

## Introducción

Los materiales de carbono son ampliamente utilizados en catálisis, ya sea como soportes o catalizadores, debido a propiedades tales como: resistencia a medios ácidos o básicos, estructura estable a altas temperaturas y la posibilidad de modificar su química superficial para satisfacer las demandas de la reacción catalítica en la cual son empleados [1].

La naturaleza y concentración de grupos funcionales en sus superficies es relevante, ya que pueden actuar como sitios de anclaje para las fases activas o pueden ser los sitios activos para reacciones catalíticas específicas. En este contexto los grupos funcionales oxigenados son los más importantes y su concentración puede ser modificada mediante tratamientos oxidativos y térmicos [2].

## Objetivo

Funcionalizar el carbón activado (CA) comercial y caracterizar las propiedades estructurales y ácidas para correlacionarlas con las variables operativas de la funcionalización.

## Materiales y métodos

El carbón activado fue sometido a 3 funcionalizaciones ácidas y lavado posteriormente, de donde se obtuvieron las muestras CA80602, CA90602 Y CACITRICO como muestra el esquema siguiente:

Muestra inicial	Tratamiento ácido	Muestra resultante
Carbón Activado (CA)	HNO <sub>3</sub> T: 80 °C C(x): 60% p/p t reacción: 2 horas	CA80602
Carbón Activado (CA)	HNO <sub>3</sub> T: 90 °C C(x): 60% p/p t reacción: 2 horas	CA90602
Carbón Activado (CA)	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> T: 60 °C C(x): 20% p/p t reacción: 1 hora	CACITRICO

