown NR, Nieto-Delgado C. Carbon 2014;73:1–12.
- [2] Sousa JPS, Pereira MFR, Figueiredo JL. Fuel Process Technol 2013;106:727–33.