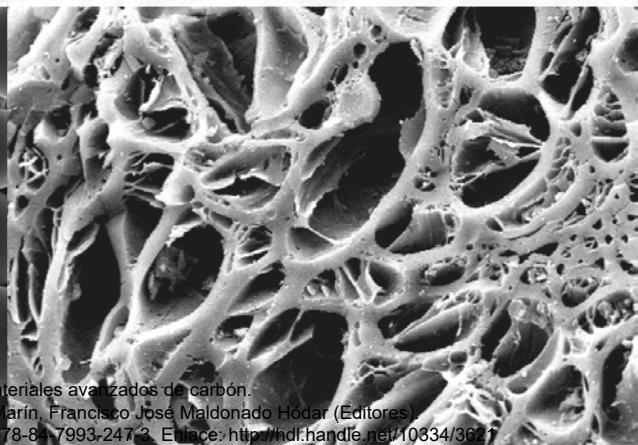




Desarrollo y aplicaciones de materiales avanzados de carbón

Miguel Ángel Álvarez Merino
Francisco Carrasco Marín
Francisco José Maldonado Hódar

un
i Universidad
Internacional
de Andalucía
A





CAPÍTULO V

Caracterización Textural y Química de Materiales de Carbón

Francisco Carrasco Marín*, **Miguel A. Álvarez Merino****,
Esther Bailón García*

*Departamento de Química Inorgánica, Facultad de
Ciencias, Universidad de Granada.

**Departamento de Química Inorgánica y Orgánica,
Facultad de Ciencias Experimentales, Universidad de Jaén.

1. Introducción

Es prácticamente imposible establecer el momento en el que el hombre comenzó a utilizar los materiales de carbón. Lo que sí está documentado es que desde la antigüedad se han empleado como adsorbentes tanto el carbón vegetal como maderas parcialmente quemadas. Con posterioridad se introdujeron lo que en la actualidad denominamos carbones activados, es decir, carbones con una estructura porosa altamente desarrollada.

Los usos de estos primitivos carbones activados, parece ser principalmente en aplicaciones médicas. Así, en Tebas (Grecia) se halló un papiro que data del año 1550 a.C. en el que se describe el uso de carbón vegetal como adsorbente para prácticas médicas. Con posterioridad, en el año 400 a.C., Hipócrates recomienda filtrar el agua con carbón vegetal para eliminar malos olores y sabores y para prevenir enfermedades. La primera aplicación documentada del uso de carbón activo en fase gas no tiene lugar hasta el año 1793, cuando el Dr. D.M. Kehl utiliza el carbón vegetal para mitigar los olores emanados por la gangrena.

La primera aplicación industrial del carbón activo tuvo lugar en 1794, en Inglaterra, utilizándose como agente decolorante en la industria del azúcar. En 1854 tiene lugar la primera aplicación a gran escala del carbón activo en fase gas, cuando el alcalde de Londres ordena instalar filtros de carbón vegetal en los sistemas de ventilación de las cloacas. En 1872 aparecen las primeras máscaras con filtros de carbón activo utilizadas en la industria química para evitar la inhalación de vapores de mercurio. Sin embargo, el término adsorción no fue utilizado hasta 1881 por Kayser para describir como los carbonizados atrapan los gases.

La Primera Guerra Mundial y el uso de agentes químicos durante esta contienda, trajo como consecuencia la necesidad urgente de desarrollar filtros de carbón activo para máscaras de gas. Sin duda, este acontecimiento fue el punto de partida para el desarrollo de la industria de carbón activo y de un buen número de carbones activos usados no solo en la adsorción de gases tóxicos sino en la potabilización de agua. A partir de este momento tuvo lugar el desarrollo de multitud de carbones activos para las aplicaciones más diversas: depuración de gases y aguas, aplicaciones médicas, soporte de catalizadores, etc. (Menéndez-Díaz, J.A. et al. 2006)

2. Origen y tipos de poros

Podemos definir un sólido poroso como un material compuesto por dos fases: una matriz sólida y en su interior un sistema de huecos (poros) que pueden o no estar interconectados entre sí. Estos últimos pueden tener geometrías, tamaños y topologías variadas, dependiendo del origen de su formación. La geometría de un sistema poroso describe las formas y tamaños de sus poros así como la rugosidad de la superficie.

La textura porosa de un sólido surge del método de preparación del mismo:

- La precipitación a partir de una disolución origina partículas precursoras que se aglomeran y forman una estructura porosa.
- La cristalización hidrotérmica produce zeolitas u otros sólidos microporosos cristalinos, donde el peculiar ordenamiento de sus unidades de construcción genera cavidades intracristalinas de tamaño molecular.
- La eliminación de materias volátiles durante tratamientos térmicos.
- La disolución selectiva de algunos componentes del sólido.

Desde el punto de vista estructural el carbón activado se puede definir como un material carbonoso poroso que ha sido sometido a reacción con gases oxidantes, con vapor de agua o con la adición de productos químicos (por ejemplo, ácido fosfórico o cloruro de cinc) durante (o después de) la carbonización, para aumentar/crear su porosidad (Bansal, R.C. et al. 1988, Carrasco-Marín, F. et al. 1996, Linares-Solano, A. et al. 2007). El carbón activado también presenta una estructura tridimensional de átomos de carbono ordenados en láminas planas de anillos hexagonales pero, a diferencia del grafito, no existe ningún orden cristalográfico en la tercera dimensión, pudiendo darse el entrecruzamiento de las láminas. La estructura está constituida por un conjunto irregular de capas de carbono con diferentes heteroátomos siendo los espacios entre ellas lo que constituye su porosidad.

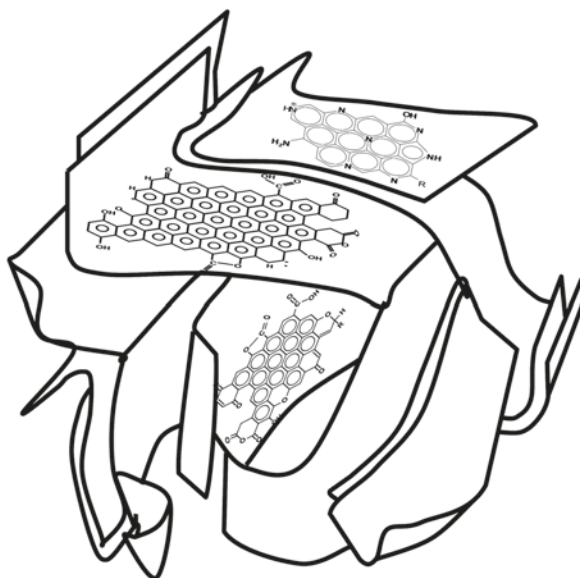


Figura 1. Representación esquemática de un carbón.

Si atendemos a su accesibilidad a un fluido externo, podemos clasificar los poros como: i) cerrados: totalmente aislados de sus vecinos, influyen en propiedades macroscópicas como la densidad, resistencia mecánica y conductividad térmica, pero son inactivos en procesos tales como adsorción de gases. ii) abiertos: poseen canales continuos de comunicación con la superficie externa del material. Las geometrías más frecuentes de los poros son:

- Poros cilíndricos (por ejemplo, en alúmina y óxido de magnesio).
- Poros en forma de rendija o hendidura (en carbón activado y arcillas).
- Espacios o huecos entre esferas de sólidos conectadas (en sílice y otros sólidos obtenidos a partir de geles).
- Poros en forma de bote de tinta (el cuerpo del poro es mayor que su boca).
- Poros en forma de embudo (contrario al anterior).

Dubinín propuso una clasificación de los poros que ha sido adoptada por la IUPAC (Dubinín, M.M. 1960), atendiendo a sus dimensiones, Figura 2.

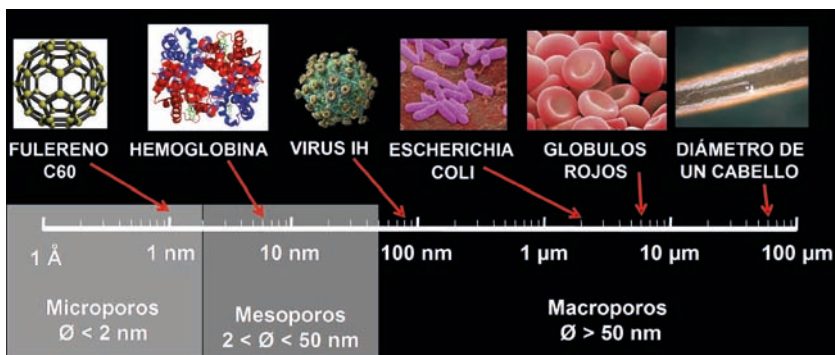


Figura 2.- Clasificación de la porosidad de acuerdo con recomendaciones de la IUPAC (IUPAC, 1997).