### Caracterización:

#### Muestras

1. CA
2. CA80602
3. CA90602
4. CACITRICO

#### Técnicas

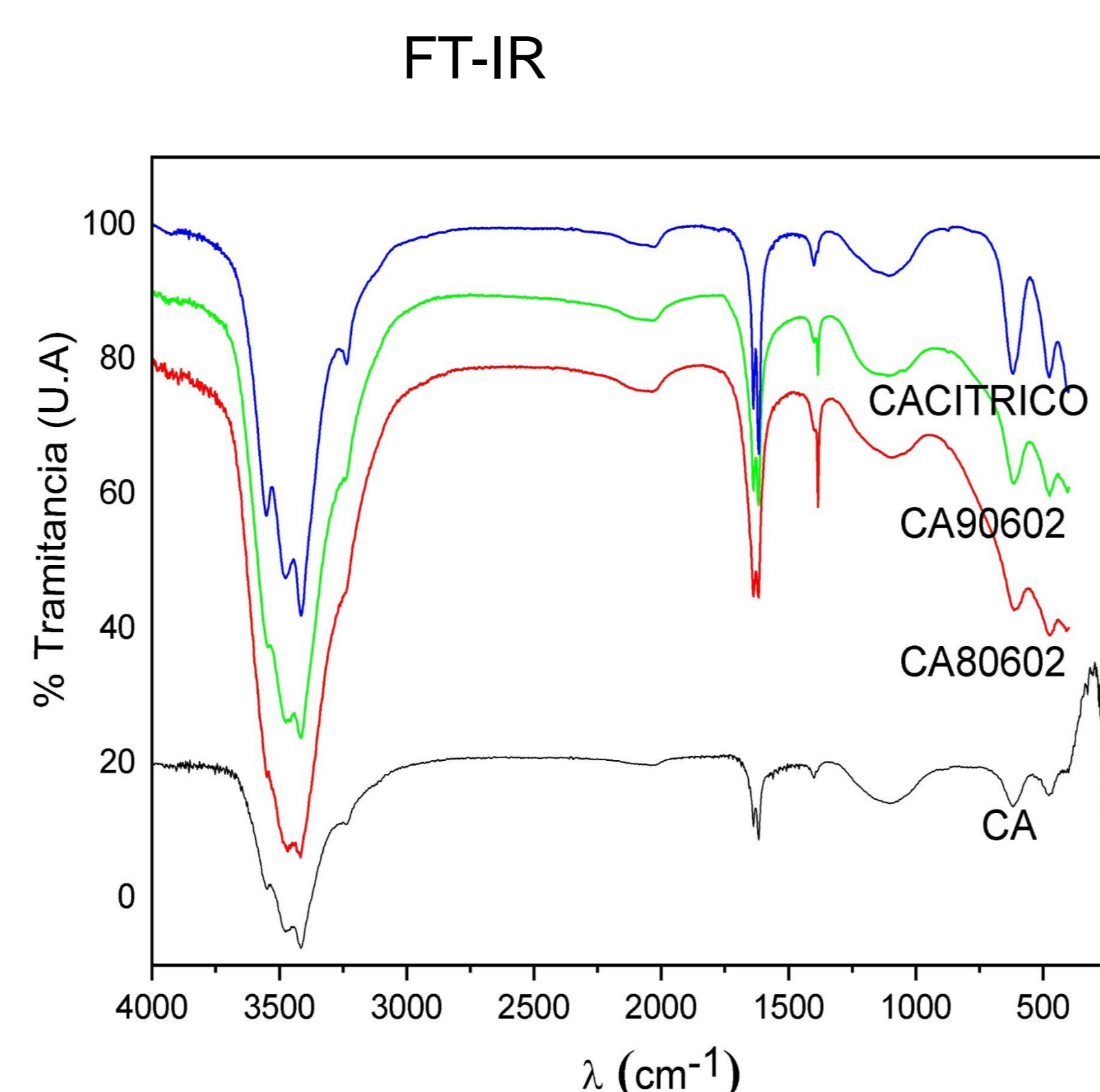
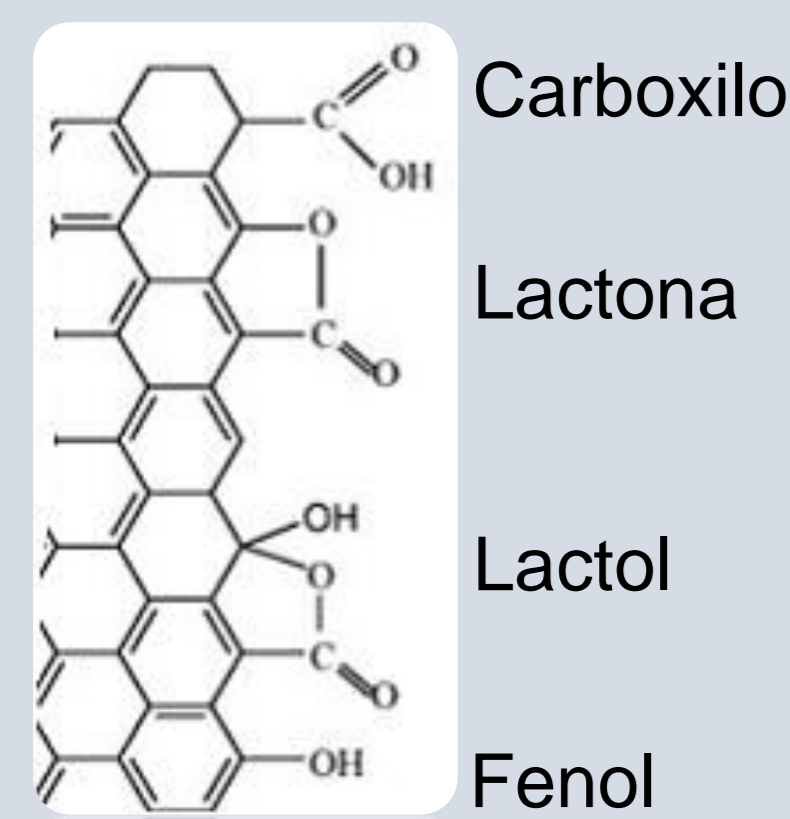
1. Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier
2. Descomposición Térmica
3. Test de Isopropanol
4. Área Superficial S<sub>BET</sub>

