

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**“FUNCIONALIZACIÓN SUPERFICIAL, EMPLEANDO OXIDANTES EN FASE
LÍQUIDA, DE ESFERAS DE CARBONO, FLEXICOQUE DESMETALIZADO Y
COQUE DE PETRÓLEO”**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por el Br. Endry Johan Molina
Hernández, para optar al título de
Licenciado en Química

Caracas, marzo de 2012

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradezco a Dios por enseñarme el camino a seguir y darme fortaleza para recorrerlo. Agradezco a mi madre Nohemy Hernández, la persona responsable de cada uno de mis logros, por estar siempre presente en la realización de los mismos; a mi hermano Christopher Molina, por su paciencia y comprensión. A todos los miembros de mi gran familia que siempre me han apoyado, para quienes queda corto este humilde pero sincero reconocimiento.

Un muy especial agradecimiento a PDVSA-Intevep y todo el personal que allí labora, por prestarme toda la ayuda necesaria para la realización de este trabajo; entre ellos: Juan C. De Jesús, Ismael González, María E. Valera, José Velásquez, Gaudy Rodríguez, Henry Tovar, Manuel Olivo, Blas Delgado, Fernando Peñalver, Joharxy Ulloa, José Sánchez y el personal que labora en Artes Gráficas, en Talleres de Vidrio y Mecánico; de quienes recibí apoyo incondicional en todo momento. Una mención muy especial a mi tutor Luis F. D'Elia Camacho, que siempre tuvo una respuesta o alguna solución para cada aspecto mencionado en este trabajo. Al igual que Jorge Moncada y Zogehil Puentes, quienes prestaron su colaboración antes, durante y después del desarrollo del proyecto.

A mis amigos: Whitney Talavera, Suha Saad, Gerardo Guerrero, Odarca Salas, Luis Aguilera y Neidy Hernández que siempre estuvieron para apoyarme.

Por último aunque no menos importante, hago una mención especial a mi casa de estudios, a la UCV por brindarme la oportunidad de formarme como profesional y persona íntegra. A todos los profesores de la Escuela de Química, principales protagonistas en la realización de esta meta, entre ellos al Prof. Edgardo Leal, tutor incondicional a quien le guardo respeto y admiración.

Yo Profesor Edgardo Leal, Investigador del Laboratorio de Resonancia Magnética Nuclear de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Dr. Luis F. D'Elia Camacho Investigador de la Gerencia Técnica de Investigación Estratégica en Refinación de PDVSA-Intevep.

Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“FUNCIONALIZACIÓN SUPERFICIAL, EMPLEANDO OXIDANTES EN FASE LIQUIDA, DE ESFERAS DE CARBONO, FLEXICOQUE DESMETALIZADO Y COQUE DE PETRÓLEO”

Que presenta el Br. Endry Johan Molina Hernández, para aspirar al título de Licenciado en Química ha sido realizado en los laboratorios de la Gerencia Técnica de Investigación Estratégica en Refinación de PDVSA Intevep, bajo nuestra dirección, durante los años 2011-2012, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, __ de marzo 201__

Prof. Edgardo Leal
(Tutor)

Dr. Luis F. D'Elia Camacho
(Tutor)

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: “FUNCIONALIZACIÓN SUPERFICIAL, EMPLEANDO OXIDANTES EN FASE LÍQUIDA, DE ESFERAS DE CARBONO, FLEXICOQUE DESMETALIZADO Y COQUE DE PETRÓLEO”, presentado por el Br. Endry Johan Molina Hernández, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Prof. Edgardo Leal (Escuela de Química UCV)

Dr. Luis F. D'Elia Camacho (PDVSA-Intevep)

Dra. Virginia Sazo
(Jurado)

Dr. Juan C. De Jesús
(Jurado)

RESUMEN

Se reporta la funcionalización superficial, empleando oxidantes en fase líquida, de esferas de carbono, flexicoque desmetalizado y coque de petróleo; con diferentes condiciones de reacción, temperatura y tiempos de tratamiento.

Todos los materiales fueron caracterizados empleando diversas técnicas analíticas que permitieron determinar propiedades como: (i) Área superficial microporosa, mediante adsorción de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$; (ii) Estructura de los materiales analizados, mediante difracción de rayos X; (iii) Funcionalización ácida de los materiales carbonosos mediante titulaciones tipo Boehm; (iv) Funcionalización superficial oxigenada, mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X; (v) Evaluación del contenido metálico, mediante fluorescencia de rayos X y (vi) Análisis termogravimétrico acoplado a un analizador de masas, para la evaluación de perfiles de evolución de los gases producidos debido a la descomposición térmica de grupos funcionales presentes en los materiales carbonosos. Este análisis, acompañado de un proceso de deconvolución, permitió la identificación de grupos funcionales como: anhídridos y ácidos carboxílicos, lactonas, carbonilos, fenoles y éteres, además de otros compuestos de heteroátomos como azufre; entre los cuales se destacan tioles, sulfonas, sulfóxidos, entre otros. Para el nitrógeno, únicamente se pudo identificar picos responsables de evolución de NO y NO_2 , provocados por especies de nitrógeno presentes en los materiales. La funcionalización de los materiales analizados depende de varios factores, entre ellos se destacan las propiedades físicas y químicas (efectos del área superficial y composición de los materiales iniciales), además del tipo de oxidante. Las condiciones óptimas de reacción para lograr máximo aumento de funcionalización superficial oxigenada en el coque de petróleo y flexicoque desmetalizado son: HNO_3 70 % a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas. Queda demostrada la influencia de la naturaleza del material, debido a la disparidad en los resultados obtenidos para las esferas de carbono en cuanto a la funcionalización, donde el mejor agente oxidante resultó el KMnO_4 , el cual fue deficiente o poco efectivo en la modificación del coque de petróleo y flexicoque desmetalizado.

TABLA DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xiv
LISTA DE ACRONISMOS Y SÍMBOLOS.....	xvii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS	2
2.1. General.....	2
2.2. Específicos	2
3. MARCO TEÓRICO	3
3.1. Coque de petróleo	3
3.1.1. Procesos de producción	4
3.1.2. Tipos de coque	11
3.2. Técnicas de caracterización	13
3.2.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.....	13
3.2.2. Determinación de área superficial mediante la adsorción de CO ₂	15
3.2.3. Técnicas termoprogramables	16
3.2.4. Espectroscopía infrarroja.....	20
3.2.5. Microscopía electrónica de barrido	22
3.2.6. Difracción de Rayos X (DRX)	22
3.2.7. Fluorescencia de Rayos X (FRX)	23
3.2.8. Análisis elemental orgánico.....	25
3.3. Oxidantes en fase líquida para suspensiones de carbono	26
3.3.1. Peróxido de hidrógeno y reactivo Fenton	27
3.3.2. Ácido nítrico.....	29
3.3.3. Permanganato de potasio	31
3.3.4. Ácido sulfúrico	31
3.3.5. Mezcla ácido sulfúrico/ácido nítrico	32
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
4.1. Descripción de muestras	35
4.2. Preparación y pretratamiento de muestras.....	35

4.2.1.	Preparación de esferas de carbono.....	35
4.2.2.	Preparación de flexicoque desmetalizado	36
4.2.3.	Pretratamiento de coque de petróleo y flexicoque desmetalizado.....	36
4.3.	Tratamiento oxidativo de suspensiones de carbono.....	38
4.4.	Caracterización de los materiales.....	41
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
5.1.	Preparación de materiales de carbono y caracterización inicial	44
5.2.	Propiedades texturales y estructurales de los materiales.....	48
5.3.	Determinación de funcionalización superficial mediante titulaciones Boehm y XPS	54
5.4.	Determinación de la naturaleza de la funcionalización mediante FTIR y TGA-MS.....	81
6.	CONCLUSIONES.....	134
7.	RECOMENDACIONES	136
8.	REFERENCIAS	137
	ANEXOS	141

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama esquemático del proceso de coquificación retardada	5
Figura 2. Estructuras moleculares propuestas para coque producido en a) Refinería Amuay y b) Mejorador Petro Anzoátegui	7
Figura 3. Diagrama esquemático del proceso de coquificación fluida	8
Figura 4. Diagrama esquemático del proceso de flexicoquificación	10
Figura 5. Fundamento de fotoemisión de la técnica XPS	13
Figura 6. Espectro de XPS de la región de C (1s) de una muestra de carbono con diferentes funcionalizaciones	14
Figura 7. Grupos funcionales oxigenados formados en la superficie de nanotubos de carbono de paredes múltiples.....	19
Figura 8. Molino, marca Retsch, modelo PM100.....	37
Figura 9. a) Tamices empleados para la separación de partículas de tamaño de malla 180, 220 y 300 μm y b) Tamizadora analítica marca Retsch	37
Figura 10. Arreglo experimental para reacciones en reflujo: a) Controlador de temperatura, b) Manta térmica, c) Balón de reacción, d) Termómetro, e) Condensador, f) Plancha de agitación magnética y g) Trampa de gases.....	40
Figura 11. a) Micrografía de esferas de carbono y b) Análisis EDS de esferas de carbono.....	44
Figura 12. Micrografías MEB, a diferentes resoluciones, de flexicoque desmetalizado	46
Figura 13. Micrografías MEB, a diferentes resoluciones, de coque de petróleo	47
Figura 14. Patrones de difracción de rayos X de a) Coque de petróleo original y modificado con HNO_3 a 90 °C a diferentes tiempos de reacción y b) Flexicoque desmetalizado original y modificado con HNO_3 a 90 °C a diferentes tiempos de reacción.....	53

Figura 15. Funcionalización superficial ácida (FSA) de coque de petróleo modificado con HNO ₃ : a) Diferentes tiempos a temperaturas de 25 y 90 °C y b) Diferentes temperaturas con tiempo de reacción de 8 horas	56
Figura 16. Funcionalización superficial ácida (FSA) de flexicoque desmetalizado modificado con HNO ₃ : a) Diferentes tiempos a temperaturas de 25 y 90 °C y b) Diferentes temperaturas con tiempo de reacción de 8 horas	57
Figura 17. Funcionalización superficial ácida (FSA) de coque de petróleo (C) y flexicoque desmetalizado (F) modificados con HNO ₃ a temperaturas de 25 y 90 °C con tiempos de reacción de 2 y 8 horas	58
Figura 18. Funcionalización superficial ácida (FSA) de coque de petróleo modificado con diferentes agentes oxidantes y temperaturas de reacción por 8 h. Se incluye el material original como referencia.....	59
Figura 19. Funcionalización superficial ácida (FSA) de flexicoque desmetalizado modificado con diferentes agentes oxidantes y temperaturas de reacción por 8 h. Se incluye el material original como referencia.....	59
Figura 20. Funcionalización superficial ácida (FSA) de esferas de carbono modificadas con diferentes agentes oxidantes y temperaturas de reacción por 8 h. Se incluye el material original como referencia.....	61
Figura 21. Espectros XPS en las regiones a) C (1s) y b) N (1s). Muestras de coque de petróleo (C) y flexicoque desmetalizado (F) originales y modificadas con HNO ₃ a 90 °C por tiempos de reacción de 2 y 8 horas. Se incluye la muestra original como referencia	63
Figura 22. Espectro XPS en la región S (2p) de muestras de coque de petróleo (C) y flexicoque desmetalizado (F) originales y modificadas con H ₂ SO ₄ a 90 °C por tiempos de reacción de 2 y 8 horas. Se incluye la muestra original como referencia	64

Figura 23. Funcionalización superficial oxigenada (FSO), determinada mediante XPS, de coque de petróleo original y modificado empleando diferentes oxidantes, tiempos de reacción y temperaturas	66
Figura 24. Relaciones atómicas, determinadas mediante XPS, para coque de petróleo original y modificado empleando diferentes oxidantes, tiempos de reacción y temperaturas.....	69
Figura 25. Funcionalización superficial oxigenada (FSO), determinada mediante XPS, de flexicoque desmetalizado original y modificado empleando diferentes oxidantes, tiempos de reacción y temperaturas	70
Figura 26. Relaciones atómicas, determinadas mediante XPS, para flexicoque desmetalizado original y modificado empleando diferentes oxidantes, tiempos de reacción y temperaturas.....	72
Figura 27. Funcionalización superficial oxigenada (FSO), determinada mediante XPS, de esferas de carbono originales y modificadas empleando diferentes oxidantes, tiempos de reacción y temperaturas	73
Figura 28. Relaciones atómicas, determinadas mediante XPS, para esferas de carbono originales y modificadas empleando diferentes oxidantes, tiempos de reacción y temperaturas	74
Figura 29. Espectros FTIR de coque de petróleo modificado con HNO ₃ por tiempos de 8 horas a diferentes temperaturas	82
Figura 30. Espectros FTIR de esferas de carbono modificadas con diferentes oxidantes y temperaturas de reacción por tiempos de 8 horas	83
Figura 31. Termogramas obtenidos mediante TGA de coque de petróleo original y modificados con diferentes oxidantes por tiempos de 8 horas a diferentes temperaturas.....	84
Figura 32. Primera derivada (DTG) de termograma de muestra de coque de petróleo modificada con H ₂ SO ₄ por 8 horas a 90 °C	85