Comúnmente expresado como anchura de poro, ésta representa la distancia entre las paredes de un poro en forma de rendija, o bien el diámetro de un poro cilíndrico. Los poros se dividen en tres grupos: microporos (poros con una anchura menor de 2 nm), se llenan a bajas presiones relativas en un proceso de adsorción física de gases. Sus dimensiones son del orden de la molécula a adsorberse, lo que descarta la posibilidad de una condensación capilar, mesoporos (poros cuya anchura está en el intervalo 2 y 50 nm), sus dimensiones corresponden a varios diámetros moleculares, se llenan a presiones relativas por encima de 0,3 siendo posible la formación de menisco y de condensación capilar y macroporos (poros cuya anchura es mayor de 50 nm) no se llenan, por razones cinéticas, mediante condensación capilar. En bibliografía, (Marsh H, Rodríguez-Reinoso F. 2006) también se hace referencia a una clasificación más precisa de los microporos: microporos estrechos o ultramicroporos (hasta 0,7 nm) llenados a presiones relativa inferiores a 0,01 y microporos anchos o supermicroporos (entre 0,7 y 2,0 nm) los cuales se llenan a presiones relativas inferiores a 0,3.

Hay que tener en cuenta que aunque la mayor parte de la adsorción tiene lugar en los microporos (responsables de más del 90% de la superficie específica como consecuencia del potencial de adsorción creado por la proximidad de las paredes del poro), los mesoporos y los macroporos son importantes en los carbones activados porque son los que facilitan el acceso de las especies que se van a adsorber al interior de la partícula y a los microporos.

La estructura porosa de un carbón activado es una función de diversos factores, tales como, precursor utilizado en la preparación, método de activación y grado de activación alcanzado. Por ello, el área superficial y la porosidad varían ampliamente de un carbón activado a otro, y el uso en una aplicación dada viene condicionado por la distribución del tamaño de poros. Así mientras que un carbón esencialmente mesoporoso es adecuado para la adsorción de moléculas en disolución acuosa, un carbón con una microporosidad desarrollada es adecuado para la adsorción de gases y vapores. Sin embargo, las propiedades adsorbentes de un carbón activado no sólo están definidas por su estructura porosa, sino también por su naturaleza química.

3. Caracterización textural

La IUPAC define textura como la geometría detallada del espacio hueco en el interior de las partículas (Sing, K.S.W., Everett, D.H., et al. 1985). La caracterización textural comprende la determinación de la superficie específica (definida como el área superficial por unidad de masa de sólido), volumen específico de poros (que se corresponde con el volumen de la totalidad de los poros por unidad de masa del sólido), tamaño o anchura de poro (suponiendo una geometría definida) y distribución de tamaños de poro (que indica el volumen de poros presentes en una muestra, entre unos determinados tamaños de poro).

Las técnicas de caracterización textural de un sólido dependen del tipo de porosidad del material, en cuanto al tamaño, forma y distribución de tamaños de poro. Así para la evaluación de la estructura porosa de un sólido se pueden enumerar distintas técnicas experimentales, tales como, densidades real y aparente, adsorción de gases, porosimetría de mercurio, dispersión de rayos X de bajo ángulo (SAXS), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), etc.

3.1. Adsorción física de gases y vapores

La superficie de los sólidos es una región singular, que es responsable o al menos condiciona muchas de sus propiedades. La IUPAC define la adsorción como el enriquecimiento, en uno o más componentes, de la región entre dos fases, conocida como interfase o superficie interfacial (IUPAC, 1997). Esto es, mediante el proceso de adsorción se acumula material en la superficie de un sólido. El sólido sobre el que

se produce la adsorción se denomina adsorbente o también sustrato y la sustancia que se trata de eliminar de la corriente se denomina adsorbato. La adsorción es muy diferente de la absorción, que es un fenómeno de volumen.

La adsorción se puede clasificar en adsorción física (o fisisorción) y adsorción química (o quimisorción), en función del tipo de interacciones que intervienen en el proceso, si bien la línea de división entre ambas no está siempre muy clara.

Adsorción física o fisisorción: las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals (interacciones dipolares, dispersión y/o inducción). Es una interacción débil y un proceso exotérmico (las fuerzas de van der Waals son atractivas) en el que los calores liberados, ΔH_{ads} (aprox. 5-40 kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida. La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada. La fisisorción es un proceso no específico ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente. En general, los gases muy polarizables son adsorbidos más fácilmente. La fisisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La ΔH_{ads} para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente (M) y adsorbato (A), mientras que la ΔH_{ads} para las capas siguientes depende de las interacciones A-A y por tanto es similar a la entalpía de condensación. Por lo tanto, el proceso es reversible y se puede recuperar la sustancia, generalmente aumentando la temperatura. En este tipo de procesos la temperatura es un factor clave. Un aumento de esta conduce por lo general a una desorción. Esta adsorción física es función de la temperatura, presión e interacciones adsorbente-adsorbato y adsorbato-adsorbato (Ruszinski, W. and Everett, D. H. 1992)

Adsorción química o quimisorción: fue propuesta por Langmuir en 1916. En este caso las moléculas de gas se mantienen unidas a la superficie formando un enlace químico fuerte. Se trata de una interacción más fuerte que la fisisorción y las entalpías de quimisorción son, por tanto, mucho mayores que las de fisisorción y del orden de las que se liberan en la formación de enlaces químicos, $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} = -(40-800)$ kJ/mol. Si en la quimisorción se produce rotura y formación de enlaces podrían esperarse valores de $\Delta H_{\text{ads}}^{\circ}$ tanto positivos como negativos

(al igual que en las reacciones químicas ordinarias). Sin embargo, la quimisorción es exotérmica normalmente. La razón es que un proceso espontáneo requiere $\Delta G < 0$ y dado que la libertad de traslación del adsorbato se reduce, ΔS es menor que cero y necesariamente ΔH debe ser menor que cero. Puede haber excepciones si el adsorbato se disocia y/o tiene una movilidad elevada sobre la superficie del adsorbente. La quimisorción es específica y dado que implica la formación de un enlace entre adsorbato y adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo una capa puede estar quimisorbida puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera. En general, la quimisorción implica la rotura y formación de enlaces, por lo que la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que en fase gaseosa.

El fenómeno de la adsorción surge como resultado de la presencia de fuerzas moleculares en la superficie de los sólidos. Así, cuando un sólido se pone en contacto con un gas, se produce una interacción con la superficie del mismo que tiende a compensar estas fuerzas residuales mediante la atracción y retención sobre su superficie de las moléculas del gas. Como resultado se observa una mayor concentración del gas en la superficie del sólido que en el seno de la fase gaseosa. Las fuerzas intermoleculares implicadas en el proceso de adsorción son de la misma naturaleza que las fuerzas existentes en el seno de un líquido o de un sólido. En el interior de una fase, las fuerzas que mantienen unidas las diferentes partes de la misma se encuentran compensadas en todas direcciones, excepto en la superficie, donde aparece una fuerza atractiva neta, normal a la superficie. Esta fuerza es responsable del acercamiento de las moléculas del adsorbible, produciéndose el fenómeno de la adsorción. La energía de adsorción determina el tiempo que permanecen en la superficie del adsorbente las distintas especies.

La distancia para la cual la energía del sistema respecto a la molécula a ser adsorbida es mínima se conoce como distancia de adsorción ($d_{\text{fisisorción}} < d_{\text{quimisorción}}$).

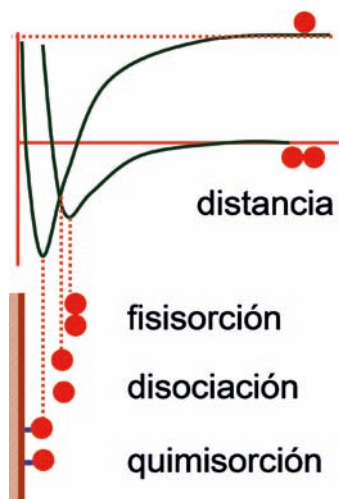


Figura 3. Esquema de la evolución de la energía potencial de una molécula de gas acercándose a una superficie plana: fisisorción seguida de quimisorción

Debido a que el potencial de atracción para la especie quimisorbida es mayor que la fisisorbida, la molécula estará más cerca de la superficie. La fisisorción es una etapa previa y necesaria para que ocurra la quimisorción, que tiene una mayor interacción con la superficie y, por lo tanto, menor distancia de adsorción.