## Resultados

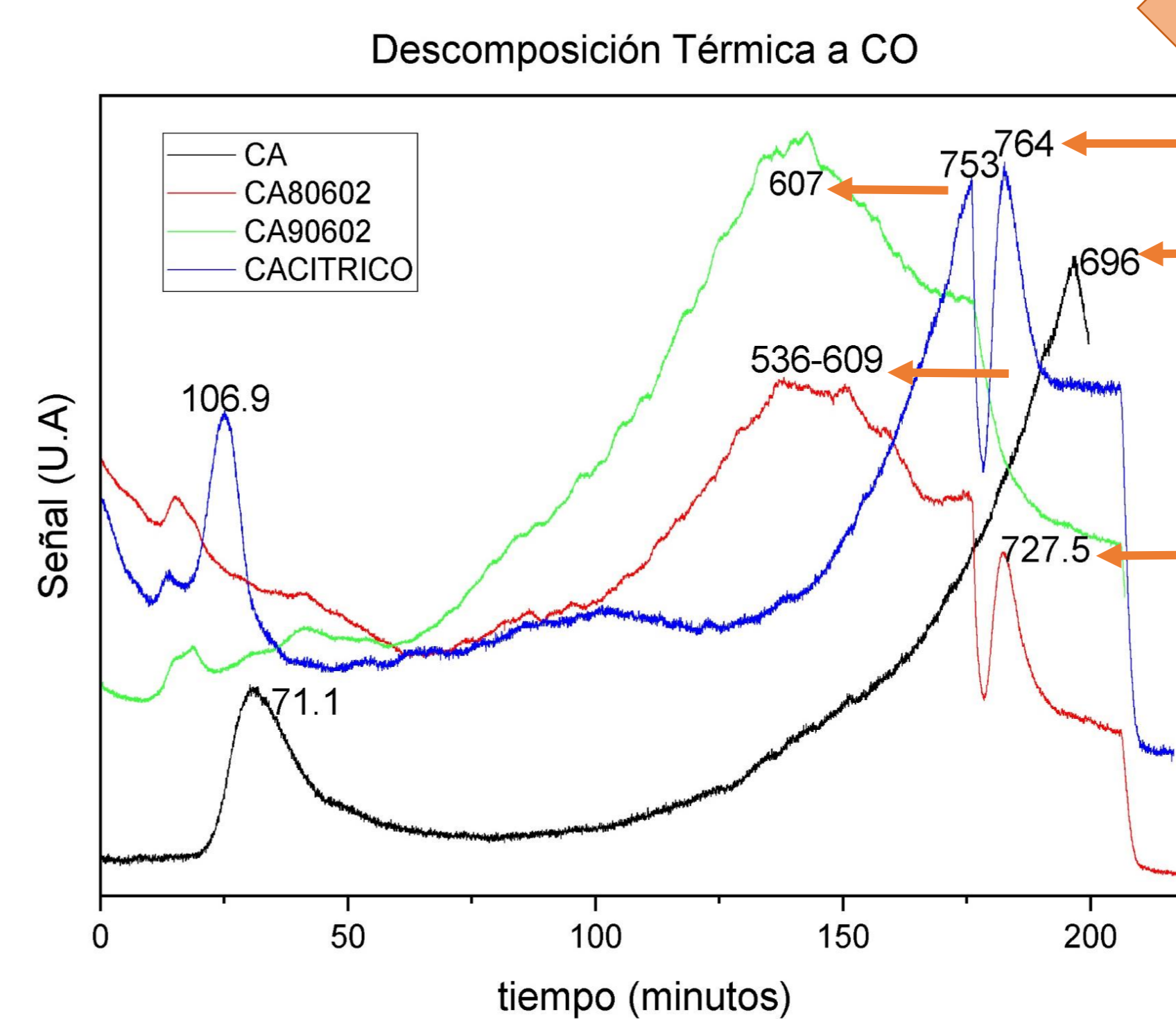
### Presencia de grupos funcionales superficiales