Figura 33. Termogramas obtenidos mediante TGA de flexicoque desmetalizado original y modificados con diferentes oxidantes por tiempos de 8 horas a diferentes temperaturas	86
Figura 34. Termogramas obtenidos mediante TGA, de esferas de carbono originales y modificadas con diferentes oxidantes por tiempos de 8 horas a diferentes temperaturas.....	87
Figura 35. Perfiles de evolución (TGA-MS) (negro), picos resultantes de la deconvolución (verde) y ajuste (rojo) de materiales carbonosos originales: a) y b) Coque de petróleo; c) y d) Flexicoque desmetalizado; e) y f) Esferas de carbono. Izquierda, CO ₂ ; derecha, CO	94
Figura 36. Temperaturas de picos resultantes de deconvolución de perfiles de evolución: a) CO ₂ y b) CO. Obtenidos mediante TGA-MS realizado a materiales carbonosos originales.....	96
Figura 37. Perfiles de evolución de CO ₂ (TGA-MS) (negro), picos resultantes de la deconvolución (verde) y ajuste (rojo) de coque de petróleo modificado: a) HNO ₃ -8 h-90 °C, b) H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C, c) Mezcla-8 h-25 °C, d) KMnO ₄ -8 h-90 °C y e) Fenton-8 h-45 °C	101
Figura 38. Perfiles de evolución de CO (TGA-MS) (negro), picos resultantes de la deconvolución (verde) y ajuste (rojo) de coque de petróleo modificado: a) HNO ₃ -8 h-90 °C, b) H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C, c) Mezcla-8 h-25 °C, d) KMnO ₄ -8 h-90 °C y e) Fenton-8 h-45 °C	102
Figura 39. Temperaturas de picos resultantes de deconvolución de perfiles de evolución de: a) CO ₂ y b) CO. Obtenidos mediante TGA-MS de muestras de coque de petróleo modificadas con diferentes oxidantes, a condiciones extremas (tiempos y temperaturas de reacción).....	104
Figura 40. Temperaturas de picos resultantes de deconvolución de perfiles de evolución de: a) CO ₂ y b) CO. Obtenidos mediante TGA-MS de muestras de flexicoque desmetalizado modificadas con diferentes	

oxidantes, a condiciones extremas (tiempos y temperaturas de reacción).....	110
Figura 41. Temperaturas de picos resultantes de deconvolución de perfiles de evolución de: a) CO ₂ y b) CO. Obtenidos mediante TGA-MS de muestras de esferas de carbono modificadas con diferentes oxidantes, a condiciones extremas (tiempos y temperaturas de reacción).....	114
Figura 42. Temperaturas de picos resultantes de deconvolución de perfiles de evolución de SO ₂ de: a) Coque de petróleo, b) Flexicoque desmetalizado y c) Esferas de carbono. Obtenidos mediante TGA-MS originales y modificados con diferentes oxidantes, a condiciones extremas (tiempos y temperaturas de reacción).....	119
Figura 43. Temperaturas de picos resultantes de deconvolución de perfiles de evolución: a) y b) Coque de petróleo; c) y d) Flexicoque desmetalizado; e) y f) Esferas de carbono. Originales y modificados con diferentes oxidantes, a tiempos y temperaturas de reacción extremos. Izquierda, NO ₂ y derecha, NO.....	125
Figura 44. Grupos funcionales oxigenados y azufrados, además de especies nitrogenadas precursoras de NO y NO ₂ . Determinados mediante deconvolución de perfiles de CO, CO ₂ , SO ₂ , NO ₂ y NO; presentes en coque de petróleo original y modificado con diferentes oxidantes por tiempos de 8 horas a distintas temperaturas	131
Figura 45. Grupos funcionales oxigenados y azufrados, además de especies nitrogenadas precursoras de NO y NO ₂ . Determinados mediante deconvolución de perfiles de CO, CO ₂ , SO ₂ , NO ₂ y NO; presentes en flexicoque desmetalizado original y modificado con diferentes oxidantes por tiempos de 8 horas a distintas temperaturas	132
Figura 46. Grupos funcionales oxigenados y azufrados, además de especies nitrogenadas precursoras de NO y NO ₂ . Determinados mediante deconvolución de perfiles de CO, CO ₂ , SO ₂ , NO ₂ y NO; presentes	

en esferas de carbono originales y modificadas con diferentes oxidantes por tiempos de 8 horas a distintas temperaturas133

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Parámetros referenciales de la composición de coques de petróleo producidos en instalaciones de PDVSA	4
Tabla 2.	Producción promedio de coque de petróleo en plantas de coquificación retardada instaladas en la República Bolivariana de Venezuela.....	6
Tabla 3.	Temperaturas obtenidas a partir de la medición de CO y CO ₂ por la descomposición térmica de grupos oxigenados presentes en nanofibras de carbono analizados mediante TPD	18
Tabla 4.	Intervalos de temperaturas obtenidas a partir de la medición de CO y CO ₂ debido a descomposición térmica de grupos oxigenados presentes en materiales de carbono analizados mediante TPD.....	18
Tabla 5.	Asignación de picos en el espectro infrarrojo a grupos funcionales de superficies de carbono.....	21
Tabla 6.	Resumen de las características principales de cada técnica y su aplicación al estudio de materiales de carbono	25
Tabla 7.	Oxidantes comúnmente utilizados con su respectivo potencial.....	27
Tabla 8.	Resumen sobre reacciones de oxidación de materiales carbonosos usando diversos agentes oxidantes en fase líquida.....	33
Tabla 9.	Contenido metálico (V y Ni), determinado mediante FRX, de flexicoque original y desmetalizado	45
Tabla 10.	Contenido metálico (V y Ni) determinado mediante FRX de coque de petróleo.....	47
Tabla 11.	Área superficial de muestras de materiales carbonosos producidos usando diferentes oxidantes, así como tiempos y temperaturas de reacción.....	49
Tabla 12.	Relaciones atómicas H/C y S/C determinadas mediante análisis orgánico elemental de coque de petróleo, flexicoque	

desmetalizado y esferas de carbono modificados con diferentes oxidantes a distintas condiciones de reacción.....	77
Tabla 13. Remoción de metales (V y Ni) en coque de petróleo y flexicoque desmetalizado por acción del tratamiento oxidativo	79
Tabla 14. Porcentajes de pérdida de masa y valor de área de agua fisisorbida de muestras de coque de petróleo, flexicoque desmetalizado y esferas de carbono; originales y modificadas con diferentes oxidantes, tiempos y temperaturas de reacción.....	88
Tabla 15. Temperaturas y áreas de picos resultantes de la deconvolución a los perfiles de CO ₂ y CO para los materiales carbonosos originales	95
Tabla 16. Grupos funcionales oxigenados de materiales carbonosos originales identificados mediante deconvolución de perfiles de evolución de CO ₂ y CO obtenidos mediante TGA-MS	99
Tabla 17. Temperaturas y áreas de picos resultantes de la deconvolución a los perfiles de CO ₂ y CO, obtenidos a partir de muestras de coque de petróleo modificadas con diferentes oxidantes y temperaturas de reacción por 8 horas.....	103
Tabla 18. Grupos funcionales oxigenados de coque de petróleo modificado con diferentes agentes oxidantes, identificados mediante deconvolución de perfiles de evolución de CO ₂ y CO obtenidos por TGA-MS	108
Tabla 19. Temperaturas y áreas de picos resultantes de la deconvolución a los perfiles de CO ₂ y CO, obtenidos a partir de muestras de flexicoque desmetalizado modificadas con diferentes oxidantes y temperaturas de reacción por 8 horas.....	110
Tabla 20. Grupos funcionales oxigenados de flexicoque desmetalizado modificado con diferentes agentes oxidantes, identificados mediante deconvolución de perfiles de evolución de CO ₂ y CO obtenidos por TGA-MS.....	112

Tabla 21. Temperaturas y áreas de picos resultantes de la deconvolución a los perfiles de CO ₂ y CO, obtenidos a partir de muestras de esferas de carbono modificadas con diferentes oxidantes y temperaturas de reacción por 8 horas.....	114
Tabla 22. Grupos funcionales oxigenados de esferas de carbono modificadas con diferentes agentes oxidantes, identificados mediante deconvolución de perfiles de evolución de CO ₂ y CO obtenidos por TGA-MS.....	116
Tabla 23. Temperaturas y áreas de picos resultantes de la deconvolución al perfil de SO ₂ , obtenido a partir de materiales carbonosos originales y modificados con diferentes oxidantes y temperaturas de reacción por 8 horas.....	118
Tabla 24. Grupos funcionales azufrados de materiales carbonosos originales y modificados con diferentes agentes oxidantes, identificados mediante deconvolución de perfiles de evolución de SO ₂ obtenidos por TGA-MS	122
Tabla 25. Temperaturas y áreas de picos resultantes de la deconvolución a los perfiles de NO ₂ y NO, obtenidos a partir de materiales carbonosos originales y modificados con diferentes oxidantes y temperaturas de reacción por 8 horas.....	124

LISTA DE ACRONISMOS Y SÍMBOLOS

XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X
TGA-MS	Análisis termogravimétrico acoplado a cuadrupolo de masas
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
DRX	Difracción de rayos X
FRX	Fluorescencia de rayos X
FSA	Funcionalización superficial ácida
FSO	Funcionalización superficial oxigenada, %
CO _x	Funcionalización oxigenada de carbono
SO _x	Funcionalización oxigenada de azufre
NO _x	Funcionalización oxigenada de nitrógeno
h	Constante de Planck
E _k	Energía cinética
E _b	Energía de ligadura
λ	Longitud de onda

1. INTRODUCCIÓN

El coque de petróleo es un sólido de color negro de composición variable; está formado, principalmente, por los elementos carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno y oxígeno, además de trazas de metales como vanadio, níquel, hierro y cobre. El coque de petróleo se produce en las plantas de coquificación, cuyo funcionamiento se basa en el proceso de craqueo térmico de residuos pesados de petróleo; estas plantas pueden ser de lecho fluidizado, coquificación retardada o de flexicoquificación. El coque de petróleo es un material poco reactivo, de poca área superficial, con presencia de microporos y estructura micrografítica; estas propiedades dificultan su empleo, minimizando su utilidad hasta el punto que se usa principalmente como combustible, en la fabricación de ánodos de grafito, así como también en las industrias del aluminio, cemento y producción de óxido de titanio (TiO_2). Actualmente en Venezuela existen cuatro complejos mejoradores (Petro Monagas, Petro Anzoátegui, Petro Piar y Petro Cedeño) y dos refinerías (Amuay y Cardón), con una producción de coque de petróleo de aproximadamente 20.000 toneladas diarias y se vislumbran excedentes de producción considerables para los próximos años. Una forma de aumentar el valor del coque puede ser la funcionalización de la superficie con grupos funcionales oxigenados u otros, lo que permitiría la modificación y activación del sólido para producir materiales de mayor utilidad. Se plantea llevar a cabo esta modificación mediante el tratamiento de una suspensión del material de carbono o coque con oxidantes en fase líquida, empleando los siguientes agentes: reactivo Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), KMnO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 y mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$. El objetivo de esta investigación consiste en plantear una metodología para la modificación superficial de esferas de carbón, flexicoque desmetalizado y coque de petróleo, usando los siguientes oxidantes en fase líquida: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, HNO_3 , KMnO_4 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$. La caracterización del producto carbonoso se llevará a cabo empleando diversas técnicas analíticas, y la funcionalización superficial de los materiales se estudiará, en conjunto con otras técnicas, mediante análisis termoprogramables acompañados de un adecuado proceso de deconvolución para el análisis de los resultados.

2. OBJETIVOS

2.1. General

Estudiar la modificación o funcionalización superficial, en fase líquida, de suspensiones de esferas de carbono, flexicoque desmetalizado y coque de petróleo.

2.2. Específicos

1. Definir la fuerza oxidante de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, HNO_3 , KMnO_4 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, sobre la transformación de suspensiones acuosas de esferas de carbono a diferentes temperaturas (25-90 °C).
2. Definir la fuerza oxidante de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, HNO_3 , KMnO_4 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, sobre la transformación de suspensiones acuosas de flexicoque desmetalizado y coque de petróleo a diferentes temperaturas (25-90 °C).
3. Establecer una metodología, semicuantitativa, para determinar la naturaleza química de la funcionalización superficial producida por los oxidantes evaluados en esferas de carbono, flexicoque desmetalizado y coque de petróleo empleando TPD.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Coque de petróleo

Es un producto de la carbonización (consiste en un proceso complejo donde se forman sólidos con alto contenido de carbono, usualmente por pirólisis donde ocurren muchas reacciones simultáneas) de fracciones de hidrocarburos con alto punto de ebullición (residuos pesados) obtenidos en procesos de destilación o craqueo, en los cuales la naturaleza de la materia prima tiene una influencia decisiva sobre las características del coque producido [1].

El coque de petróleo es un sólido entre pardo oscuro a gris negro, una gran parte de sus componentes son cenizas y materiales volátiles. De acuerdo a su tipo presenta composición variable, principalmente carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno y oxígeno; así como trazas de metales: cobre, hierro, níquel, vanadio, entre otros. El tamaño y la forma de las partículas dependen del proceso de producción, y en general presenta poca área superficial [2]. El coque tiene una estructura amorfa bastante diferente al grafito [1], por lo que se generaliza como estructura no gráfica, pero que puede ser grafitizable. A manera referencial, la Tabla 1 muestra algunos valores asociados a la composición de coques de petróleo producidos en instalaciones de Petróleos de Venezuela (PDVSA).

Tabla 1. Parámetros referenciales de la composición de coques de petróleo producidos en instalaciones de PDVSA [3]

	Refinería Amuay, % p	Mejorador Petro Anzoátegui, % p
Ceniza	0,47	0,33
Azufre	4,38	4,41
Hidrógeno	3,82	2,79
Carbono	88,01	87,35
Nitrógeno	2,28	2,81
Oxígeno	0,95	2,31
Humedad total	0,83	0,96
Materia volátil	11,98	5,79
Carbón fijo*	86,72	92,92

* Carbón fijo es el porcentaje de carbono que no forma parte de la materia volátil

3.1.1. Procesos de producción

3.1.1.1. Coquificación retardada

Es un proceso que consiste en el craqueo térmico de residuos de petróleo (provenientes de destilación atmosférica y al vacío) y crudos pesados, para obtener productos líquidos y gaseosos; produciendo un sólido con alta relación C/H (coque de petróleo) [4]. En un coquificador se utilizan tres componentes fundamentales (Figura 1): fraccionadora principal, hornos y tambores de coquificación; identificados como A, B y C, respectivamente.