Es evidente que la cantidad adsorbida de un gas por un sólido depende de la temperatura y de la presión, así como de la naturaleza del gas y del sólido. Por tanto, para un sistema dado, a una temperatura constante, la variación de la cantidad adsorbida con la presión constituye una isoterma de adsorción. Lo que se mide experimentalmente es el volumen del gas adsorbido por una cantidad de adsorbente, o la variación del peso que experimenta el adsorbente cuando ha estado en contacto con el adsorbato.

El adsorbente con más frecuencia utilizado es el N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, si bien han sido utilizados distintos adsorbentes para caracterizar la textura porosa como son CO_2 , He, H_2O y moléculas mayores como benceno, tolueno y nonano (Rodríguez-Reinoso, F., et al. 1989, Atkinson, D., et al. 1982, Rouquerol, J. and Sing, K. 1999). La principal desventaja del uso de N_2 como adsorbente radica en la existencia de problemas difusionales cuando la porosidad del adsorbente es estrecha, lo cual es de especial

importancia en el caso de sólidos microporosos. El uso de CO_2 a 0°C o 25°C es una alternativa cuando se trata de caracterizar la microporosidad estrecha.

La adsorción física de gases es una de las técnicas más adecuadas para la caracterización de la estructura porosa del carbón activado. La determinación de una isoterma de adsorción permite calcular el área superficial y los parámetros de la porosidad del carbón. Las isotermas de adsorción no presentan siempre la misma forma, ya que existen apreciables diferencias en los calores de adsorción de distintos adsorbentes para un adsorbato dado, lo que significa que la forma de la isoterma es altamente dependiente de la naturaleza del adsorbente y del adsorbato. Por ejemplo, si un determinado sólido es mesoporoso, se produce un fenómeno de condensación capilar a presiones relativas medias o altas de la isoterma de adsorción, mientras que si es microporoso, el llenado de los poros se producirá a bajas presiones. Ésta es la razón fundamental por la que la forma de la isoterma de adsorción puede proporcionar información acerca de los procesos que tienen lugar en la interfase adsorbente-adsorbato.

Se han propuesto muchas clasificaciones de las isotermas de adsorción, pero la que es aceptada en la actualidad como más adecuada es la propuesta por Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E y Teller, E. (1940) (BDDT), que distingue 5 tipos de isotermas, si bien posteriormente se incluyó las del tipo VI.

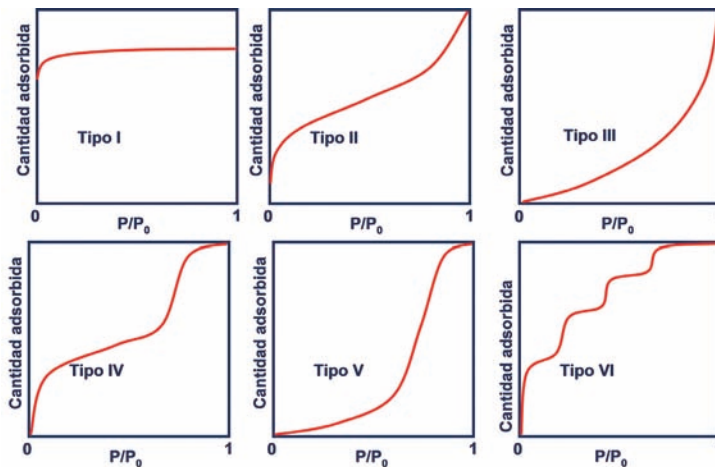


Figura 4. Clasificación de Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. (1940) para las isotermas de adsorción de gases y vapores sobre sólidos.

La isoterma tipo I o tipo Langmuir, es característica de procesos en los que se produce el llenado de los microporos, la adsorción se produce a presiones relativas bajas. Corresponde a una adsorción en monocapa. Es el caso típico de los carbones activos.

La isoterma tipo II corresponde a procesos de adsorción en sólidos no porosos o macroporosos. Representa el caso de adsorción en monomulticapa, cuyo estudio queda perfectamente definido mediante el modelo BET (Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E. 1938). Es característico el llamado punto B, que indica el momento en el que se completa la monocapa. Es indicativo de una adsorción física en multicapa. El rápido ascenso inicial corresponde a la formación de la primera capa, que tiene en este caso una constante de formación mayor que para el resto de capas (la entalpía de formación de la primera capa es más negativa que para el resto de capas). Al seguir aumentando la presión se forma la segunda capa de moléculas adsorbidas, seguida de otras más. Un ejemplo típico de este grupo lo constituyen los grafitos no porosos y muchos negros de carbón.

El tipo III se relaciona con de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción adsorbente-adsorbato es débil, por lo que no se forma el codo de las isotermas tipo II ni se puede definir el punto B. El estudio de estos procesos es bastante difícil, debido a que no existe prácticamente una interacción superficial sólido-gas. Corresponde también a una adsorción física en multicapas pero donde la constante de equilibrio de formación de la primera capa es igual que para las siguientes (no se observa diferencia entre el llenado de la primera capa y del resto). Ejemplos típicos son muchos óxidos metálicos y adsorción de agua en negros de carbón grafitizados.

La isoterma tipo IV se caracteriza por la presencia de ciclos de histéresis. Su parte inicial es semejante a la de la isoterma tipo II, pero a presiones medias comienza la condensación capilar en mesoporos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. A partir de la rama de desorción de estas isotermas se puede determinar la distribución de tamaños de los poros. Las sílices y alúminas son ejemplos representativos.

La tipo V es poco común y la de más difícil interpretación. La afinidad del adsorbente (poroso en este caso, en contraste con el tipo III) por el adsorbato es baja y la histéresis enlaza con el llenado de los poros;

además, nunca se obtienen superficies específicas, ni de distribuciones de tamaños de poros que sean fiables. Es típica de la adsorción de vapor de agua sobre carbones a temperaturas cercanas a la ambiente. (Carrasco-Marín, F. et al. 1997)

Finalmente, las isothermas tipo VI son características de la adsorción en multicapa de gases nobles sobre superficies altamente uniformes. Cada una de las primeras capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones correspondiendo cada escalón al llenado de una capa, hasta un total de 2 ó 3 capas. Se trata de procesos de adsorción cooperativos que contribuyen a que cada capa actúe positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas.

Rodríguez-Reinoso y colaboradores (1989) recogen una interpretación para las distintas formas de las isothermas tipo I. Las isothermas tipo Ia corresponden a carbones que son exclusivamente micropososos, con microporos muy estrechos. Una vez que estos microporos se han llenado a presiones relativas bajas, la cantidad adsorbida no aumenta aunque aumente la presión relativa. Las isothermas tipo Ib corresponden a un carbón con una distribución de microporos más amplia que la anterior. En este caso, habrá un sistema de microporos estrechos responsables del paso inicial y microporos más anchos en los que la adsorción tiene lugar a presiones relativas mayores. Las isothermas tipo Ic se presentan cuando en el carbón hay mesoporos estrechos además de microporos.

Para el análisis de las isothermas de adsorción es necesario el uso de modelos matemáticos, que sean capaces de suministrar información acerca del volumen y distribución de volumen de poros.

3.1.1. Ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

La isoterma de adsorción se analiza mediante la aplicación de una ecuación dada para determinar el llamado volumen de la monocapa (el volumen correspondiente a cubrir la superficie del sólido con una capa de moléculas adsorbidas), a partir del cual se calcula el área específica del carbón si se conoce el área ocupada por cada molécula. La ecuación más usada habitualmente para calcular la superficie específica se debe a Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., 1938 denominada ecuación de BET, pese a que no es un modelo que se adapte con exactitud a la porosidad típica de los carbones activados,

fundamentalmente constituida por microporos. La ecuación BET está basada en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como únicas responsables del proceso de adsorción. Los autores enfocan el problema de la adsorción desde un punto de vista cinético, donde existe en todo momento un equilibrio dinámico en cada capa adsorbida. Amplían el concepto desarrollado por Langmuir sobre el mecanismo de condensación- evaporación a la segunda y restantes capas adsorbidas. El modelo supone una superficie energéticamente uniforme, en la que todos los centros activos son equivalentes; al mismo tiempo, supone que los calores de adsorción en todas las capas, por encima de la primera, son iguales entre sí y coinciden con el calor latente de condensación. Con estos postulados la ecuación BET se puede expresar:

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{Ecuación 1}$$

donde P es la presión final de equilibrio a la cual se ha adsorbido sobre el sólido un volumen de gas V_{ads} , P_0 la presión de saturación del adsorbato, V_{ads} es el volumen de gas adsorbido a la presión P, V_m se refiere al volumen de gas necesario para formar una monocapa que recubra toda la superficie del adsorbente empleado y C un parámetro relacionado con las interacciones adsorbato-adsorbente. La representación de $P/V_{\text{ads}}(P_0 - P)$ frente a P/P_0 debería ser una línea recta, a partir de la cual (pendiente y ordenada en el origen) se deducirán los correspondientes valores de V_m y C. Normalmente, en el caso de carbones activados, el intervalo de linealidad de la representación de esta ecuación está limitado a las presiones relativas que van de 0,05 hasta 0,15.