#### Bandas detectadas por FT-IR:

- 3400-3433 cm<sup>-1</sup>: V<sub>OH</sub>
- 1624 cm<sup>-1</sup>: V<sub>C=O</sub>
- 1400 cm<sup>-1</sup>: V<sub>C=C</sub>
- 1200-1000 cm<sup>-1</sup>: V<sub>C=O</sub>
- 600-500 cm<sup>-1</sup>: V<sub>OH</sub>



### Descomposición Térmica

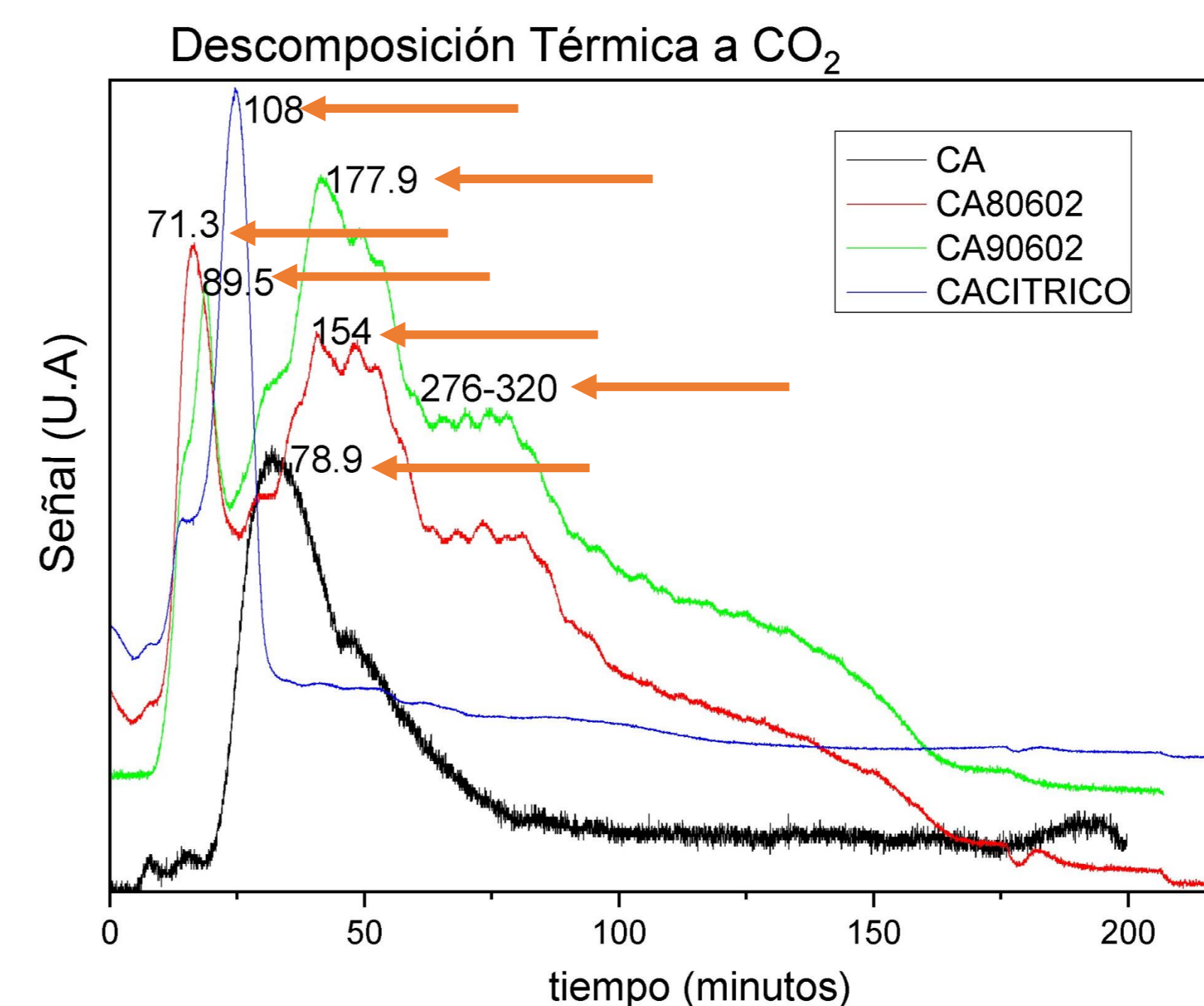
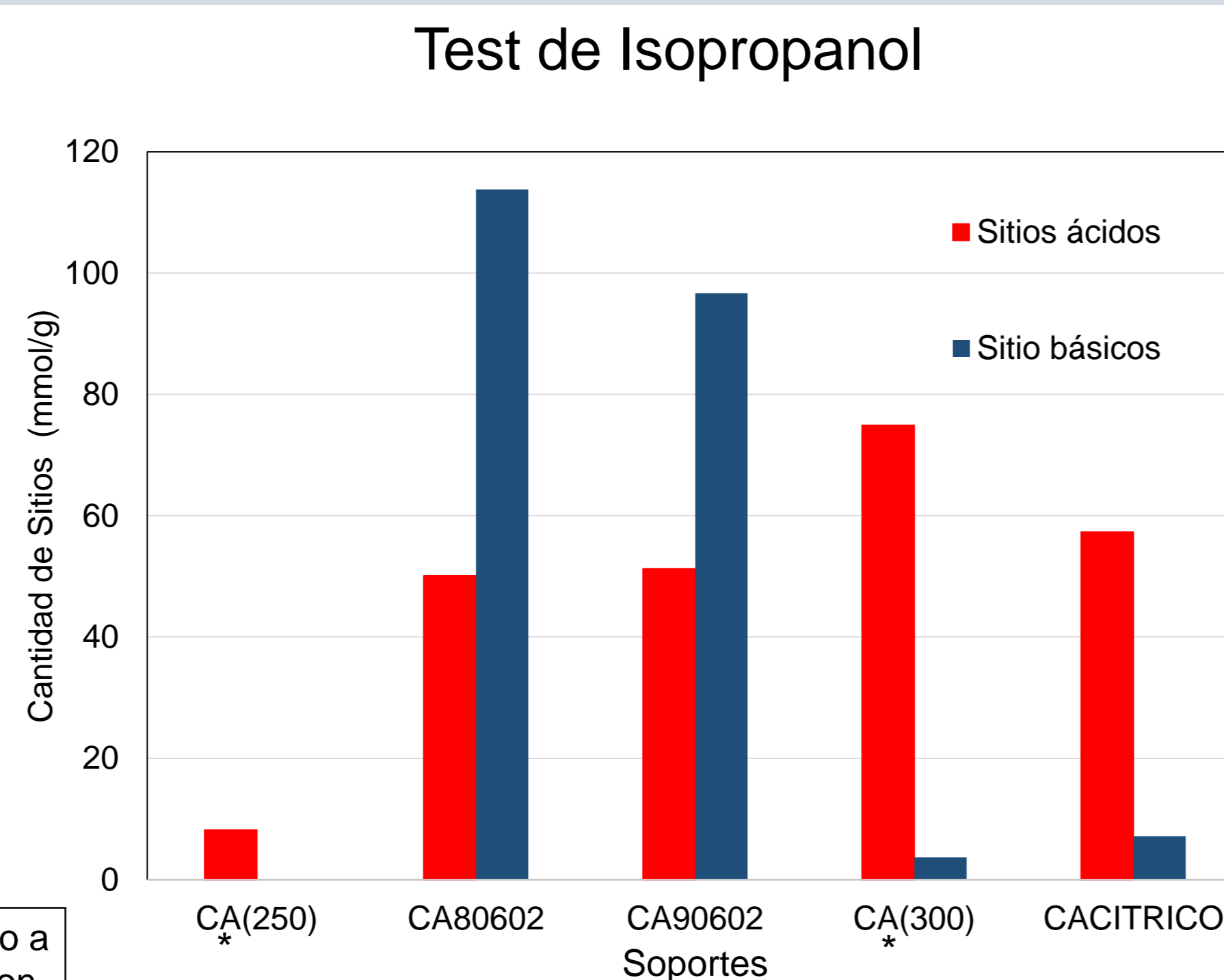