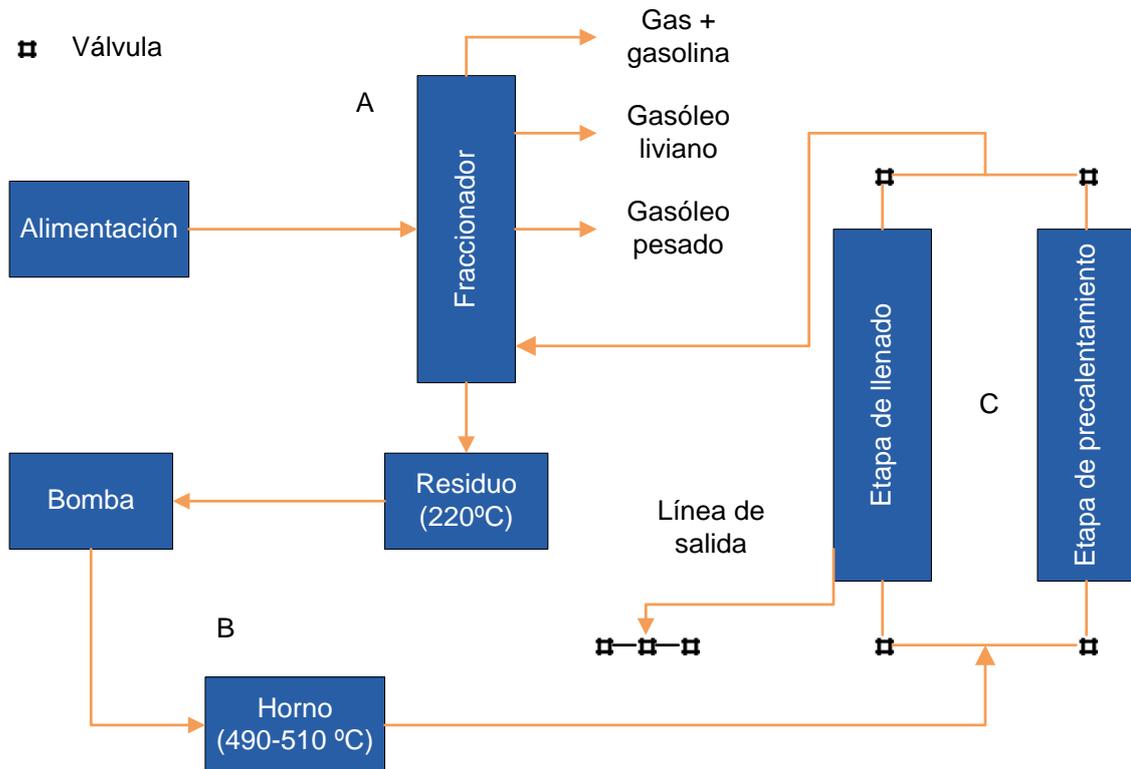


Figura 1. Diagrama esquemático del proceso de coquificación retardada [4]

En el horno se suministra el calor necesario para generar el craqueo a temperaturas entre 490 y 510 °C con tiempos de residencia cortos, esta carga se pasa a uno de los tambores de coquificación donde tiene lugar principalmente el craqueo térmico; este proceso comprende tres etapas: formación de radicales libres, polimerización y condensación. Generalmente se emplean dos tambores que actúan como reactores para cada horno, los cuales operan de forma alterna. Mientras un tambor se carga para iniciar el proceso de coquificación con un tiempo entre 40 y 48 horas, el otro opera con un proceso de enfriamiento, despojamiento, extracción de coque y precalentamiento durante un periodo de tiempo similar (un ciclo completo entre 36 y 48 horas); produciéndose vapores que salen por el tope del tambor dirigidos al fondo del fraccionador principal, para así obtener distintos productos como gas combustible, nafta y gasóleos. En el reactor se mantiene el intermediario altamente viscoso, que progresivamente se transforma en coque; este es removido de los tambores cortándolo con agua a alta presión [3,4]. Las condiciones de operación

deben ser estrictamente controladas para minimizar los efectos no deseados tales como la coquificación en los tubos del horno, entre otros [4]. Además de las reacciones de craqueo ocurren reacciones secundarias entre los átomos de carbono y heteroátomos provenientes del crudo (nitrógeno y azufre), esto conlleva a problemas en etapas sucesivas al proceso de coquificación, donde estos compuestos puedan interferir. La Tabla 2 muestra un estimado de producción de coque en las plantas de coquificación retardada instaladas en la República Bolivariana de Venezuela.

Tabla 2. Producción promedio de coque de petróleo en plantas de coquificación retardada instaladas en la República Bolivariana de Venezuela [3]

Refinería/Mejorador	Producción de coque, Toneladas diarias
Cardón	3.180
Amuay	2.200
Petro Anzoátegui	3.150
Petro Monagas	2.140
Petro Cedeño	5.000
Petro Piar	3.500

Con base en los resultados obtenidos en un estudio termodinámico de gasificación realizado a los coques producidos en las plantas de coquificación retardada de Amuay y Petro Anzoátegui se plantean las estructuras moleculares mostradas en la Figura 2; es importante destacar las similitudes de ambas y la gran proporción de anillos aromáticos presentes en el coque [3].

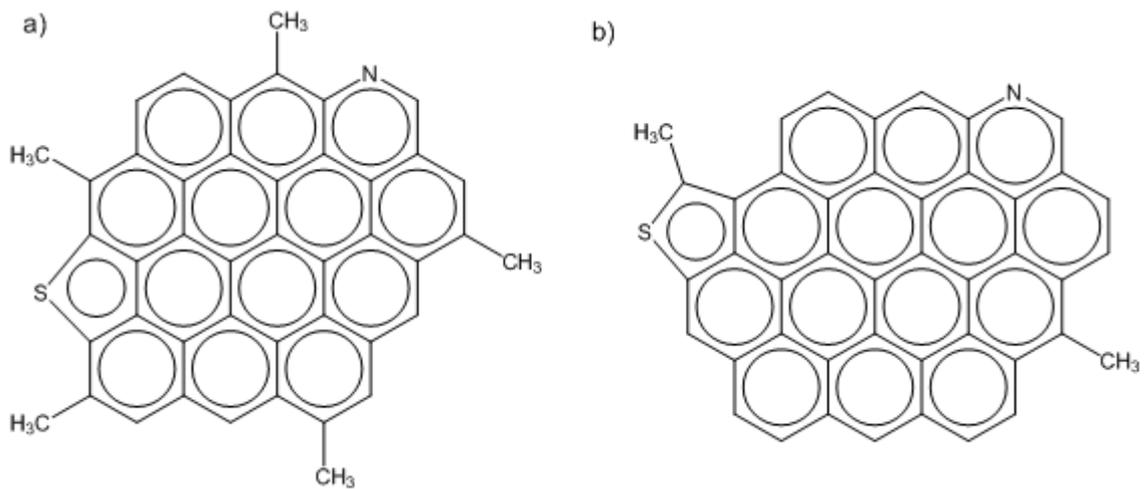


Figura 2. Estructuras moleculares propuestas para coque producido en a) Refinería Amuay y b) Mejorador Petro Anzoátegui [3]

3.1.1.2. Coquificación fluida

Es un proceso continuo que permite la conversión, en productos livianos, de materia base proveniente del residuo atmosférico, vacío y fondos desasfaltados; mediante la conversión térmica no catalítica a través de radicales libres (similar a la coquificación retardada) donde una parte importante de los componentes inorgánicos de la carga quedan depositados en el coque [4]. El proceso opera con dos componentes principales: un reactor y un quemador identificados como A y B respectivamente en la Figura 3.

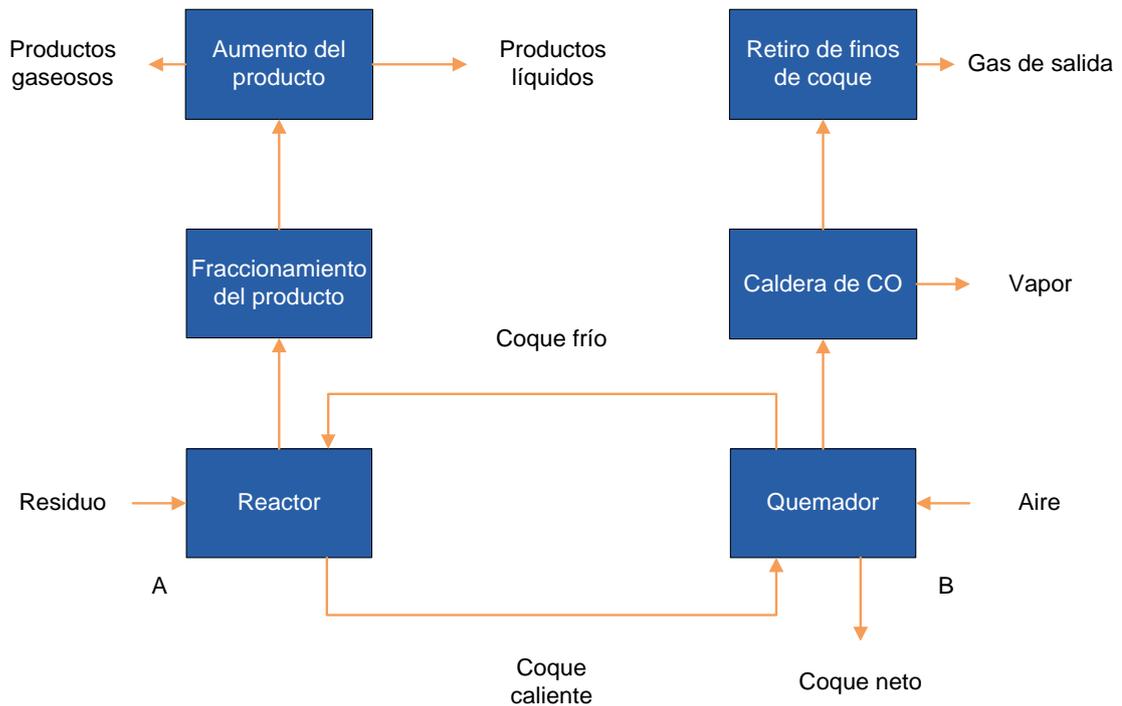


Figura 3. Diagrama esquemático del proceso de coquificación fluida [4]

Tanto el reactor como el quemador son de lecho fluidizado, esto permite que la reacción ocurra a temperaturas mayores. Adicionalmente, en el reactor de conversión térmica se inyecta un producto depurador de menor temperatura a la corriente de salida de gas con la intención de interrumpir rápidamente el craqueo térmico. El proceso puede ser operado en modo de reciclo o un sólo paso. En modo de reciclo la carga inicial se precalienta a 260 °C, luego es introducida al depurador para ser tratada con la corriente de vapor proveniente del tope del reactor. En el depurador se alcanzan temperaturas de aproximadamente 370 °C, integrando el calor de los gases provenientes del reactor y la alimentación más fría; con esto se logra que los hidrocarburos más pesados de la corriente de gas se condensen y se mezclen con la alimentación que será reciclada al final del reactor. Por otra parte, en el modo de un sólo paso, el material a temperaturas mayores de 525 °C es retirado del depurador para que forme parte del producto de gasóleo pesado. En el reactor se trabaja con temperaturas que van de 525 a 565 °C, la alimentación es suministrada sobre el lecho fluidizado de los finos de coque por medio de un sistema

de inyectores ubicados en anillos alrededor del recipiente a diferentes niveles de su longitud. Por medio del rociado sobre el lecho de coque caliente se logra el craqueo térmico, generando una gama de productos más ligeros: de los gasóleos a los gases y obteniendo coque de petróleo como subproducto. Los vapores de hidrocarburos pasan hasta el tope del reactor, el cual consiste de una serie de ciclones para la recuperación de los finos de coque que son devueltos al lecho denso y las partículas finas de coque van al depurador del reactor. Según el modo de operación, estos finos de coque son reciclados a la fracción de temperatura mayor a 525 °C o se necesitará recurrir a un sistema alternativo de remoción para proteger al equipo aguas abajo.

El coque producido por reacciones de craqueo térmico es depositado por capas en el lecho de los finos de este material, y el inventario total de este producto se encuentra contenido en el reactor. Posteriormente, es retirado el coque de fondo transfiriendo el excedente al quemador. El calor necesario para algunos de los procesos es aportado por la recirculación de coque caliente desde el quemador al reactor. Los gases producidos fluyen hacia el fraccionador convencional y a las unidades de recuperación de livianos, que pueden estar integradas o formar parte de otro proceso [3].

3.1.1.3. Flexicoquificación

Es una extensión del proceso de coquificación fluida para el cual se incluye la gasificación del coque dentro del sistema, esto se hace incorporando un nuevo recipiente de sólidos fluidos con el objeto de gasificar hasta 97 % del coque producido en la unidad, obteniéndose el flexigas (gas de bajo poder calorífico o LBG, del inglés *Low BTU Gas*. BTU unidad de energía inglesa, *British Thermal Unit*) que luego es desulfurado. Este gas es un combustible de bajo poder calorífico conveniente para la utilización dentro de la planta o en instalaciones vecinas, maximizando el rendimiento total de la planta. La Figura 4 muestra un diagrama esquemático del proceso.