3.1.2. Ecuación de Dubinin- Radushkevich

La teoría del llenado del volumen de microporos propuesta por Dubinin (Dubinin, M.M. 1965) se ha aplicado con éxito en la caracterización de la microporosidad de los carbones activados. Esta teoría parte del principio de la curva característica de la teoría potencial de Polanyi y caracteriza a los microporos por el llenado del volumen de los mismos con adsorbato como líquido en un proceso de adsorción física. Este modelo de adsorción es diferente al que implica el método BET, que consistía en la formación de multicapas de adsorbato sobre la superficie del sólido. Por eso, en sólidos microporosos, tiene más sentido el concepto de volumen de poros que el de área superficial.

La expresión matemática que describe la isoterma de adsorción según esta teoría viene dada por la ecuación de Dubinin-Radushkevich (DR)

$$W = W_0 \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde $A = RT \ln \left(\frac{P}{P_0} \right)$ Ecuación 3

En esta ecuación W es la cantidad adsorbida a una presión relativa P/P_0 ; W_0 es el volumen de microporos; A es el trabajo molar diferencial; β es el coeficiente de afinidad que depende del adsorativo y de la temperatura de adsorción, y que puede calcularse usando la relación entre el volumen molar (como líquido) del adsorativo y del benceno, y por convenio se tomó el valor de 1 para el benceno, 0,35 para CO_2 a 0°C y 0,33 para el N_2 a -196°C . E_0 es la energía característica de adsorción, la cual está inversamente relacionada con L_0 (anchura media de los microporos).

Al aplicar logaritmos a la ecuación de DR y representando $\ln W$ frente $\ln^2(P/P_0)$ se obtiene una recta cuya intersección con el eje de ordenadas da el valor del volumen de microporos. La pendiente de dicha recta permite conocer E_0 la cual está inversamente relacionada con L_0 . Así, se han conseguido distintas ecuaciones empíricas que relacionan ambos valores a partir del estudio de las isotermas de un gran número de carbones así Stoeckli, 1990 propuso la siguiente ecuación:

$$L_0(\text{nm}) = \frac{10.8}{E_0 - 11.4 \text{kJ/mol}} \quad \text{Ecuación 4}$$

Esta ecuación es válida para valores de E_0 entre 42 y 20 kJ/mol. Para valores de E_0 menores se utilizó la ecuación de Dubinin (1985).

$$L_0(\text{nm}) = \frac{24}{E_0(\text{kJ/mol})} \quad \text{Ecuación 5}$$

3.1.3. Método α_s de Sing

Cuando la distribución de la microporosidad de los carbones es muy amplia, se pueden utilizar métodos basados en la comparación con patrones para determinar volúmenes de microporos y superficies no microporosas de los carbones. Así el método α se basa en la comparación de la isoterma de una muestra con una isoterma patrón de un material no poroso. Se suele aplicar a las isotermas de adsorción de nitrógeno a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ aunque también puede ser aplicado a las isotermas de cualquier adsorbato.

La base del método α desarrollado por Sing (Sing, K.S.W. 1982), es la representación de α (definido como el cociente V_a/V_s donde V_a es el volumen adsorbido a cada presión relativa y V_s es el volumen adsorbido a una presión relativa dada, s). Se toma como presión relativa s un valor de 0,4 ya que a esta presión y para N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, la formación de la monocapa y el llenado de los microporos se han completado, mientras que no da tiempo a que se pueda producir el fenómeno de condensación capilar en los mesoporos.

En este método se representa la adsorción normalizada $\alpha_s = V/V_{0,4}$, donde V es el volumen de gas adsorbido a una P/P_0 determinada y $V_{0,4}$ es el volumen adsorbido a $P/P_0 = 0,4$ obtenida de la isoterma standard, frente a P/P_0 obteniéndose la curva- α_s standard. Esta curva- α_s standard, se utiliza para construir la gráfica- α_s de la isoterma de la muestra objeto de estudio, representándose la cantidad adsorbida a una P/P_0 determinada frente al α_s correspondiente a esa presión relativa. Si una línea recta pasa por el origen indica que la isoterma objeto de estudio es idéntica en forma a la standard; la pendiente de la rama lineal del gráfico- α_s , b_α , es igual a $V_{0,4}$. Para calcular la superficie externa no microporosa, S_{ext} , de la muestra objeto de estudio o muestra test a partir de la pendiente de las graficas- α_s se tiene en cuenta:

$$\frac{b_\alpha(\text{test})}{b_\alpha(\text{standard})} = \frac{V_{0,4}(\text{test})}{V_{0,4}(\text{standard})} = \frac{S(\text{test})}{S(\text{standard})} \quad \text{Ecuación 6}$$

donde S(test) y S(standard) son las superficies externas de la muestra objeto del test y la standard, respectivamente. Conociendo la superficie externa del sólido standard se puede conocer la superficie de la muestra test a partir de la relación de pendientes de las gráficas- α_s mediante

$$S(\text{test}) = \frac{b_a(\text{test})}{b_a(\text{standad})} \times S(\text{standard}) \quad \text{Ecuación 7}$$

3.1.4. Método BJH

Los adsorbentes que presentan isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ tipo IV, se caracterizan por la presencia de ciclos de histéresis formados entre las ramas de adsorción y desorción, a partir de las cuales es posible la estimación de una distribución de tamaño de poros (PSD) por aplicación de la ecuación de Kelvin (Sing 1982). La dificultad reside en el hecho, de que bajo un punto de vista termodinámico, la ecuación de Kelvin es únicamente aplicable a procesos reversibles. La existencia de ciclos de histéresis presenta el problema de la elección del proceso (adsorción o desorción) que cumplirá esta condición. Generalmente es más apropiado utilizar la rama de desorción de la isoterma que la de adsorción para el cálculo de la PSD de un adsorbente.

El cálculo del tamaño de mesoporos se realiza suponiendo poros con geometría cilíndrica, aplicando la ecuación de Kelvin a los datos de desorción de las isothermas de adsorción/desorción de nitrógeno a $-196\text{ }^\circ\text{C}$:

$$r_k = \frac{-2\gamma V_m}{RT \ln(P/P_0)} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde γ es la tensión superficial del N_2 ($8,5 \times 10^{-7} \text{ J}\times\text{cm}^{-2}$); V_m es el volumen molar para el N_2 líquido ($34,7 \text{ cm}^3\times\text{mol}^{-1}$); R es la constante de los gases [$8.314 \text{ J}\times(\text{K}\times\text{mol})^{-1}$]; T la temperatura de evaporación del N_2 ($-196\text{ }^\circ\text{C}$); P/P_0 es la presión relativa del nitrógeno, r_k es el radio Kelvin del poro.

Usando estas constantes para el nitrógeno la ecuación anterior se reduce a:

$$r_k = \frac{4.15}{\log(P_0/P)} \quad \text{Ecuación 9}$$

El radio de Kelvin es el radio de poro en el cual la condensación capilar ocurre a una presión relativa P/P_0 . Antes de que ocurra la condensación capilar ya se ha producido una adsorción previa sobre las paredes del poro y por tanto r_k no representa el radio de poro. Por el contrario, durante la desorción algunas capas quedan adsorbidas sobre las

paredes cuando se produce la evaporación. El radio del poro r_p será:

$$r_p = r_k + t \quad \text{Ecuación 10}$$

donde t es el espesor de la capa adsorbida, es decir, $3,54 (V_{ads}/V_m)$. Para el cálculo de la distribución de tamaño de poros se ha utilizado el método propuesto por Barrett, Joyner y Halenda (BJH), que asume poros con simetría cilíndrica y que cuando la presión relativa inicial es cercana a la unidad, todos los poros están llenos de líquido.

3.2. Estudio de la macro y mesoporosidad: Porosimetría de mercurio

El estudio de la porosidad de los carbones activados se complementa con las técnicas de porosimetría de mercurio y medidas de densidad. Una de las técnicas utilizadas para determinar la meso y macroporosidad es la porosimetría de mercurio. Esta técnica permite conocer el volumen y la distribución de los poros mediante la determinación del volumen de mercurio introducido bajo presión, así como la densidad de partícula. Cuando un sólido se sumerge en un líquido que no moja su superficie, como es el mercurio, no puede entrar en los poros espontáneamente a no ser que se le suministre cierta presión externa que fuerce la entrada en estos. Cuanto menor sea el diámetro del poro, mayor deberá de ser la presión que se haya de suministrar al líquido para que pueda penetrar en la porosidad.