### Presencia de grupos funcionales superficiales que se descomponen a CO y CO<sub>2</sub>

En la descomposición de CO de los carbones activados se destaca la formación de grupos superficiales oxigenados tipo ANIHÍDRIDOS, FENOLES Y CARBONILOS, que se descomponen a altas temperaturas

### Tipo de acidez/basicidad de los sitios

- Se corrobora la presencia de grupos funcionales específicamente de **sitios ácidos débiles de Lewis o básicos fuertes de Lewis**
- Se observa en el gráfico de barras la distribución de estos sitios y como varía para cada soporte con respecto a las funcionalizaciones realizadas.
- Se obtienen mayor cantidad de sitios con la funcionalización con HNO<sub>3</sub>

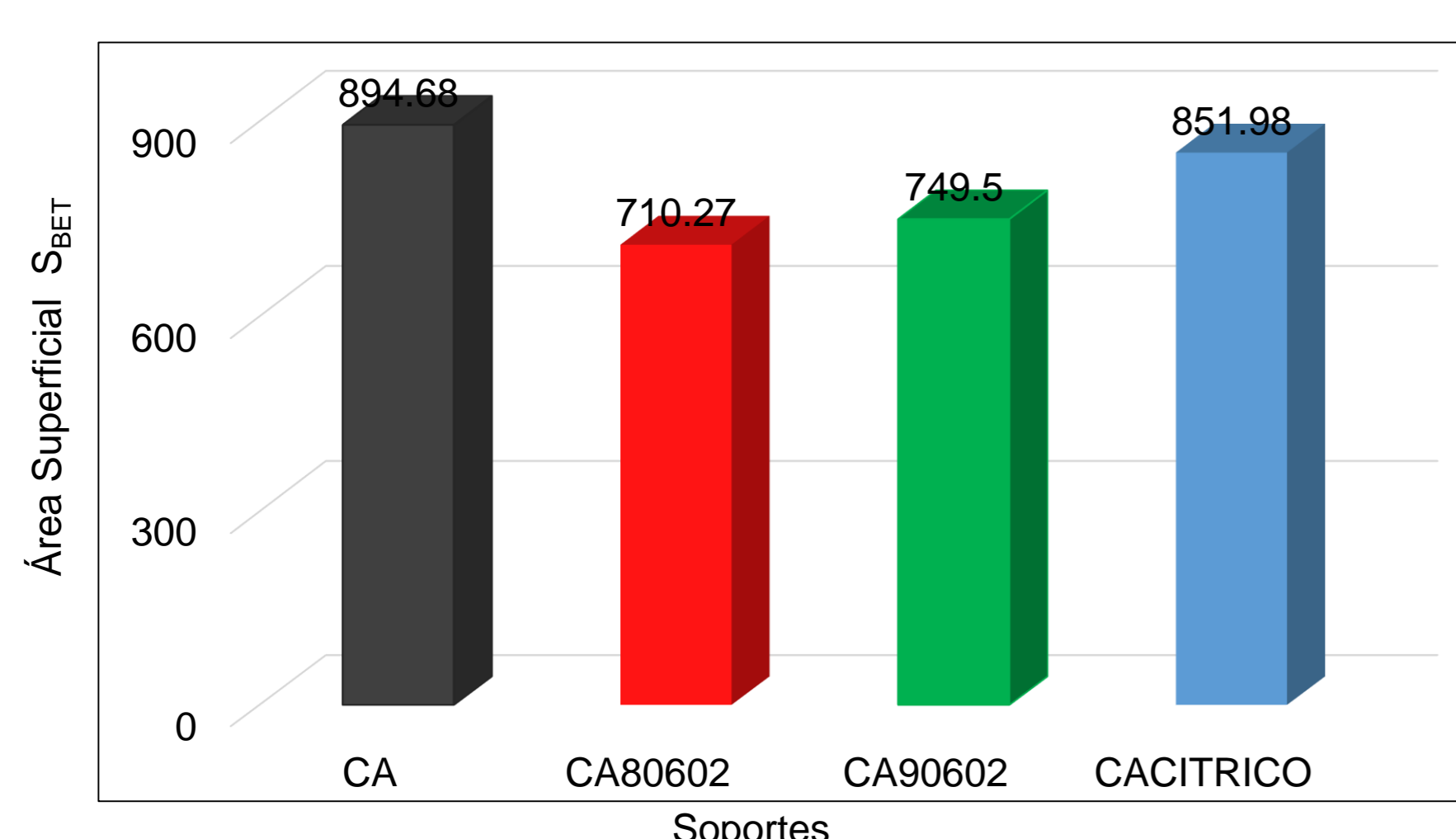


Las señales de CO<sub>2</sub> a bajas temperaturas se asignan a la descomposición de GRUPOS ÁCIDOS CARBOXÍLICOS, y los generados a altas temperaturas a anhídridos carboxílicos y lactonas

En los 4 soportes hay señales intensas a bajas temperaturas, lo que indica la presencia grupos ácido carboxílicos, que comparados en función del número de picos, de mayor a menor quedarían: CA90602 > CA80602 > CACITRICO > CA

\* CA(250) y CA(300): Test de Isopropanol a carbón activado a 250 y 300 °C. Los soportes CA80602 Y CA90602 se midieron a 250 °C y el CACITRICO a 300 °C, temperaturas a las cuales los porcentajes de conversión están en el mismo rango

### Área Superficial S<sub>BET</sub>



- El área superficial específica del CA disminuye con las funcionalizaciones con HNO<sub>3</sub> en un: 20,6% (CA80602) 16,3% (CA90602)
- Mientras que con C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> sólo un 4,8% (CACITRICO), asociado a un menor poder oxidante