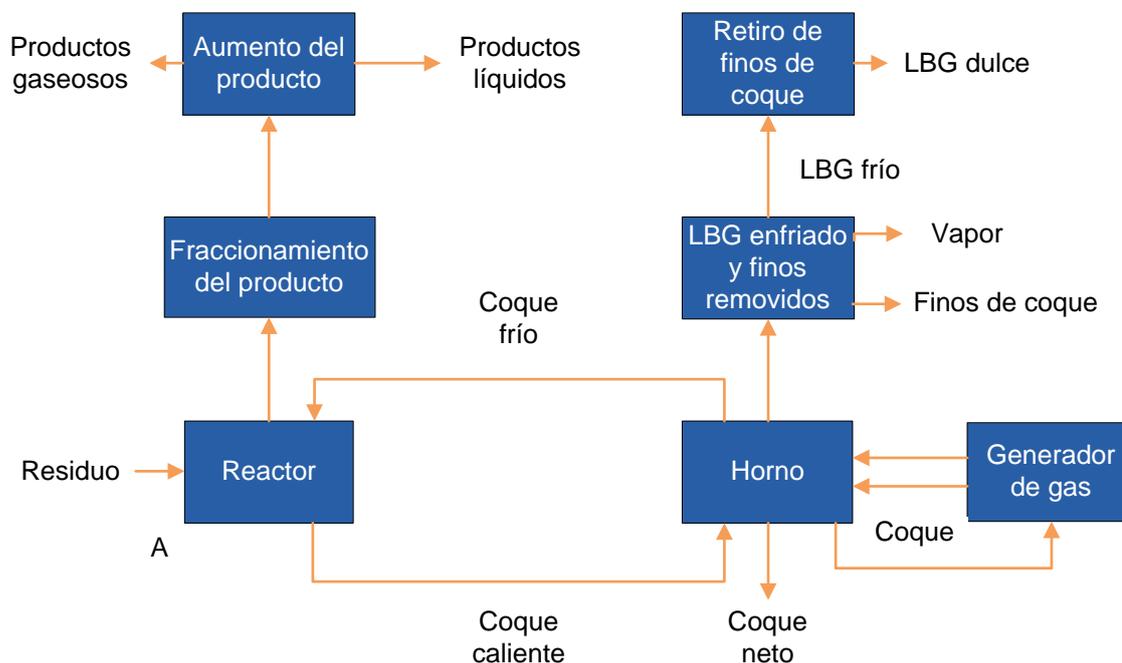


Figura 4. Diagrama esquemático del proceso de flexicoquificación [4]

La gasificación del coque se realiza con vapor de agua y oxígeno, para lograr la combustión parcial del coque, produciendo CO_2 y gas de síntesis (H_2 y CO). El gasificador funciona a temperaturas entre 925 y 980 °C, el gas producido circula junto a las partículas arrastradas para la fluidización del lecho caliente del coque y transferir calor a los sólidos. El gas es retirado del sistema mediante ciclones y el calor generado se remueve con un tren de generación de vapor. Aguas abajo hay otra etapa de ciclones seguida por un depurador "Venturi" para la recuperación de las partículas de coque restantes, y el gas de síntesis obtenido es posteriormente desulfurado. Generalmente una pequeña cantidad de los finos de coque (aproximadamente 3 %) se recupera al tope del calentador retirando los metales del sistema, finalmente una porción de coque sale del fondo del calentador que constituye el producto denominado flexicoque, los compuestos metálicos que quedan depositados en este son principalmente de níquel y vanadio [3,4].

3.1.2. Tipos de coque

El coque de petróleo se puede clasificar según el proceso de producción del cual provenga o por su morfología; la clasificación de acuerdo a su forma de producción es la siguiente [5,6]:

- **Coque fluido.** Se presenta como pequeñas partículas negras parecidas a la arena. Tiene bajo contenido de materia volátil, baja concentración de contaminantes y proviene del proceso de coquificación fluida. Tiene una estructura menos parecida al grafito, comparado a la que presenta el coque proveniente del proceso retardado [1].
- **Flexicoque.** Proviene del proceso de flexicoquificación, este presenta una alta concentración de metales, en especial vanadio y níquel.
- **Coque retardado.** El coque proveniente de este proceso se divide en tres, de acuerdo a su morfología: esponja, aguja y perdigón.

Esponja. Es producido con cargas provenientes de residuo de vacío con contenido de asfaltenos de bajo a moderado. Es un sólido poroso, de alta área superficial y presentado como grumos de forma irregular con tamaño variable de 20 pulgadas hasta un polvo fino. Adicionalmente, tiene baja concentración de contaminantes y bajo contenido de volátiles.

Aguja. Deriva su nombre debido a la estructura cristalina de forma alargada que presenta, es producto de la coquificación retardada cuando la unidad opera a altas presiones y en modo de reciclado a partir de alimentaciones aromáticas; presenta estructura de alta grafitización, bajo contenido de volátiles y alto contenido de carbón.

Perdigón. Se presenta como pequeñas esferas que tienden a aglomerarse. Tiene baja área superficial y bajo contenido de volátiles, se forma a partir de crudos muy pesados. Según Gary este tipo de coque se forma en la coquificación retardada debido a problemas operativos, probablemente por bajas temperaturas o presiones en los tambores de coquización.

Las aplicaciones del coque de petróleo son limitadas; debido a su alto poder calorífico y baja reactividad es un efectivo combustible usado en la industria del metal y la cerámica. Debido a que el coque de petróleo es un material con alto contenido de carbono otra de sus aplicaciones es en la fabricación de electrodos de grafito para hornos, muy demandados en la industria del acero debido a su bajo coeficiente de expansión térmica; relacionado con su capacidad de resistir altas temperaturas. Dichos electrodos pueden ser producidos a partir de coque aguja calentado a temperaturas mayores a 3000 °C, el rendimiento del producto depende de la calidad y pureza del coque usado [5]. Debido a la poca aplicabilidad del coque de petróleo y grandes niveles producción en nuestro país, es necesaria la búsqueda de nuevas alternativas para el uso de este material, evitar pérdidas por sobreproducción y disminuir las consecuencias ambientales negativas que representa la acumulación de este producto.

3.2. Técnicas de caracterización

3.2.1. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

La XPS (del inglés *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) es una técnica no destructiva y muy sensible para el análisis de superficies, que proporciona información cualitativa y semicuantitativa (ya que necesita el uso de materiales de referencia) sobre todos los elementos de la tabla periódica, exceptuando hidrógeno y helio. También es conocida como Espectroscopía Electrónica para Análisis Químico (ESCA, del inglés *Electronic Spectroscopy for Chemical Analysis*), sus aplicaciones son extensas en el análisis de superficies ya que casi todos los materiales sólidos son estables en la cámara de ultra alto vacío (necesaria para la aplicación de la técnica) [7].

La técnica se basa en el principio de fotoemisión mostrado en la Figura 5. Cuando los átomos de la superficie son irradiados con rayos X, los electrones internos son emitidos y logran escapar de la misma.

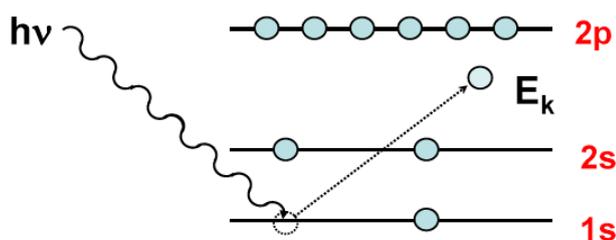


Figura 5. Fundamento de fotoemisión de la técnica XPS

Este principio se rige por la ecuación (1), la cual se basa en el efecto fotoeléctrico.

$$E_k = h\nu - E_b - \theta \quad (1)$$

El término $h\nu$ corresponde a la energía de los rayos X, donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la radiación X y la función trabajo θ depende del

instrumento y es obtenida por calibración [8]. La energía cinética de los electrones expulsados de la superficie (E_k) es medida por el espectrómetro, usando la ecuación (1) se obtiene fácilmente la energía de ligadura (E_b). Esta energía es característica de los electrones internos de los átomos de cada elemento y es invariable para cada uno de ellos, pero susceptible a variaciones del entorno químico del mismo; ya sea por presencia de grupos funcionales o diferentes estados de oxidación del átomo analizado. Esta variación de la señal se conoce como cambio químico y representa una ventaja de la técnica [7].

El XPS es ampliamente usado en el análisis de superficies de carbono, especialmente para el estudio de grupos funcionales presentes, ya que origina una modificación en la señal C (1s) del carbono objeto de estudio. En la Figura 6 se muestra un espectro de XPS, donde se observan los diferentes desplazamientos de energía de la señal C (1s) para cada especie presente en una superficie de carbón [8].

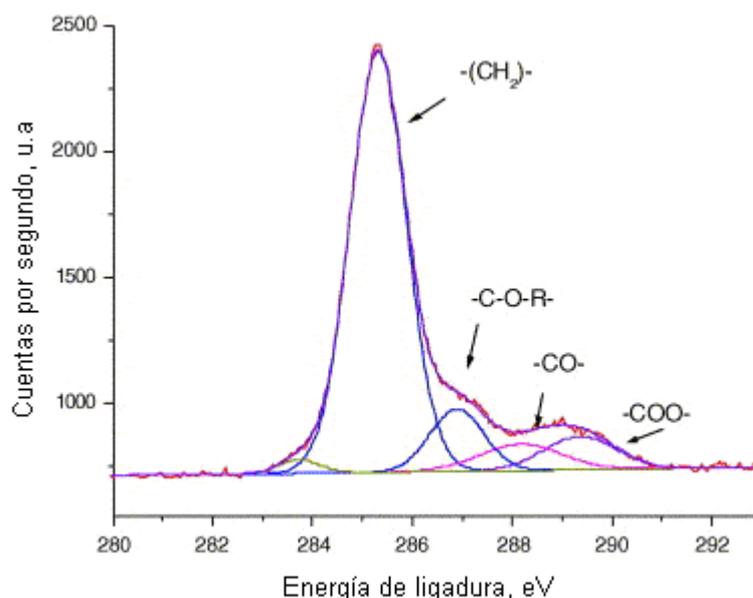


Figura 6. Espectro de XPS de la región de C (1s) de una muestra de carbono con diferentes funcionalizaciones [8]

Es importante resaltar que existen limitaciones que se deben tener en cuenta; por ejemplo, la contaminación inevitable de la superficie de la muestra debido a exposición al ambiente antes de su estudio y en la cámara de vacío, aunque esta última puede ser disminuida debido al equipo de ultra alto vacío en el instrumento. Algunas muestras, especialmente las orgánicas, pueden sufrir daños en la superficie, tales como: degradación, desorción o cambio en el estado químico durante el análisis.

3.2.2. Determinación de área superficial mediante la adsorción de CO₂

El área superficial de los materiales carbonosos es una característica importante que determina su aplicación; la adsorción física de gases como N₂, CO₂, Ar, He y CH₄ es la técnica más empleada para la caracterización de los poros en los sólidos. El N₂ es la molécula sonda más usada para la determinación del área superficial de sólidos mediante adsorción, principalmente debido a que se pueden cubrir presiones relativas desde 10⁻⁸ a 1, lo que resulta en una adsorción en todo el intervalo de porosidad. La principal desventaja es que a 77 K, los datos obtenidos a presiones relativas bajas (10⁻³-10⁻⁸) no son útiles debido a las desviaciones que presenta la curva obtenida, por problemas difusionales de las moléculas dentro de los poros estrechos (<0,7 nm), cambios de densidad del adsorbato y diferentes mecanismos de adsorción que dependen de la naturaleza del sistema adsorbato-adsorbente. Para solventar este inconveniente se ha propuesto la adsorción física de CO₂ a 273 K para el estudio del área superficial de superficies de carbono que presentan microporos, a esta temperatura las moléculas de CO₂ tienen energía cinética superior y son capaces de entrar en los poros de menor tamaño, disminuyendo así los problemas difusionales antes presentados. Estudios realizados sobre diferentes tipos de carbón muestran que la isoterma de adsorción obtenida usando CO₂ es generalmente tipo I, característica de materiales microporosos [9]. Usar las isotermas de CO₂ tiene la ventaja de poder obtener con precisión la presión de saturación, ya que los calores de adsorción describen mejor la superficie estudiada.

En sólidos microporosos el concepto de superficie específica ha sido muy cuestionado, principalmente por la escasa probabilidad de que en poros muy estrechos se forme una monocapa estadística (modelo de Langmuir) y la posibilidad, casi nula, de que exista una adsorción en multicapas (modelo BET). Por tanto, se plantea el empleo del modelo de Dubinin Radushkevich (DR), el cual se fundamenta en la teoría del potencial de Polanyi. Según esta, el concepto de superficie específica es reemplazado por el de volumen de microporos; sin embargo, ya que el concepto de superficie específica se encuentra tan ampliamente difundido, se acepta su utilización comparativa, para materiales microporosos. La relación propuesta por Dubinin Radushkevich, se muestra en la ecuación (2). En esta relación V es el volumen de gas adsorbido a la presión de equilibrio P , P^0 es la presión de saturación del adsorbato, V_0 es el volumen de microporos y D es una constante que se relaciona con el tamaño medio de poros [10].

$$\text{Log}(V) = \text{Log}(V_0) - D \text{Log}^2(P^0 / P) \quad (2)$$

Al graficar y manipular la ecuación anterior se obtiene V_0 , posteriormente mediante un tratamiento matemático se obtiene el área superficial de microporos. La ecuación DR está desarrollada para ser aplicada a microporos, es por ello que su rango de aplicación no debe ir más allá de $P/P^0=0,3$ [10].

3.2.3. Técnicas termoprogramables

Algunos de los análisis termoprogramables consiste en lograr, por aumento de temperatura, la desorción de un gas en un sólido o la descomposición de grupos funcionales orgánicos presentes en la superficie. Comúnmente se recurre a una relación lineal de temperatura respecto al tiempo; mientras la temperatura aumenta se hace circular, por donde está contenido el sólido, una corriente de gas transportador inerte y luego se analiza con un sistema de detección apropiado como un detector de conductividad térmica o un analizador de masas, o también se puede detectar la pérdida de masa en el sólido durante el proceso empleando una

termobalanza [11]. Dentro de estas técnicas se incluye la Desorción a Temperatura Programada (TPD del inglés, *Temperature Programmed Desorption*) y el Análisis Termogravimétrico (TGA del inglés, *Thermogravimetric Analysis*).