Para la realización de una porosimetría de mercurio el gas es evacuado de la célula que contiene la muestra y el mercurio transferido al sistema bajo vacío. A continuación el mercurio es sometido a presión y obligado a entrar dentro de la muestra. Durante la experiencia se registran los valores de presión ejercida “P” y volumen introducido “V”. Obteniéndose una curva de intrusión-extrusión que permite obtener la distribución del tamaño de poros a través de medidas de penetración de mercurio en el carbón en función de la presión.

La porosimetría de mercurio se fundamenta en la ecuación de Washburn (Washburn, E.W., 1921) que relaciona la presión P que es necesaria para forzar al mercurio a entrar en un poro cilíndrico de radio r:

$$P = \frac{-2\gamma \cos \theta}{r_p} \quad \text{Ecuación 11}$$

Donde P es la presión ejercida, γ es la tensión superficial del mercurio (480 mNm^{-1}) y θ es el ángulo de contacto sólido líquido (140°). A efectos prácticos podemos tomar la ecuación de Washburn como:

$$r_p \text{ (nm)} = \frac{7300}{P \text{ (atm)}} \quad \text{Ecuación 12}$$

por lo que a presión atmosférica, el Hg llenará los poros con un radio mayor de 7300 nm.

3.3. Medidas de densidad

La densidad verdadera de un sólido poroso es el peso de una unidad de volumen del sólido libre de poros. Normalmente se determina con He (ρ_{He}). La densidad de partícula es el peso de una unidad de volumen del sólido incluyendo poros y fisuras (grietas, etc.) (ρ_{Hg}). Normalmente se determina con Hg. La densidad aparente, ρ_a , normalmente se determina picnométricamente con líquidos.

El volumen total de poros de un carbón activo puede obtenerse a partir de las densidades de helio y mercurio del carbón, puesto que los átomos de helio, debido a su pequeño tamaño, pueden penetrar en los poros más pequeños, y el mercurio no penetra en el sistema poroso a presión atmosférica debido a que no moja los sólidos, así se entiende el fundamento de este procedimiento de cálculo. De esta forma, el volumen total de poros puede calcularse según la expresión:

$$V_T = \frac{1}{\rho_{\text{Hg}}} - \frac{1}{\rho_{\text{He}}} \quad \text{Ecuación 13}$$

La porosidad viene dada por:

$$P(\%) = 100 \times \rho_{\text{Hg}} \times V_T = \left(1 - \frac{\rho_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{He}}}\right) \times 100 \quad \text{Ecuación 14}$$

4. Química superficial

La naturaleza química de los carbones activados es un factor muy importante a tener en cuenta cuando se aborda el estudio de las propiedades adsorbentes del material, así como sus propiedades electroquímicas, catalíticas, ácido-base, redox, hidrofílicas e hidrofóbicas, etc. Por este motivo, junto con el estudio de la estructura porosa, el conocimiento de la química superficial de estos materiales es crucial. Las propiedades químico físicas superficiales de los carbones activados están fuertemente influenciados por la presencia de especies químicas enlazadas a los átomos de carbono superficiales. La superficie de los carbones, en particular los átomos de carbono de los bordes de los planos basales, pueden encontrarse combinados en mayor o menor proporción con otros átomos distintos al carbono (heteroátomos), dando lugar a diferentes grupos superficiales. Por otro lado, los átomos de carbono de los planos basales, poseen orbitales π que contienen electrones más o menos deslocalizados dentro de estos planos basales. La presencia o ausencia de los grupos superficiales, así como el mayor o menor grado de deslocalización de los electrones π afecta a las interacciones del carbón con otros elementos o compuestos. Por ejemplo, todos los carbones presentan en principio un carácter hidrófobo, no obstante podemos disminuir este carácter hidrófobo introduciendo grupos superficiales polares (Moreno-Castilla, C. 2004). Esto puede conseguirse por oxidación con algún tipo de agente oxidante.

De entre todos los posibles heteroátomos presentes en la superficie de los carbones activados, cabe destacar el papel que desempeña el oxígeno ya que la presencia de grupos oxigenados determina propiedades del carbón tales como: el pH del punto de carga cero, su carácter como aceptor/donador de electrones y su hidrofobicidad, entre otras. Además, posibilita el anclaje de moléculas funcionales que pueden actuar como ligandos, o bien, pueden incorporar otros materiales como óxidos y nanopartículas. Consecuentemente, afectando en su comportamiento en aplicaciones por ejemplo al ser usado como soporte de catalizadores (Moreno-Castilla, C. et al. 1994). Debido a ello, se han propuesto diferentes metodologías mediante las que modificar el contenido en oxígeno de los carbones activados, así como la naturaleza y concentración de los grupos superficiales presentes. Una de ellas es el tratamiento del carbón activado con diferentes soluciones oxidantes como HNO_3 , H_2O_2 o $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, entre otras (Moreno-Castilla, C. et al. 1995).

Los complejos superficiales de oxígeno de los carbones activados han sido estudiados mediante diferentes técnicas experimentales con objeto de conocer la naturaleza química de los mismos, su estabilidad térmica, distribución en la superficie y sus características ácido-básicas. Las técnicas utilizadas han sido diversas, pero aquí nos centraremos en las más importantes e indicaremos los resultados a los que se ha llegado para tener una idea de las características y propiedades de los complejos superficiales de oxígeno. Así, dos técnicas espectroscópicas importantes que dan información tanto desde un punto de vista cualitativo como cuantitativo son la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y la espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS). La estabilidad térmica de los complejos superficiales de oxígeno, así como cierta información sobre la naturaleza de los mismos se puede obtener mediante desorción térmica programada (DTP) y otras técnicas relacionadas. Las características ácido-básicas de los complejos superficiales de oxígeno se pueden conocer mediante valoraciones ácido-básicas, potenciométricas y técnicas microcalorimétricas. Por último, la carga superficial, el punto isoeléctrico y el punto de carga cero se pueden obtener mediante medidas electrocinéticas y de valoraciones másicas. Ambos son complementarios en el caso de carbones porosos. El primer método mide, fundamentalmente, la carga de la superficie más externa de las partículas, mientras que el segundo mide la carga superficial total. El pH en el cual la carga superficial es nula se denomina punto isoeléctrico, pH_{IEP} mientras que la carga superficial total es nula en el punto de carga cero, pH_{PZC} . El conocimiento de estos dos parámetros da una idea de la distribución de la carga superficial de los carbones activados.

Cuando un sólido se sumerge en una disolución acuosa, si éste es insoluble en agua, desarrolla generalmente sobre su superficie una capa eléctrica. En el caso de los materiales carbonosos, la carga eléctrica proviene de la disociación de los complejos superficiales de oxígeno tales como los grupos carboxílicos y fenólicos, o bien de la adsorción de iones presentes en la disolución. En respuesta a los cambios de pH, la superficie desarrolla cargas eléctricas de signo opuesto cuya prevalencia dependerá de la química de la disolución. Así, como se ha dicho la carga (-) proviene de la disociación de grupos $-\text{COOH}$ y $-\text{OH}$ y la carga (+) puede provenir de grupos funcionales tipo pirona o cromeno, o de grupos amino en carbones ricos en N, y de las capas grafénicas que actúan como bases de Lewis dando lugar a

complejos donantes aceptores de electrones con moléculas de H₂O (Radovic, L.R. et al. 2000, Bansal, R.C. et al. 1988, López-Ramón, M.V. et al. 1999, Boehm, H.P. 1994, León-León, C. et al. 1994).