### Posible disminución del área debido:

Se reporta **formación de grupos oxigenados superficiales por tratamiento con HNO<sub>3</sub> (principalmente carboxílicos y carbonilos) en los bordes de las aperturas de los poros [3].**

## Conclusiones

Las técnicas aplicadas permiten afirmar:

- Con las 3 funcionalizaciones se logra modificar la química superficial del carbón activado, y se evidencia la influencia de la fortaleza del ácido empleado, siendo proporcional al grado de funcionalización.
- Según el Test de Isopropanol las funcionalizaciones con ácido nítrico logran introducir grupos tanto ácidos débiles de Lewis como básicos fuertes de Lewis, mientras que la funcionalización con cítrico favorece en su gran mayoría la formación de sitios ácidos.
- Ambos ácidos le otorgaron al CA características ácido-base superficiales diferentes, que modificarán el comportamiento catalítico de estos materiales.

## Referencias

- [1] Rodríguez-Reinoso, F., The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon*. **1998**, 36,159-175.
- [2] Mager, N., Meyer, N., Léonard, A. F., Job, N., Devillers, M., Hermans, S., Functionalization of carbon xerogels for the preparation of palladium supported catalysts applied in sugar transformations, *Applied Catalysis B Environmental*. **2014**, 148, 424-435.
- [3] Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A., Órfão, J.J.M., Characterization of active sites on carbon catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 4110-4115.

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de San Luis (PROICO 2-0818), ANPYCT (PICT-2016-4034) y CONICET (PIP 080).