Los compuestos oxigenados de la superficie generalmente se descomponen con calor, liberando CO ó CO₂ a diferentes temperaturas; sin embargo, el perfil TPD depende del material de carbón usado y la metodología experimental. Las reacciones secundarias entre los productos gaseosos obtenidos como el CO y los grupos funcionales en la superficie de las nanofibras de carbono afectan los resultados obtenidos por TPD, ya que puede generar más CO₂ y especialmente en aquellas especies que involucran microporos donde puede haber problemas difusionales de los gases. Sin embargo, comparado con otros métodos que también presentan limitaciones, esta técnica tiene la ventaja de un análisis cuantitativo fácil y directo [12].

El patrón de evolución de gases obtenido por TPD es producto de la suma de las señales solapadas de las distintas curvas gaussianas o lorentzianas de CO y CO₂, obtenidas debido a diferentes grupos funcionales. Por esta razón, el perfil TPD debe someterse a un proceso de deconvolución para determinar la contribución de cada tipo de grupo oxigenado de la superficie. El procedimiento para la deconvolución, usado por J.H Zhou y colaboradores, se basó en el análisis de todos los picos obtenidos y un tratamiento usando múltiples funciones Gaussianas, además de un procedimiento de optimización con mínimos cuadrados no lineales basado en el algoritmo Levenberg-Marquardt. Algoritmo iterativo que presenta una ligera modificación sobre el método tradicional de Newton [12].

J.H Zhou y colaboradores reportan que la técnica TPD complementada con un adecuado proceso de deconvolución es un método muy efectivo para caracterizar el tipo y la cantidad de grupos oxigenados sobre la superficie de nanofibras de carbono, siendo estos resultados similares a los obtenidos con otros materiales carbonosos [12]. Bajo las condiciones usadas, en dicho estudio las temperaturas

planteadas para la descomposición de los grupos funcionales con formación de CO y CO₂ se encuentran resumidas en la Tabla 3.

Tabla 3. Temperaturas obtenidas a partir de la medición de CO y CO₂ por la descomposición térmica de grupos oxigenados presentes en nanofibras de carbono analizados mediante TPD [12]

Especie oxigenada	Temperatura, °C
Ácido carboxílico	280
Anhídrido carboxílico	460
Peróxido	520
Hidroxíl	570
Lactona	620
Carbonilo	790

Sin embargo, otros autores reportan intervalos de temperatura bajo los cuales obtienen los grupos funcionales de superficies de carbono analizados mediante TPD. En la Tabla 4 se muestra una recopilación de estos intervalos de temperatura.

Tabla 4. Intervalos de temperaturas obtenidas a partir de la medición de CO y CO₂ debido a descomposición térmica de grupos oxigenados presentes en materiales de carbono analizados mediante TPD [13]

Especie oxigenada	Señal analizada	Temperatura, °C
Ácido carboxílico	CO ₂	250
		100-400
		200-250
Lactona	CO ₂	627
		350-400
		190-650
		200-250
		200-250
Fenol	CO	600-700
Carbonilo	CO	700-980
		800-900

Tabla 4. Intervalos de temperaturas obtenidas a partir de la medición de CO y CO₂ debido a descomposición térmica de grupos oxigenados presentes en materiales de carbono analizados mediante TPD, continuación [13]

Especie oxigenada	Señal analizada	Temperatura, °C
Anhídrido carboxílico	CO+CO ₂	350-400 600 627
Éter	CO	700
Quinona	CO	800-900 700-980

La Figura 7 muestra los posibles grupos funcionales formados en la superficie de nanotubos de carbono de paredes múltiples analizados mediante TPD de alta resolución [14].

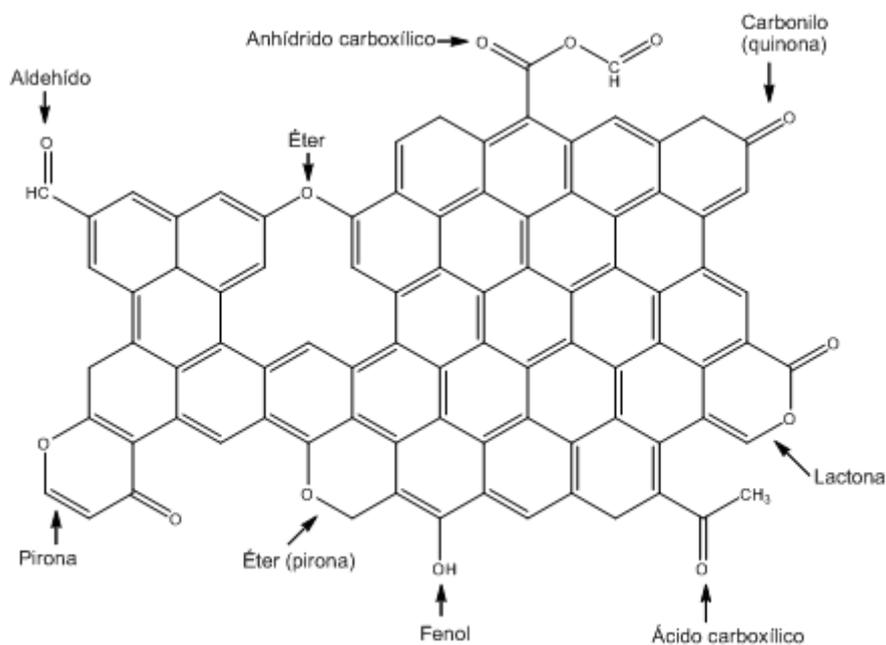


Figura 7. Grupos funcionales oxigenados formados en la superficie de nanotubos de carbono de paredes múltiples [14].

De manera similar se puede usar un desarrollo para la identificación de grupos funcionales azufrados [15] y nitrogenados presentes en la superficie. Este desarrollo será presentado en la sección de resultados y discusión.

3.2.4. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier es una herramienta útil para el estudio de grupos funcionales presentes en materiales de carbón. La radiación infrarroja se encuentra ubicada en la región del espectro electromagnético, entre la luz visible ($\lambda=400-800$ nm) y las microondas ($\lambda>1$ mm). Para el análisis mediante esta técnica es de interés la zona vibracional de la región de infrarrojo ($\lambda=2,5-25$ μm), por practicidad se suele referir a la radiación en esta zona en términos de número de onda ($\tilde{\nu}$) expresada en unidades de cm^{-1} , y se calcula fácilmente mediante el recíproco de la longitud de onda (λ) expresada en cm; entonces la zona vibracional del infrarrojo va desde 4000 hasta 400 cm^{-1} . El proceso de absorción de energía infrarroja por parte de las moléculas ocurre cuando las frecuencias de la radiación coinciden con las frecuencias de vibración de los enlaces en dichas moléculas, esto causa que se incremente la amplitud de los movimientos vibracionales de los enlaces, pero sólo los enlaces que tienen momento dipolar cambiante en función del tiempo son capaces de absorber radiación en el infrarrojo. Como cada tipo de enlace en las moléculas tiene frecuencia natural de vibración diferente, cada uno absorberá radiación característica obteniéndose así un patrón de absorción definido para cada molécula, el cual es el espectro infrarrojo. Una utilidad importante de la técnica es la posibilidad de obtener información valiosa sobre la estructura de la molécula, específicamente de los enlaces que contiene, mediante la identificación de las vibraciones moleculares de estiramiento con números de onda entre $4000-1200$ cm^{-1} y flexión con números de onda entre $1200-500$ cm^{-1} , en esta zona del espectro infrarrojo se encuentran picos de absorción característicos en posiciones definidas para cada grupo funcional analizado [16].

Sin embargo, la técnica presenta limitaciones debido a la dificultad de asignar de forma inequívoca cada una de las señales obtenidas en el espectro para especies de carbón o coque, esto hace que la técnica no sea del todo concluyente. Además los espectros obtenidos por el método de transmisión (usando pastillas de KBr) presentan una alta señal de ruido que debe ser sustraída del espectro original [16]. La Tabla 5 muestra las posibles frecuencias FTIR a las cuales se pueden atribuir la presencia de grupos funcionales sobre la superficie de materiales de carbono y coque de petróleo.

Tabla 5. Asignación de picos en el espectro infrarrojo a grupos funcionales de superficies de carbono [13]

Grupo funcional o especie	Frecuencia, cm^{-1}
Ácido carboxílico	
C=O	1710, 1717, 1720, 1600-1800, 1720-1750*, 1712
O-H	3530, 3500
C-H	2600-3000, 2924
Fenol	
Ar-OH	1000-1220, 1100-1300*, 1200-1300
O-H	2500-3620, 3605, 3393, 3400*
Lactona (C=O)	1710, 1750, 1720, 1760
Cetona (C=O)	1570, 1560, 1700, 1707, 1705
Etér (C-O)	1000-1300, 1000-1400, 1100-1400
O-H	3200-3600, 3100-3600
C=N	1570, 1600
C-N	1190, 1250
N-H	1480, 1560
-NO ₂	1330-1530, 1574
-SO ₃ H [17]	1050, 1170, 1350
Aromático	
C=C	1600*
C-H	3045*(estiramiento), 700-900*(flexión)
Alifático	
C-H	2980-2750*(estiramiento)
-CH ₂ -, -CH ₃	1440*, 1375

*Grupos identificados para coque de petróleo [18]

Además se pueden obtener bandas de absorción debido a grupos azufrados y nitrogenados [13,17]; sin embargo, muchos de ellos presentan bandas que se

pueden solapar con las obtenidas para la funcionalización de carbono. Por ello se debe analizar este tipo de espectros en conjunción con otras técnicas que permitan determinar exactamente la presencia de otras especies, como XPS y TGA-MS.

3.2.5. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido (MEB) o SEM (del inglés, *Scanning Electron Microscopy*) permite tomar micrografías de objetos cientos de veces magnificadas de lo que lo haría un microscopio de luz, esto debido a su gran profundidad de campo. Este microscopio opera haciendo incidir un haz de electrones de energía de 20 KeV sobre un objeto y realizando una exploración, barriendo por toda la superficie el haz primario de alta energía que dispersa electrones secundarios de baja energía fuera del objeto debido a las colisiones producidas. Estos electrones secundarios producidos dependen de la composición de la muestra y la topografía superficial, son detectados mediante un fotomultiplicador y tratados electrónicamente para crear la imagen amplificada del objeto mediante la sincronización con el haz de electrones original. Este microscopio tiene una resolución aproximada de 10 nm y una amplificación que varía desde 10 hasta 100.000 [19]. Además de electrones secundarios se producen electrones Auger retro dispersados y rayos X característicos, generados cuando las partículas de alta energía impactan los átomos de la muestra; estos últimos dan información sobre la composición química de la misma, en este caso la resolución no es mejor que 1 μm . Los rayos X son detectados por un espectrómetro de dispersión de energía (EDS o EDX del inglés, *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*). EDS es la técnica comúnmente acoplada a un microscopio de barrido electrónico y provee información cualitativa rápida sobre la muestra [20].

3.2.6. Difracción de Rayos X (DRX)

Los rayos X consisten en radiación electromagnética de elevada energía y longitud de onda corta; del orden de los espacios interatómicos en los sólidos. La interacción

de la radiación X con los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión; cuando esta dispersión proviene del entorno ordenado de un cristal se crean interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, debido a que la distancia entre los centros de dispersión es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de radiación se obtiene como resultado la difracción.

Para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz incidente sobre la superficie del sólido (que forma un ángulo θ con la misma), se debe cumplir la Ley de Bragg (3)

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (3)$$

Donde d es la distancia interplanar y $n > 0$. Hay que señalar que los rayos X son reflejados sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición (4)

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (4)$$

Para todos los demás ángulos tienen lugar interferencia destructivas [21].

3.2.7. Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Al irradiar con un haz de rayos X una muestra de composición desconocida, los electrones de la muestra se excitan como consecuencia de la absorción del haz primario y emiten sus propios rayos X fluorescentes característicos. Al definir la longitud de onda e intensidad de dicha radiación X se puede identificar y cuantificar dicho elemento.

La intensidad de los rayos X resultantes es un factor importante, ya que es casi 1000 veces más baja que la de un haz de rayos X obtenido por excitación directa de los

electrones. Entre las ventajas de la técnica se puede destacar que su campo de aplicación es para cualquier elemento con número atómico mayor que 8 (oxígeno); una cualidad particular de la técnica es que se trata de un método no destructivo de la muestra, característica que no presentan otras técnicas de análisis elemental. Las interferencias espectrales no son relativamente frecuentes, aunque se debe considerar los posibles efectos de la matriz. Es una técnica aplicable en un amplio rango de concentraciones; desde 0,01 hasta 100 %, en los casos más favorables.

El análisis de fluorescencia de rayos X es lo bastante preciso como para competir, con métodos químicos por vía húmeda de análisis de los constituyentes principales, en términos de exactitud. Por otro lado, su sensibilidad es limitada ya que es difícil detectar un elemento que esté presente en menos de 0,01 %. Entre sus desventajas y limitaciones, se cita la necesidad de disponer de patrones generalmente caros; además existe una problemática en el caso de elementos ligeros debido a su baja sensibilidad por fenómenos de absorción [21].

3.2.8. Análisis elemental orgánico

El análisis elemental orgánico permite determinar carbono (C), hidrógeno (H), azufre (S), y otros como nitrógeno (N) y oxígeno (O) dependiendo de la metodología empleada. Esta determinación es posible mediante la combustión de la muestra (o pirólisis en atmósfera inerte, en el caso del oxígeno) dentro de un horno a 1000 °C. Los gases generados son transportados con helio a través de trampas que separan las especies obtenidas, que son posteriormente analizadas a través de celdas de detección infrarroja u otros detectores apropiados. La cuantificación elemental se hace mediante la conversión de la señal obtenida para el compuesto analizado a la cantidad total en la muestra.