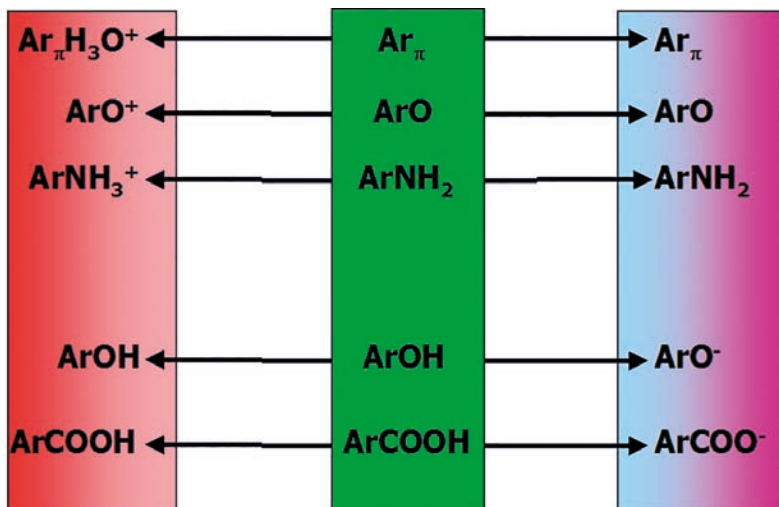


Figura 5. Evolución de los grupos superficiales del carbón en función del pH de la disolución

El modelo usado para describir las interacciones en la interfase sólido-líquido es el denominado modelo de la doble capa eléctrica (DCE) de Gouy-Chapman-Stern-Graham (GCSG) (Hunter, R.J. 1981, Jacobasch, H.J. 1998). La carga existente en la superficie del carbón es compensada por la carga de los iones que se acumulan bajo su influencia en el líquido alrededor de su superficie. Por este efecto, los iones de la solución adyacente a la superficie que tienen una carga opuesta son atraídos electrostáticamente, mientras que los iones que tienen la misma carga que la superficie son repelidos. Esto da lugar a un exceso de iones de signo opuesto o contra iones en las proximidades del sólido (doble capa eléctrica). Como consecuencia de la carga en la interfase existe un potencial electrostático Ψ_0 en la superficie que va disminuyendo con la distancia a esta. Este modelo divide la doble capa eléctrica en las dos partes: I) Una capa de iones de signo contrario al sólido, adsorbidos en su superficie cargada, con un espesor igual al radio del ión atraído, considerando su hidratación si es el caso, y II) una capa difusa en la que coexisten los iones de signos opuestos, pero con predominio de los iones de signo contrario al sólido cuanto más pequeña fuera la distancia a éste, que se extiende

hasta el interior de la solución sin tener un espesor fijo (Stern, O. 1924). El estudio de estos sistemas cargados se puede hacer de diferentes formas, pero en el caso de los materiales de carbón uno de los potenciales eléctricos interfaciales de interés es el denominado potencial zeta. El potencial zeta es el potencial en el plano de cizalladura, es decir allí donde tiene lugar el deslizamiento cuando la partícula cargada se mueve en relación con el líquido (es la diferencia de potencial entre el extremo de la capa fijada a la superficie y cualquier otro punto de la solución de electrolito sin influencias eléctricas de la superficie) (Jacobasch, H.J. 1998). El comportamiento de las partículas cargadas en un líquido bajo estas condiciones está regido por la densidad de carga en el plano de cizalladura y no por la densidad de carga en la superficie del sólido. El potencial zeta se mide mediante electroforesis.

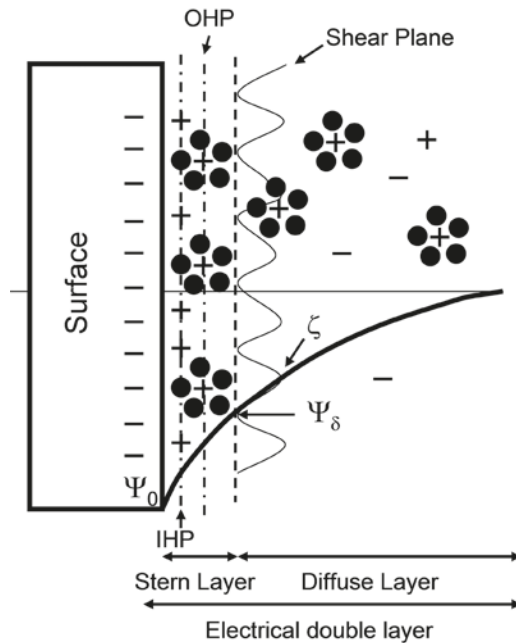


Figura 6. Modelo de Gouy-Chapman-Stern-Graham (GCSG) de la doble capa eléctrica

El punto de pH en el que la carga superficial es nula se denomina punto isoeléctrico pH_{IEP} (pH en el cual el potencial zeta es 0). Los carbones de alta temperatura tienen un $\text{pH}_{\text{IEP}} > 7$, mientras que los carbones de baja temperatura tienen un $\text{pH}_{\text{IEP}} < 7$. Aunque la técnica electroforética

da la carga en el plano de deslizamiento, sin embargo, se suele tomar como una medida de la carga sobre la superficie externa de las partículas. Por tanto el pH_{IEP} sería el pH en el cual la superficie más externa de las partículas de carbón se encuentra con carga cero. Un método alternativo y en muchas ocasiones complementario (sobre todo en el caso de materiales carbonosos porosos con alta área superficial) al método electroforético es el método de valoraciones potenciométricas. Este método permite conocer el punto cero de carga pH_{PZC} . Se puede definir el pH_{PZC} como el pH al cual la carga de la superficie total (externa + interna) de las partículas de carbón es nula. Por tanto el conocimiento de los valores de pH_{IEP} y pH_{PZC} nos da una idea de la distribución de las cargas superficiales entre la superficie más externa y la superficie interna.

Cuando el carbón activado se encuentra en contacto con agua, la carga superficial de los grupos superficiales, va a depender del pH de la disolución. Así, el pH para el que la densidad superficial de carga positiva es igual a la densidad superficial de carga negativa recibe el nombre de pH del punto cero de carga (pH_{PZC}) (Leon, C.A et al. 1992, Noh, J.S. et al. 1989). En aquellos casos en los que el pH de la disolución sea superior al pH_{PZC} , el carbón presentara carga superficial negativa, mientras que para valores de pH inferiores al pH_{PZC} , el carbón presentará carga superficial positiva (Radovic, L.R. 2000). Los carbones ácidos se denominan carbones L y tienen su $pH_{PZC} < 7$, mientras que los básicos, o H, tienen su $pH_{PZC} > 7$.

Boehm propuso la valoración selectiva como método para caracterizar los grupos superficiales de oxígeno, tomando bases de distinta fortaleza, NaOH, Na_2CO_3 y $NaHCO_3$, y como ácido el clorhídrico (Boehm, H.P. 1966, Boehm, H.P. 2002). Los grupos superficiales fuertemente ácidos como los carboxílicos se neutralizan con $NaHCO_3$, el NaOH neutraliza los grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos y el Na_2CO_3 neutraliza los grupos carboxílicos y lactónicos. Los grupos básicos presentes en la superficie se neutralizan con HCl.

La caracterización de los grupos funcionales superficiales presentes en los carbones activados mediante FTIR, se basa en los mismos principios del análisis funcional tradicional de la química orgánica. Así, a cada grupo se le asocia una o varias bandas características, sin embargo, los valores característicos de número de onda (cm^{-1}) de los grupos funcionales de los carbones activados, a los cuales aparece una determinada banda en el espectro, puede variar respecto del

correspondiente valor que presenta el grupo aislado (Moreno-Castilla, C et al. 1997). Lo anterior es debido a la alta conjugación o efecto de matriz que se presenta en la superficie de estos materiales. Otro aspecto experimental a tener en cuenta es la gran absorción de la radiación que presentan los materiales de carbón y que obliga a una gran dilución de la muestra, en el caso más tradicional de preparación de pastillas con KBr (Zawadzki, J. 1978). Sin duda que esta dilución produce una pérdida o minimiza la intensidad de ciertas bandas. Por lo anterior es que se reporta la conveniencia de usar metodologías no tradicionales para obtener el espectro FTIR en carbones activados, como son las técnicas de reflectancia difusa (DRIFT) ó el uso del detector fotoacústico (Fanning, P.E et al. 1993).

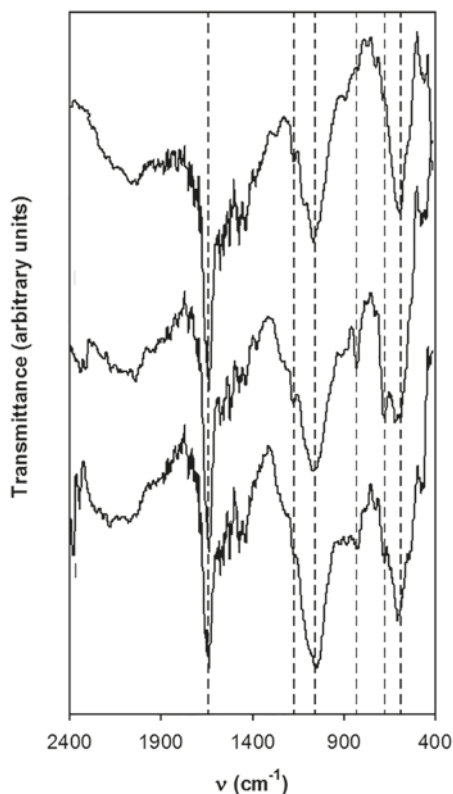


Figura 7. Espectros FTIR de materiales de carbón.