La Tabla 6 muestra un resumen de las características principales de cada técnica y su utilidad en el estudio de materiales de carbono en general, y extrapolable a coque de petróleo.

Tabla 6. Resumen de las características principales de cada técnica y su aplicación al estudio de materiales de carbono

Técnica	Características principales
XPS	Análisis cualitativo y semicuantitativo de las especies contenidas en la superficie del material carbonoso
Adsorción de CO ₂	Determinación del área superficial y tamaño de poros en la muestra
TGA-MS	Análisis cualitativo y semicuantitativo de los grupos funcionales de la superficie del sólido, mediante deconvolución del patrón obtenido
FTIR	Análisis cualitativo de los grupos funcionales presentes en los materiales carbonosos y seguimiento de la progresión de la reacción de oxidación
MEB-EDS	Determinación de la topografía o morfología de los materiales carbonosos y análisis cualitativo de su composición
DRX	Determinación de la estructura de materiales carbonosos
FRX	Cuantificación de azufre y metales presentes en los materiales analizados
Análisis elemental	Determinación de carbono, hidrógeno y azufre en materiales orgánicos

3.3. Oxidantes en fase líquida para suspensiones de carbono

Las oxidaciones en fase líquida se utilizan en los casos de sustancias complejas de elevado peso molecular, estables térmicamente y cuando el agente oxidante no es altamente volátil. Las temperaturas son bajas o moderadas, y la intensidad de oxidación se puede regular por limitación del período de operación, control de la temperatura y variando la cantidad de agente oxidante [22]. Los oxidantes comúnmente más usados son:

- Sales de permanganato, dicromato, cerio, hierro, cobre y manganeso
- Peróxidos
- Ácido hipocloroso y sus sales, cloritos, cloratos y dióxido de cloro
- Ácido clorhídrico, ácido nítrico, tetróxido de nitrógeno y nitrobenzeno
- Ácido sulfúrico fumante

Para la predicción de la espontaneidad de la reacción RedOx es importante la escala de potenciales de reducción, cuanto mayor es el potencial estándar de un par RedOx, mayor es la fuerza oxidante. En la Tabla 7 se muestran valores de potenciales de reducción estándar de oxidantes comúnmente usados; por ejemplo, el ión F^- es un agente oxidante más fuerte que el ión Ce^{3+} ya que la oxidación de F^- a F_2 involucra un potencial mayor que el correspondiente a la de Ce^{3+} a Ce^{4+} . En otras palabras, el ión F^- si produce la oxidación del Ce^{3+} ; no ocurre lo mismo en el caso inverso ya que el par Ce^{3+}/Ce^{4+} tiene menor potencial de reducción estándar.

Tabla 7. Oxidantes comúnmente utilizados con su respectivo potencial de reducción [22]

Oxidante	Potencial (E°), V (vs. SHE ^a)
F ⁻ /F ₂ (floruro)	3,030
H ₂ O/OH [•] (radical hidroxilo)	2,800
O ₂ /O ₃ (Ozono)	2,075
H ₂ O/H ₂ O ₂ (peróxido de hidrógeno)	1,763
Ce ³⁺ /Ce ⁴⁺ (ion cerio IV)	1,720
Cl ⁻ /ClO ₂ ⁻ (clorito)	1,630
Mn ²⁺ /MnO ₄ ²⁻ (ion permanganato en solución ácida)	1,512
H ₂ O/O ₂ (oxígeno)	1,230

^aElectrodo estándar de hidrógeno (SHE, del inglés *Standard Hydrogen Electrode*).

3.3.1. Peróxido de hidrógeno y reactivo Fenton

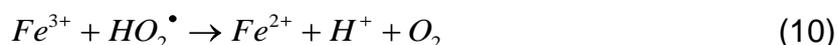
El peróxido de hidrógeno es un líquido incoloro completamente miscible en agua, y se descompone según la siguiente reacción [22]:



Es de extrema importancia la precaución en el manejo de esta sustancia porque la generación de gas y calor (-98,3 KJ mol⁻¹) puede causar problemas a la salud. La descomposición depende de temperatura, pH y la presencia de impurezas. Es un poderoso oxidante, demostrado por su valor de E°=1,76 V (ver Tabla 7) pero reacciona lentamente con algunos sustratos de interés como hidrocarburos, alcoholes y éteres. En estos casos se debe “activar” la función peróxido, este término se refiere a aumentar la reactividad hacia un sustrato mediante la formación de un intermediario cuya constante de velocidad sea mayor que con el peróxido de hidrógeno.

Basándose en esto se plantea la reacción Fenton; lleva el nombre de su inventor H.J.H Fenton quien en 1894 realizó la oxidación de ácidos policarboxílicos con H₂O₂

y encontró un aumento en la velocidad y eficacia de la reacción usando el ión Fe^{2+} . Demostrándose luego que el mecanismo que rige la reacción involucrada es el siguiente [22]:



La reacción (6) muestra la generación de OH^\bullet mediante la reacción de Fe^{2+} y H_2O_2 , esta es una reacción de primer orden en cada uno de los reactivos, el radical OH^\bullet es muy reactivo y puede reaccionar con el Fe^{2+} según la reacción (7) o con el H_2O_2 según la reacción (8), estas ultimas reacciones de competencia disminuyen la cantidad acumulada del radical OH^\bullet . Además, la reacción (8) forma el radical HO_2^\bullet que oxida la especie Fe^{2+} y reduce el ión Fe^{3+} según las reacciones (9) y (10), respectivamente; la ultima con formación de H^+ y O_2 . Por estas razones las condiciones a las que se lleva a cabo el proceso de oxidación son determinantes en la velocidad y eficacia, las variables fundamentales que influyen son [22]:

- **pH:** La reacción necesita un estricto control del pH, la velocidad máxima tiende a alcanzarse en pH cercanos a 3,0. A valores mayores la velocidad de reacción disminuye debido a la pérdida de iones Fe^{2+} en el medio debido a la formación de $Fe(OH)_3$. Valores menores a 2,0 conllevan a la formación de la especie $Fe(OOH)^{2+}$ que reacciona muy lentamente con el H_2O_2 .
- **Relación Fe^{2+}/H_2O_2 :** La concentración de H_2O_2 afecta fundamentalmente la eficacia de la reacción, mientras el hierro afecta la cinética. En general, altas concentraciones de ambos aumentan la eficacia y velocidad de la reacción;

sin embargo, un exceso de hierro y peróxido da lugar a una disminución de la eficacia de la reacción.

- **Temperatura:** El aumento de la temperatura incrementa la velocidad de reacción, a presión atmosférica el rango de operación es de 40-50 °C. Por encima de este valor se produce la descomposición acelerada del H_2O_2 .

La antracita es el carbón de más alto rango o difícil oxidación y por ende este material tiene una fuerte resistencia a la oxidación química, basado principalmente en su estructura aromática. Oxidantes fuertes, como es el caso del radical HO^\bullet producido en la reacción Fenton, puede lograr la oxidación de la antracita según lo reportado por Heard y colaboradores, esto resultó por las trazas de pirita (mineral compuesto de hierro) contenidas en la antracita, debido a la oxidación con H_2O_2 a un pH ácido pero mayor a 1,5. Los grupos presentes en la superficie, luego del tratamiento oxidativo, fueron OH y C=O principalmente. Adicionalmente, se realizó la oxidación de la antracita pero previamente se llevó a cabo una desmetalización en medio ácido y luego la oxidación con H_2O_2 . Los resultados obtenidos fueron diferentes en cuanto a productos de reacción, confirmando que el hierro contenido en la pirita contribuía en el mecanismo vía Fenton [23].

3.3.2. Ácido nítrico

La oxidación de carbón se ha llevado a cabo como una herramienta que permite determinar su estructura, principalmente mediante el análisis de los productos formados. Park y colaboradores han planteado que en las reacciones de oxidación de carbón se obtienen grupos carboxílicos y fenólicos en los productos, generalmente no solubles en medio ácido [24].

Langley y colaboradores han reportado el uso de soluciones de HNO_3 69 % en la oxidación de carbón natural [25]. Mediante caracterización del material, usando XPS, se detectó que la concentración general de los óxidos en la superficie aumentó, comparado con el carbón base. Usando técnicas adecuadas lograron la

cuantificación de grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo sobre la superficie, observando que hubo un ligero aumento en la concentración de grupos carboxilo (aproximadamente 1 %) y la disminución de las otras especies. Además se detectó la presencia de otros compuestos mediante el análisis; en este caso especies con nitrógeno debido al aumento de 3,2 % de este elemento en la superficie del sólido; basados en los resultados se asume que están presentes en forma de nitratos.

Dongil y colaboradores reportaron un aumento de grupos carboxilo desde 1,2 hasta 3,7 $\mu\text{mol m}^{-2}$ y para los grupos fenol-carbonilo de 2,8 hasta 9,2 $\mu\text{mol m}^{-2}$, luego de un tratamiento oxidativo con ácido nítrico concentrado de muestras de grafito de alta área superficial ($S_{\text{BET}} = 310 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) [26]. Estos grupos fueron detectados mediante un análisis termogravimétrico, además realizaron el mismo tratamiento oxidativo para muestras de nanofibras de carbono, obteniendo que el método fuera menos efectivo en este caso. Con esto se corrobora que la densidad y tipo de funciones superficiales dependen de la naturaleza del material de carbón de partida.

Wepasnick y colaboradores realizaron trabajos similares con HNO_3 sobre nanotubos de carbono, pero se observó el cambio en la superficie en función de la variación en la concentración de agente oxidante [27]. Su conclusión es que a medida que aumenta la concentración de HNO_3 aumenta la presencia de grupos carboxílicos, cuantificados mediante derivatización en conjunción con XPS. Este método (derivatización) es usado para contrarrestar los problemas presentados en la cuantificación de especies oxigenadas de carbono por XPS y consiste en la transformación química de los grupos funcionales de la superficie con reactivos que contienen átomos de flúor, esto permite “valorar” cada grupo funcional derivatizado analizando la señal F (1s) del espectro obtenido. El análisis mediante XPS de la superficie también mostró que la banda O (1s) de los nanotubos de carbono, debida a la deslocalización $\pi\text{-}\pi^*$, se atenuó a medida que aumentaba la concentración de agente oxidante; esto debido a la interrupción del sistema de electrones π , indicando cambios en la estructura electrónica de la muestra original.

3.3.3. Permanganato de potasio

En el trabajo de Wepasnick y colaboradores se usó permanganato de potasio como sustancia oxidante para nanotubos de carbono de paredes múltiples, bajo condiciones de pH ácido [27]. Se obtuvo un aumento en la extensión de oxígeno de la superficie desde 0,9 a 9,0 %, además observaron que en general la concentración de grupos carboxílicos fue mayor para los oxidantes más agresivos (en el trabajo se evaluaron HNO_3 , KMnO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ y H_2O_2 , el permanganato de potasio fue el más efectivo); obteniendo además una menor proporción de otros grupos como hidroxilo, carbonilo, ésteres, éteres y lactonas para KMnO_4 . También se realizó un estudio comparativo con los mismos agentes oxidantes sobre los nanotubos de carbono y carbón. Según los resultados obtenidos, la concentración de oxígeno en la superficie y la distribución de grupos funcionales no sólo depende del oxidante, sino también de la estructura del material carbonoso de partida.

Los resultados obtenidos por Hernadi y colaboradores sugieren que las oxidaciones de nanotubos de carbono, usando KMnO_4 en medio ácido, son fácilmente controlables y se obtiene producto libre de carbón amorfo, aunque es necesario filtrar y realizar el tratamiento sucesivo con HCl concentrado para remover el MnO_2 formado [28].

3.3.4. Ácido sulfúrico

Gomes y colaboradores realizaron un tratamiento con H_2SO_4 de carbón activado [29]. Según sus resultados las propiedades texturales del material analizado no fueron afectadas, ya que no se observó cambio en el área superficial total de la superficie y el volumen de los poros. El carbón activado de partida tenía una concentración de sitios básicos de $540 \mu\text{mol g}^{-1}$ y $270 \mu\text{mol g}^{-1}$ de sitios ácidos. Después de la reacción con H_2SO_4 se observó un aumento significativo en la concentración de los sitios ácidos del carbón, hasta $800 \mu\text{mol g}^{-1}$; 2,7 veces mayor que la concentración de sitios básicos ($300 \mu\text{mol g}^{-1}$). Estos valores fueron

determinados mediante medidas PZC (del inglés, *Point of Zero Charge*) y titulaciones ácido-base. Un análisis por TPD permitió la identificación y cuantificación de los grupos funcionales presentes en el sólido, además de grupos C-OH, Ar-OH, COOH, entre otros que contienen oxígeno; también se identificó la presencia de grupos C-SH y C-SO₃H. Otros con contenido de azufre como sulfóxidos, sulfonas y sulfuros no se observaron ya que no hubo desprendimiento de SO₂ en el análisis TPD.

3.3.5. Mezcla ácido sulfúrico/ácido nítrico

Satishkumar y colaboradores realizaron un estudio interesante en la modificación superficial de nanotubos de carbono de paredes múltiples usando una mezcla de H₂SO₄/HNO₃ en proporción 3:2 bajo reflujo por 2 horas; obteniendo una solución incolora que después de filtrada reveló la presencia de un sólido blanco, diferente al material de partida de color negro [17]. Estudios de TEM (TEM del inglés, *Transmission Electron Microscopy*) ratifican que se trata de estructuras similares a nanotubos de carbono, algunos aislados pero la mayoría de forma agregada. Mediante titulación ácido-base se determinó un total de 10²¹ sitios ácidos g⁻¹ (1660 μmol g⁻¹) en el sólido blanco, lo que es un valor mucho mayor al obtenido en la oxidación empleando sólo HNO₃. También se determinó la proporción o razón carbón: oxígeno: azufre en la superficie, con una relación 2:5:1; apuntando a la presencia de grupos SO₃H, OH, C=C y C=O, determinados mediante análisis IR.

Toebe y colaboradores reportaron el uso de mezclas H₂SO₄/HNO₃ en la oxidación de nanofibras de carbono [30]. En estas soluciones el ión NO₂⁺ es capaz de atacar los compuestos aromáticos, el cual es probablemente el primer paso en la introducción de grupos con oxígeno sobre la superficie, por lo tanto la severidad de la oxidación depende tanto del tiempo de tratamiento y la concentración de NO₂⁺, que se incrementa en el orden: HNO₃< 1:1 HNO₃/H₂SO₄< 1:3 HNO₃/H₂SO₄.

En su investigación Wepasnick y colaboradores trabajaron con mezcla de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ en proporción 3:1, calentando a 70 °C sin agitación por 8 horas [27]. Según sus resultados con esta mezcla se obtuvo concentración de grupos COOH en la superficie de 3% aproximadamente, pero una proporción mayor de grupos residuales (lactona, éteres y esteres) de aproximadamente 1%, comparado con los agentes oxidantes más fuertes (KMnO_4).

El resumen de los antecedentes sobre trabajos relacionados a la oxidación de suspensiones con materiales carbonos (carbón activado, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono, entre otras) se encuentra en la Tabla 8.

Tabla 8. Resumen sobre reacciones de oxidación de materiales carbonosos usando diversos agentes oxidantes en fase líquida

Oxidante	Observaciones
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	Se reporta la oxidación de la antracita, en condiciones de pH entre 1,5–7,0. El análisis espectroscópico demostró la presencia de grupos OH y C=O, luego de la oxidación. Sin embargo, otros autores proponen que el pH óptimo de la reacción debe ser cercano a 3,0 y la temperatura entre 40-50 °C.
HNO_3	En general la oxidación de materiales carbonosos con HNO_3 produce un aumento de grupos COOH, C=O y OH en la superficie. A medida que aumenta la concentración del agente oxidante se obtiene mayor proporción de grupos COOH respecto a los demás, esto depende del material carbonoso.
KMnO_4	Se ha reportado la oxidación de nanotubos de carbono con KMnO_4 en medio ácido, obteniendo un aumento de 1 % de oxígeno en la superficie. La oxidación de nanofibras de carbono también se reporta pero con resultados distintos, demostrando que la oxidación depende del tipo de material carbonoso empleado. Además, en medio ácido es más fácil la separación del producto debido a la remoción del MnO_2 formado.
H_2SO_4	Después de tratamiento con H_2SO_4 las propiedades texturales del carbón activado permanecieron invariables, obteniendo un aumento de la funcionalidad ácida en la superficie con presencia de grupos C-SH y C-SO ₃ H, además de los usuales C-OH, Ar-OH y COOH.

Tabla 8. Resumen sobre reacciones de oxidación de materiales carbonosos usando diversos agentes oxidantes en fase líquida, continuación

H_2SO_4/HNO_3	Se obtuvo un aumento significativo de las funciones ácidas usando esta mezcla de ácidos, en comparación al resultado obtenido usando sólo HNO_3 ; además de la inserción de grupos SO_3H sobre la superficie. Se cree que el ión NO_2^+ es el responsable del primer paso de la reacción que tiene dependencia del tiempo de tratamiento y la relación de la mezcla de ácidos. Otros autores reportan el uso de mezcla H_2SO_4/HNO_3 como tratamiento oxidativo de nanotubos de carbono con la finalidad de aumentar la concentración de grupos acídicos sobre la superficie; se obtuvo un cambio en la coloración del material de carbono y un aumento de la funcionalidad ácida debido a la presencia entre otros de grupos SO_3H , OH y $COOH$.
-----------------	---

Las reacciones de oxidación de suspensiones de carbono empleando los agentes seleccionados se han realizado en nanofibras, nanotubos de carbono, carbón activado y carbón vegetal; no obstante, no se ha realizado un trabajo similar en coque de petróleo.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Descripción de muestras

Para el desarrollo del trabajo experimental se emplearon los siguientes materiales:

- Coque de petróleo retardado proveniente del Complejo de Mejoradores José Antonio Anzoátegui
- Esferas de carbono sintetizadas a partir de solución de sacarosa, empleadas como material de carbono de referencia
- Flexicoque proveniente del Complejo Refinador Paraguaná

4.2. Preparación y pretratamiento de muestras

4.2.1. Preparación de esferas de carbono

Las esferas de carbono fueron preparadas siguiendo un procedimiento similar al descrito por Wang [31], el cual consiste en un tratamiento hidrotérmico en reactor autoclave (PARR) a partir de solución de sacarosa (pureza 99,9%), con una posterior calcinación en atmósfera inerte (N_2 99,9%) del material obtenido. Las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo la preparación fueron:

- Tratamiento hidrotérmico:
 - Temperatura: 180 °C
 - Concentración de la solución: 0,75 mol L⁻¹
 - Volumen de solución: 1 L
 - Tiempo de reacción: 24 horas
- Calcinación:
 - Rampas de calentamiento: 3 °C min⁻¹ de 25 a 500 °C; 5 °C min⁻¹ de 500 a 1000 °C
 - Flujo de gas inerte: 100 mL min⁻¹

Posteriormente, al material obtenido secado y lavado se realizó la calcinación hasta 1000 °C (mufla Thermolyne, 46100) en atmósfera inerte, empleando rampas de calentamiento lentas ($3\text{-}5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$), con el propósito de obtener las esferas de carbono sin funcionalización oxigenada. Luego al material obtenido se molió levemente en un mortero de ágata, para obtener partículas finas optimas para la preparación de la suspensión.

4.2.2. Preparación de flexicoque desmetalizado

La desmetalización del flexicoque de alto contenido de vanadio se realizó mediante lixiviación en medio básico para extracción de vanadio (V) seguida de lixiviación en medio ácido para la extracción de níquel (Ni), luego de cada lixiviación se realizó el secado del flexicoque en una estufa a 200 °C por 6 horas [32].

4.2.3. Pretratamiento de coque de petróleo y flexicoque desmetalizado

Las muestras de coque de petróleo y flexicoque desmetalizado fueron pretratadas según un procedimiento de molienda (Molino, marca Retsch, modelo PM100) y tamizado (Tamices 180, 220 y 300 μm . Fisher Scientific. Tamizadora analítica marca Retsch) con el propósito de obtener partículas de un tamaño adecuado para lograr formar suspensiones en medio acuoso. En primer lugar se llevó a cabo la molienda, empleando para ello un molino de bolas como el mostrado en la Figura 8; las condiciones de operación fueron 350 rpm por un tiempo de 10 minutos.

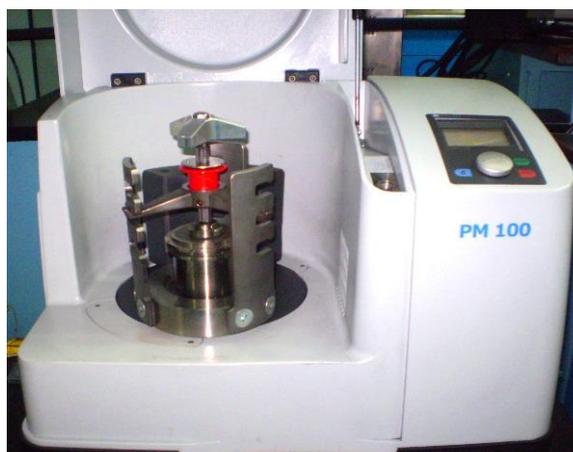


Figura 8. Molino, marca Retsch, modelo PM100

Luego se tamizó todo el material obtenido para obtener un tamaño de partícula de diámetro menor a $180\ \mu\text{m}$. Este tamaño es lo suficientemente fino para la formación de suspensiones de los materiales carbonosos en medio acuoso, determinado con una prueba preliminar donde se colocó, en agitación a 400 rpm, la cantidad de 15 g de material inicial en 50 mL de agua, observando la formación de una suspensión homogénea. En la Figura 9 se muestran los equipos empleados para el tamizado de las partículas.

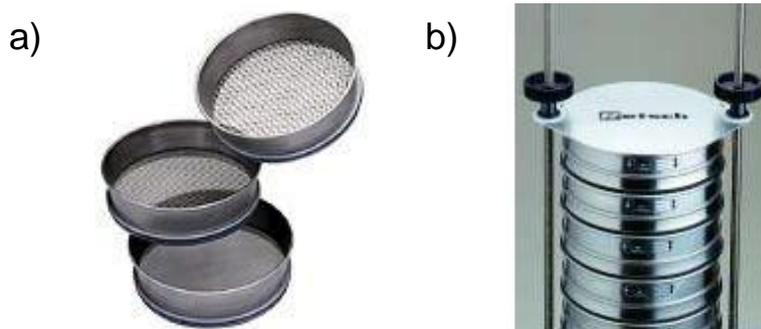


Figura 9. a) Tamices empleados para la separación de partículas de tamaño de malla 180, 220 y $300\ \mu\text{m}$ y b) Tamizadora analítica marca Retsch

4.3. Tratamiento oxidativo de suspensiones de carbono

El tratamiento llevado a cabo para la oxidación de los materiales de carbono consistió en reflujo de 15 g de material inicial (coque de petróleo, flexicoque desmetalizado o esferas de carbono) con 50 mL de agente oxidante: *i*) HNO_3 (Riedel-de Haën, 70 %), *ii*) H_2SO_4 (Aldrich, 95-98 %), *iii*) Solución 3 % p/v KMnO_4 (Fischer Scientific Company, 99,9 %), *iv*) $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ 3:1, *v*) Solución $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}^{2+}$ 1:1, preparada a partir de H_2O_2 (Riedel-de Haën, 30 %) y $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Fischer Scientific Company, 99,8 %); con temperaturas de reacción de 25, 50, 70 y 90 °C y tiempos de 2, 4, 6, y 8 horas. En los casos *i*) y *ii*), se agregó el agente oxidante directamente sobre el material carbonoso, ya que con simple adición se formó la suspensión requerida. El material de carbono inicial se encontraba contenido en balones de reacción de 250 mL, luego se colocó a la temperatura deseada mediante mantas térmicas y para la homogenización de la suspensión se empleó agitación magnética.

Para el caso *iii*) se prepararon 50 mL de solución de KMnO_4 3 % p/v justo antes de iniciar la reacción, luego se sometió a agitación el material carbonoso en un vaso de precipitado y se agregó lentamente la solución de KMnO_4 , inmediatamente se ajustó el pH a 3 empleando H_2SO_4 ; posteriormente la mezcla se trasvasó al sistema de reacción. Este procedimiento se realizó para lograr la formación de la suspensión, ya que al agregar directamente la solución del oxidante al material carbonoso no se logró una mezcla homogénea.

En el caso *iv*), el sistema de reacción se modificó, debido al alto desprendimiento de gases y calor al emplear la mezcla de ácidos. Para ello se preparó 50 mL de mezcla de ácidos H_2SO_4 95-98 % y HNO_3 70 % en relación 3:1, esta se colocó en un embudo de adición de 100 mL y se reservó. Aparte se colocó 15 g de material de carbono en un vaso de precipitado ubicado dentro de un vaso Dewar con una mezcla hielo-sal, para alcanzar una temperatura en el sistema de 0 °C. Luego se procedió a la adición del oxidante al material carbonoso gota a gota por un tiempo

aproximado de 30 minutos, la agitación del sistema se realizó empleando rotor mecánico. Luego de la adición se procedió al inicio de la reacción bajo dos condiciones de temperatura: 0 °C, con el sistema colocado en las mismas condiciones iniciales de preparación y otra donde se dejó el sistema evolucionar a temperatura ambiente (25 °C) inmediatamente después de realizar la adición del oxidante. Los tiempos de reacción se mantuvieron en 2, 4, 6, y 8 horas, contados a partir de la finalización de adición del oxidante.

Para el caso *v*) se siguió el procedimiento indicado: primero se preparó el reactivo Fenton: 7,5 g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en 50 mL de agua desionizada, luego esta solución se calentó a 45°C y se agregó 2,75 mL de H_2O_2 30%, a esta solución se ajustó el pH a 3 empleando H_2SO_4 . Luego de haber preparado el agente oxidante según las relaciones estequiométricas (ecuación 6) se procedió a la preparación de la suspensión de igual manera que en el caso *iii*); luego esta suspensión se colocó a reflujo por 2, 4, 6, y 8 horas a temperatura de 45 °C.

En todos los casos, a la salida del condensador empleado en el sistema de reflujo presentado en la Figura 10, se colocó una trampa de gases; que consistió en un burbujeador sumergido en una solución de NaOH.

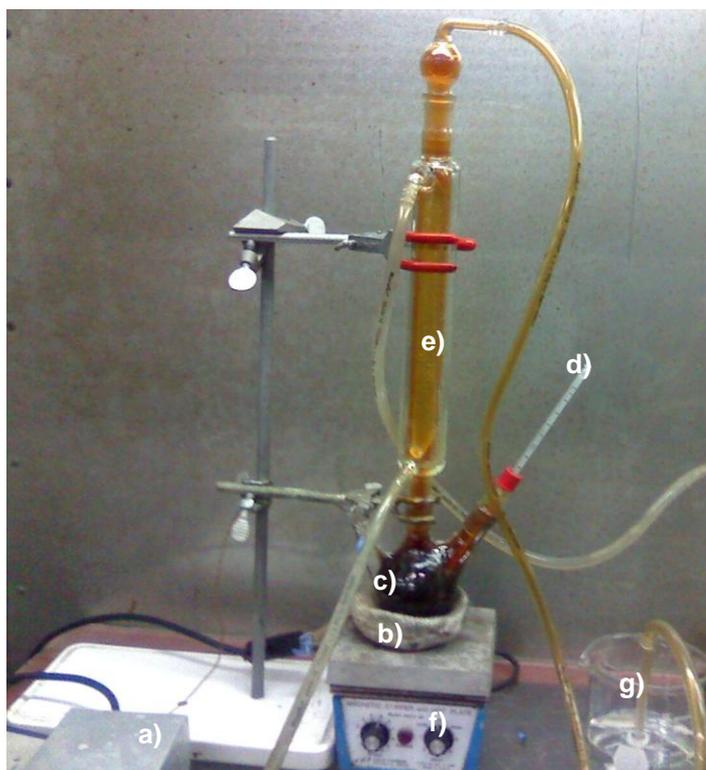


Figura 10. Arreglo experimental para reacciones en reflujo: a) Controlador de temperatura, b) Manta térmica, c) Balón de reacción, d) Termómetro, e) Condensador, f) Plancha de agitación magnética y g) Trampa de gases

Es importante destacar que en los casos de los oxidantes *iii*) y *v*), principalmente de base acuosa, se realizó la suspensión con el procedimiento de mezclado descrito anteriormente debido a la alta hidrofobicidad de las muestras carbonosas.