La calorimetría es una técnica de carácter básicamente termodinámico que permite conocer la cantidad de calor que se involucra en un determinado proceso y está relacionado con el contenido energético

del sistema que se estudia. La calorimetría de inmersión proporciona, de forma indirecta, una medida de la energía de adsorción. La energía (o entalpía) de inmersión se define como el cambio de energía (o entalpía), a temperatura constante, cuando la superficie de un sólido está completamente inmersa en un líquido mojante, en el cual el sólido es insoluble y no reacciona con él (Denoyel, R. et al. 1993, Bansal, R.C. et al. 1988).

Las técnicas calorimétricas son una de las más empleadas en la caracterización de los sistemas que generan o absorben energía térmica. La calorimetría de inmersión se emplea tanto para la caracterización física (propiedades texturales) como para la caracterización química de los carbones activados. Empleando líquidos de distinto tamaño molecular se puede determinar la distribución del tamaño de poro que presentan las muestras (Stoeckli, F. et al. 1995). Por otro lado, si se comparan las entalpías de inmersión obtenidas usando líquidos que difieren en su polaridad se puede obtener una visión de la química superficial del sólido (Groszek, A.J. 1987). Dependiendo del objetivo si es para caracterización química o textural, los factores a tener en cuenta para seleccionar un líquido de inmersión son: las propiedades de mojabilidad con respecto al sólido estudiado, su polaridad, tamaño molecular, forma, presión de vapor de saturación a la temperatura de inmersión y su correspondiente entalpía de vaporización.

Mediante desorción térmica programada (DTP), es posible caracterizar los grupos funcionales superficiales de los carbones activados, teniendo en cuenta que el tratamiento térmico, en atmósfera inerte, de estos materiales genera diferentes reacciones de descomposición. Así, los complejos superficiales de oxígeno son eliminados en forma de CO y CO₂ fundamentalmente (también aparece H₂O). El CO₂ proviene de la eliminación de los grupos carboxílicos, lactónicos y anhídridos, mientras que el CO de la eliminación de grupos anhídridos, fenólicos, quinónicos y éteres, alcohol, semiquinona, hidroquinona... (Zielke, U. et al. 1996). El H₂O puede provenir de agua fisisorbida, que se desorbe a aprox. 120°C, pero la que interesa es la producida de la deshidratación por ejemplo de dos grupos funcionales carboxílicos muy próximos para dar lugar a la formación de un anhídrido. Estos anhídridos se pueden formar durante el tratamiento térmico. Los gases que se van produciendo en el reactor son analizados mediante espectrometría de masas y de esta forma se conoce su concentración en función de la temperatura. De esta forma, es posible identificar la naturaleza y concentración de los grupos funcionales superficiales.

Esta técnica se conoce como DTP-EM (TPD-MS). Los perfiles suelen ser asimétricos presentando varios picos y hombros lo cual es indicativo de que existen sobre la superficie del sólido complejos superficiales de oxígeno químicamente diferentes y/o bien que son químicamente iguales pero se encuentran sobre sitios superficiales que son energéticamente diferentes.

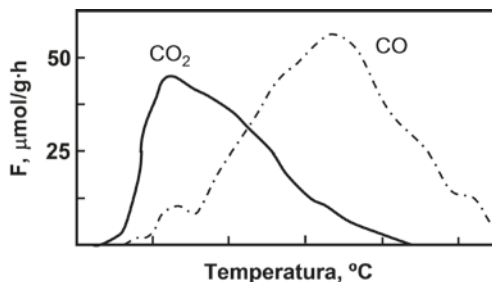


Figura 8. Perfil de desorción térmica programada de una fibra de carbón.

Los grupos carboxílicos son los más inestables térmicamente y esta estabilidad varía con la fortaleza ácido del mismo. Los más fuertes desplazan su máximo de adsorción a temperaturas más bajas. Es de esperar que los carboxílicos se descompongan alrededor de unos 300 °C ya que el benzoico se descompone dando CO_2 a unos 330 °C (Otake, Y. et al. 1993, Zielke, U. et al. 1996). Las lactosas y anhídridos descomponen a más altas temperaturas. Así los anhídridos deben descomponer dando CO y CO_2 y posiblemente lo hagan alrededor de 700 °C pues por ejemplo el anhídrido ftálico descompone dando CO y CO_2 a alrededor de 680 °C. Estos anhídridos se pueden formar durante el calentamiento a partir de dos carboxílicos adyacentes por deshidratación a más bajas temperaturas (Otake, Y. et al. 1993, Zielke, U. et al. 1996, Marchon, B. et al. 1988). Los fenoles, quinonas y carbonilos descomponen dando CO a temperaturas de 600-900 (Zielke, U. et al. 1996).

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es uno de los métodos de caracterización de superficies ampliamente utilizado hoy en día, se engloba dentro de las técnicas de espectroscopias electrónicas. Esta técnica se basa en la emisión de electrones de las capas más internas de un átomo cuando éste es irradiado con un haz de longitud de onda lo suficientemente pequeña. La capacidad de análisis de esta técnica se basa en que la energía cinética de los electrones emitidos está relacionada con la energía de enlace de

dicho electrón al átomo del que procede. La aplicación de la técnica XPS a la caracterización superficial se basa en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte, mientras que las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas por lo que son detenidos fácilmente por la materia. Sólo los electrones emitidos en las capas más cercanas a la superficie pueden alcanzar el detector para ser analizados. Por ello, es una técnica de análisis fundamentalmente superficial.

Esta técnica permite analizar muestras sólidas, tanto cualitativa como cuantitativamente, permitiendo discriminar en muchos casos entre los diferentes estados de oxidación de un elemento químico e incluso apreciar diferencias energéticas según el entorno en que se encuentre el átomo (Takahagi, T et al. 1984, Perry, D.L. 1983). Esta técnica puede contribuir a la asignación de los picos obtenidos por desorción térmica programada con las posibles especies superficiales (Marchon, B. et al. 1988).

La espectroscopia Raman es una técnica que ha demostrado ser muy adecuada para muchas de las necesidades de la caracterización de los materiales de carbón. Está particularmente indicado para la caracterización de la morfología molecular de los materiales de carbono, Figura 9.

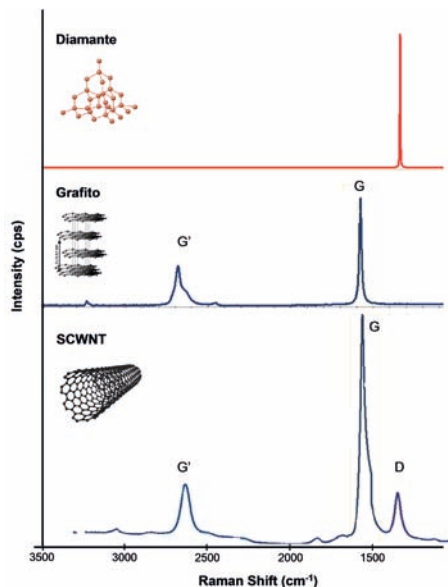


Figura 9. Espectro Raman para diferentes formas de carbono.

Esta técnica espectroscópica es más sensible a los enlaces covalentes altamente simétricos con poco o nada de momento dipolar natural. Los enlaces carbono-carbono que componen estos materiales se ajustan a este criterio perfectamente y como resultado la espectroscopía Raman es muy sensible a estos materiales y por tanto, capaz de proporcionar una gran información acerca de su estructura. La espectroscopía Raman es útil para discernir incluso pequeños cambios en la estructura de materiales de carbono tales como nanotubos, grafenos... (Singh, D.K. 2009) por lo que es una herramienta muy valiosa en la caracterización de estos nanomateriales. Cada banda en el espectro Raman se corresponde directamente con una frecuencia de vibración específica de un enlace dentro de la molécula. La frecuencia vibracional y por lo tanto la posición de la banda Raman es muy sensible a la orientación de las bandas y el peso de los átomos en cada extremo del enlace (Gardiner, D.J. 1980, Gardiner, D.J. 1982).

5. Bibliografía

ATKINSON, D., MCLEOD, A.I., SING, K.S.W., CAPON, A. (1982) "Physical adsorption and heat of immersion studies of microporous carbons" *Carbon* 20 (4), pp. 339-343

BANSAL, R.C., DONNET, J.B. AND STOECKLI, F. (1988) "Active Carbon". Marcel Dekker Inc, New York.

BANSAL, R.C., DONNET, J.B., STOECKLI, F. (1988) "A review of: Active Carbon" *Journal of Dispersion Science and Technology* 11 (3) pp. 482.

BARRETT, E.P., JOYNER, L.G., HALENDA, P.P. (1951) "The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms" *J. Am. Chem. Soc.* 73(1) pp 373-380.

BOEHM, H.P. (1966) "Chemical Identification of Surface Groups" *Advances in Catalysis* 16 (1) 179-274.

BOEHM, H.P. (1994) "Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons" *Carbon* 32 (5) pp. 759-769.

BOEHM, H.P. (2002) "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment" *Carbon* 40 (2) 145-149.

BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.E., TELLER, E. (1940) *J. Am. Chem. Soc.*, 62, pp 1723-1732

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. (1938). "Adsorption of gases in multimolecular layers" *Journal of the American Chemical Society* 60 (2) , pp. 309-319

CARRASCO-MARÍN, F., ÁLVAREZ-MERINO M.A. AND MORENO-CASTILLA C. (1996) "Microporous activated carbons from a bituminous coal" *Fuel*, 75(8), pp. 966-970.

CARRASCO-MARÍN, F., MUEDEN, A., CENTENO, T.A., STOECKLI, F., MORENO-CASTILLA, C. (1997) "Water adsorption on activated carbons with different degrees of oxidation" *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* 93 (12), pp. 2211-2215

DENOYEL, R., FERNÁNDEZ-COLINAS, J., GRILLET, Y., ROUQUEROL, J. (1993) "Assessment of the surface area and microporosity of activated charcoals from immersion calorimetry and nitrogen adsorption data" *Langmuir* 9 (2) pp. 515-518.

DUBININ, M. M. (1965). Modern state of micropore filling theory for gas adsorption on carbonaceous adsorbents. *Russian Journal of Physical Chemistry*, 39, pp 1305-1317.

DUBININ, M. M. (1985) "Generalization of the theory of volume filling of micropores to nonhomogeneous microporous structures" *Carbon* 23 (4) pp. 373-380

DUBININ, M.M. (1960), "Investigation of the porous structure of solids by sorption methods. The application of various methods in studies of the structure of intermediate and macropores of activated carbon". *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 34, pp. 2019-2029.

FANNING, P.E. VANNICE, M.A. (1993) "A DRIFTS study of the formation of surface groups on carbon by oxidation" *Carbon* 31 (5) pp. 721-730.

GARDINER, D.J. (1980) "Raman spectrometry" *Analytical Chemistry* 52 (5) pp. 96R-100R

GARDINER, D.J. (1982) "Raman spectrometry" *Analytical Chemistry* 54 (5) pp. 165R-170R

GREGG, S.J. AND SING, K.S.W. (1982) "Adsorption, surface and porosity". 2ª ed. Academic Press Inc., Orlando.

GROSZEK, A.J. (1987) "Graphitic and polar surface sites in carbonaceous solids" *Carbon* 25 (6) 717-722.

HUNTER, R. J. (1981) "Zeta potencial in colloid science: Principles and applications", Academic Press, New York.

IUPAC (1997). "Compendium of chemical terminology: the gold book", 2ª ed, McNaught, A.D. and Wilkinson, A. Blackwell Scientific Publications, Oxford

JACOBASCH, H.J., SIMON, F., WEIDENHAMMER, P. (1998) "Adsorption of ions onto polymer surfaces and its influence on zeta potential and adhesion phenomena" Colloid and Polymer Science 276 (5) pp. 434-442.

LEÓN Y LEÓN, C., RADOVIC, L.R., (1994) "Interfacial Chemistry and electrochemistry of carbon surfaces" Chemistry and Physics of Carbon, 24 pp.213-310.

LEÓN, C.A., SOLAR, J.M., CALEMMMA, V., RADOVIC, L.R. (1992) "Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon" Carbon 30 (5) pp. 797-811.

LINARES-SOLANO, A. LOZANO-CASTELLÓ, D. LILLO-RÓDENAS, M. A. AND CAZORLA-AMORÓS D. Carbon Activation by Alkaline Hydroxides Preparation and Reactions, Porosity and Performance (2007). Chemistry and Physics of Carbon. Radovic, L.R. Ed, Marcel Dekker, Inc.: New York, 30, pp. 1-62

LÓPEZ-RAMÓN, M.V., STOECKLI, F., MORENO-CASTILLA, C., CARRASCO-MARÍN, F. (1999) "On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques" Carbon 37 (8) p. 1215-1221.

MARCHON, B., CARRAZZA, J., HEINEMANN, H., SOMORJAI, G. A. (1988) "TPD and XPS studies of O₂, CO₂, and H₂O adsorption on clean polycrystalline graphite" Carbon 26 (4) pp. 507-514.

MARSH H, RODRÍGUEZ-REINOSO F. (2006) Activated carbon. Elsevier Science & Technology Books.

MENÉNDEZ-DÍAZ, J.A. AND MARTÍN-GULLÓN, I. (2006) Chapter 1. Types of carbon adsorbents and their production Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation. T. J. Bandosz, Ed. Elsevier, pp. 1-48.

MORENO-CASTILLA, C. (2004) "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials" Carbon 42 (1) pp. 83-94.

MORENO-CASTILLA, C., CARRASCO-MARÍN, F. MUEDEN, A. (1997) "The creation of acid carbon surfaces by treatment with $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ " Carbon 35 (10-11) pp. 1619–1626.

MORENO-CASTILLA, C., FERRO-GARCÍA, M. A., JOLY, J. P., BAUTISTA-TOLEDO, I., CARRASCO-MARÍN, F., RIVERA-UTRILLA, J. (1995) "Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments" Langmuir 11 (11) pp. 4386-4392.

MORENO-CASTILLA, C., FERRO-GARCÍA, M. A., RIVERA-UTRILLA, J., JOLY, J. P. (1994) "A TPD Study of Chromium Catalysts Supported on an Oxidized and Nonoxidized Activated Carbon" Energy & Fuels 8 (6) pp. 1233-1237.

NOH, J.S., SCHWARZ, J.A. (1989) "Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration" Journal of Colloid and Interface Science 130 (1) 157-164.

OTAKE, Y., JENKINS, R.G. (1993) "Characterization of oxygen-containing surface complexes created on a microporous carbon by air and nitric acid treatment" Carbon 31 (1) pp.109-121.

PERRY, D.L., GRINT, A. (1983) "Application of XPS to coal characterization" Fuel 62 (9), 1024-1033.

RADOVIC, L.R., MORENO-CASTILLA, C., RIVERA-UTRILLA, J. (2000) "Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions" Chemistry and Physics of Carbon 27 pp. 227-405.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F., GARRIDO, J., MARTÍN-MARTÍNEZ, J.M., MOLINA-SABIO, M., TORREGROSA, R. (1989) "The combined use of different approaches in the characterization of microporous carbons". Carbon 27 (1), pp. 23-32

ROUQUEROL, J. AND SING, K "Adsorption by powders and porous solids: Principles, Methodology and Applications", Academic Press (1999).

RUSZINSKI, W. AND EVERETT, D. H. (1992) "Adsorption of gases on heterogeneous surfaces", Academic Press, San Diego.

SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.S., ROUQUEROL, J. AND SIEMIENIEWSKA, T. (1985) "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to

the determination of surface area and porosity". *Pure and Applied Chemistry*, 57, pp. 603-619.

SINGH, D.K., IYER, P. K., GIRI, P. K (2009) "Optical Signature of Structural Defects in Single Walled and Multiwalled Carbon Nanotubes" *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 9 (1) pp. 1-6

STERN O. (1924) *Z. Elektrochem. Angew. Chem.* 30,508 .

STOECKLI, F., CENTENO, T.A., DONNET, J.B., PUSSET, N., PAPIRER, E. (1995) "Characterization of industrial activated carbons by adsorption and immersion techniques and by STM" *Fuel* 74 (11) pp.1582-1588.

STOECKLI, F.; REBSTEIN, P.; BALLERINI, L. (1990) "On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison of theoretical and experimental data" *Carbon* 28 (6) pp. 907-909

TAKAHAGI, T., ISHITANI, I. (1984) "XPS studies by use of the digital difference spectrum technique of functional groups on the surface of carbon fiber" *Carbon* 22 (1) pp. 43-46.

WASHBURN, E.W. (1921). "The Dynamics of Capillary Flow". *Physical Review* 17 (3): 273-283

ZAWADZKI, J. (1978) "IR spectroscopy studies of oxygen surface compounds on carbon" *Carbon* 16 (6) pp. 491-497.

ZIELKE, U., HÜTTINGER, K. J., HOFFMAN, W. P. (1996) "Surface-oxidized carbon fibers: I. Surface structure and chemistry" *Carbon* 34 (8) pp. 983-998.