Al culminar el tiempo de reacción el material carbonoso modificado se filtró al vacío y se lavó con abundante agua desionizada, hasta obtener pH 7 en las aguas de lavado; posteriormente este material se secó en estufa (Yamato, DKN900) por 3 horas a 120 °C y se almacenó en envases cerrados.

4.4. Caracterización de los materiales

Análisis elemental. La determinación de C y S se efectuó en un analizador elemental CS-ELTRA, para este ensayo se empleó cerca de 0,5 g de muestra a la cual se le añadió tungsteno, luego se calentó en presencia de oxígeno donde se produjo la combustión de la muestra. Los gases CO₂ y SO_x obtenidos fueron analizados mediante detección infrarroja, los cuales se relacionaron con el contenido de C y S respectivamente. El análisis de H se realizó empleando un analizador elemental Leco TruSpec; en este caso, 2 mg la muestra se sometieron a combustión y luego se analizaron los gases obtenidos mediante celdas infrarrojas, obteniendo así una señal proporcional a cada uno de los componentes. Los ensayos fueron realizados bajo la Norma ASTM D 5291 (Determinación de Carbono, Hidrógeno y Nitrógeno en Productos del Petróleo y Lubricantes).

FRX. Los análisis mediante esta técnica se realizaron con un equipo de dispersión de longitud de onda (WDFRX) marca PANalytical modelo Axios Petro, con tubo emisor de rayos X de Rh y potencia de trabajo de 4 KW. La muestra se analizó por previa preparación de pastillas de material carbonoso y grafito en proporciones definidas.

DRX. Los análisis de difracción de rayos X se realizaron empleando un difractómetro marca PANalytical modelo X'Pert PRO, como fuente de rayos X se empleó un ánodo de Cu. La geometría empleada en el análisis fue θ - θ .

XPS. Los estudios de XPS se realizaron en un instrumento SPECS dotado con un analizador Phoibos 150 y un sistema de vacío Leybold. Los análisis fueron llevados a cabo empleando radiación de un ánodo de Aluminio (1486,6 eV) a una potencia de 240 watts. La línea de C (1s) (284,6eV) fue utilizada como referencia para calibrar las energías de ligadura (BE) de los diferentes elementos al corregir el efecto carga. La concentración atómica superficial en cada una de las muestras analizadas se calculó con una serie de factores de sensibilidad [33], suponiendo una distribución

homogénea de los elementos. Se utilizó el software CASAXPS para la manipulación de los datos.

Espectroscopía FTIR. Los espectros FTIR fueron obtenidos con un equipo marca Thermo Nicolet modelo 6700 en un intervalo de 4000-400 cm^{-1} con 32 barridos y resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras fueron analizadas realizando pastillas de KBr en proporción muestra:KBr definida.

Análisis termogravimétrico. Las determinaciones termogravimétricas se llevaron a cabo empleando una termobalanza marca Netzsch modelo STA 409PC/4/H/CO Luxx. Se emplearon 30 mg de cada material carbonoso y se aumentó la temperatura hasta 1000 °C, empleando rampa de calentamiento de 20 °C min^{-1} con flujo de Ar de 50 mL min^{-1} . Además se realizó el análisis en tiempo real de los productos gaseosos emitidos empleando un cuadrupolo de masas. Como se comentó en la sección 3.2.3, a los patrones de evolución de gases obtenidos se debe realizar un proceso de deconvolución para determinar la contribución de cada tipo de funcionalización oxigenada al patrón obtenido. Para llevar a cabo este procedimiento se empleó el software de análisis de datos OriginPro versión 8.5.1. En primer lugar se fijaron las temperaturas, según los máximos observados en el patrón de evolución de los gases, en base a estos valores de temperatura se realiza el ajuste para CO, CO₂; también es posible hacer este ajuste a los patrones de NO, NO₂, SO y SO₂. Adicionalmente se controló el parámetro de ancho de pico a mitad de altura antes de realizar el ajuste, luego se realizó la deconvolución mediante la función “fit *multiple peaks*” (ajuste de múltiples picos lorentzianos), de la cual se obtuvo la temperatura de cada pico y el área asociada al mismo.

Titulaciones Boehm. Las titulaciones Boehm se llevaron a cabo para determinar la funcionalidad ácida de los materiales carbonosos modificados. El procedimiento empleado fue similar al establecido por Goertzen y colaboradores para el carbón activado [34], el cual consistió en preparar soluciones de NaOH (Riedel-de Haën, 99 %) 0,05 mol L⁻¹ y de HCl (Fischer Scientific Company, 37 %) 0,05 mol L⁻¹; luego se

estandarizó el NaOH empleando ftalato ácido de potasio ($C_8H_4O_4K$; Riedel-de Haën, 99,9 %) y posteriormente el HCl con la solución de NaOH ya estandarizada. Se colocó 1 g de material carbonoso con 50 mL de NaOH y se agitó durante 24 horas (Agitador mecánico, Eberbach Corp.). Luego se filtró la mezcla y se conservó el líquido, del cual se tomó una alícuota de 10 mL a la que se le agregó 20 mL de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Finalmente, se tituló la solución resultante empleando NaOH $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, hasta obtener pH 7,0 determinado con pHmetro Orion 4-star.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Preparación de materiales de carbono y caracterización inicial

Tal y como fue mencionado, las esferas de carbono fueron preparadas realizando una modificación a la metodología planteada por Wang [31]; la cual establecía como condiciones del tratamiento hidrotérmico: (i) Temperatura: 190°C; (ii) Concentración de solución de sacarosa: 1,5 mol L⁻¹; (iii) Volumen de solución: 1,8 L (90 % de la capacidad del reactor) y (iv) Tiempo de reacción: 2 horas. Sin embargo, bajo las condiciones anteriores (i-iv) no se pudo culminar la reacción debido al aumento excesivo en la temperatura y presión interna del reactor, al aproximarse a la temperatura de reacción. Otros autores destacan que esta reacción es altamente exotérmica a la temperatura de 190 °C [35], liberando cerca de dos tercios del calor de combustión de la sacarosa. Por esta razón se modificaron las condiciones; disminuyendo la temperatura, concentración y volumen de solución dentro del reactor, pero aumentando el tiempo de reacción (ver Sección 4.2.1.), y así garantizar la acumulación del producto. En la Figura 11 se observa una micrografía de las esferas de carbono obtenidas, además del respectivo análisis EDS. Se destaca de este último que las esferas contienen bajo contenido de oxígeno.

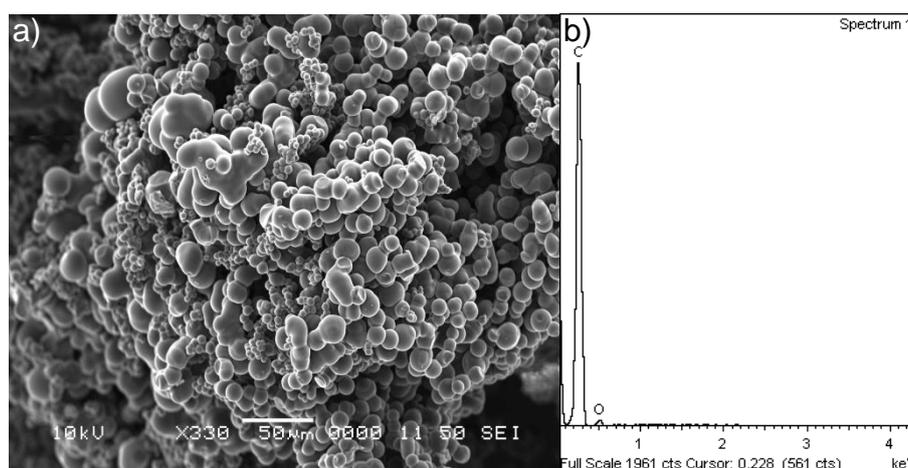


Figura 11. a) Micrografía de esferas de carbono y b) Análisis EDS de esferas de carbono

La baja relación oxígeno/carbono obtenida a partir de el análisis EDS de la Figura 11b en las esferas sintetizadas es una propiedad deseada en este material, ya que el mismo será empleado como referencia (por ser una matriz netamente de carbono) para evaluar la funcionalización oxigenada por acción de los agentes oxidantes, y realizar comparaciones frente al coque de petróleo y flexicoque desmetalizado. Adicionalmente, se observa en la Figura 11a la forma esférica del material; la geometría obtenida es altamente dependiente de las condiciones bajo las cuales se realiza el tratamiento hidrotérmico y debido a que este se modificó para obtener un alto rendimiento másico, no se obtuvo un tamaño único de partícula; sin embargo, la dispersión en tamaño no es tan grande y el material obtenido cumple con la composición atómica requerida para su uso como matriz carbonosa de referencia. Finalmente en la Figura 11a se observa que las esferas se encuentran agregadas formando algunos cúmulos, mientras que otras se presentan de forma aislada, esta heterogeneidad puede ser debido a la preparación de la muestra para el análisis MEB y no necesariamente características propias del material.

Por otra parte, se llevó a cabo la desmetalización del flexicoque, para la remoción de vanadio (V) y níquel (Ni); y de esta manera obtener el flexicoque desmetalizado empleado como otro material de carbono inicial para evaluar la fuerza oxidante de los reactivos evaluados ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, HNO_3 , KMnO_4 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$). En la Tabla 9 se muestran los valores del contenido metálico (V y Ni) del flexicoque desmetalizado determinados mediante FRX, se incluye el flexicoque original a manera comparativa.

Tabla 9. Contenido metálico (V y Ni) determinado mediante FRX de flexicoque original y desmetalizado

Muestra	Contenido, %p		Remoción, %	
	V	Ni	V	Ni
Original	4,300	0,302	-	-
Desmetalizado	0,661	0,162	85	46

En la Tabla 9 se evidencia el alto contenido metálico, especialmente el vanadio presente en el flexicoque original; este metal es el que se remueve de la matriz de carbono en mayor medida, con 85 % de remoción. En cambio para el níquel, que se encuentra inicialmente en concentración más baja que el vanadio, se logra 46 % de remoción. Probablemente bajo las condiciones de lixiviación empleadas (ver Sección 4.2.2.) esta remoción es la máxima que se puede lograr, ya que se espera que una parte de los metales remanentes se encuentre como especies estables dentro de la matriz carbonosa, necesitando para su completa remoción tratamientos más agresivos que afecten a los metales y matriz de carbono directamente; este efecto será evaluado al determinar los porcentajes de remoción de metales en los materiales de carbono modificados con los agentes oxidantes evaluados. En la Figura 12 se observan micrografías MEB del flexicoque desmetalizado obtenido, se destaca la estructura sin un patrón de formas definidas, al comparar con la Figura 11. Debido a estas diferencias estructurales es posible esperar comportamientos distintos de estos materiales frente a la oxidación.

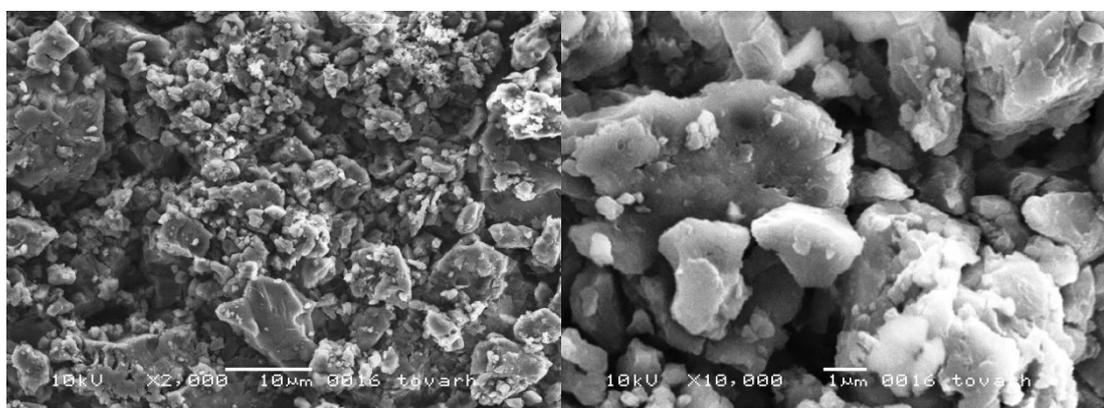


Figura 12. Micrografías MEB, a diferentes resoluciones, de flexicoque desmetalizado

Dado que en este punto la propiedad más importante del flexicoque desmetalizado es su contenido metálico, antes y después de la desmetalización (Tabla 9), en la Figura 12 no se incluye el análisis EDS de este material, ya que con este se obtendría la composición elemental cualitativa de C, N, S y O, además de otros

posibles constituyentes; lo que no representa información de relevancia para determinar dicha desmetalización.

Adicionalmente, en la Figura 13 se muestran micrografías del coque de petróleo. Al igual que para el flexicoque desmetalizado, en el coque de petróleo se destaca la estructura sin patrón de formas definidas.

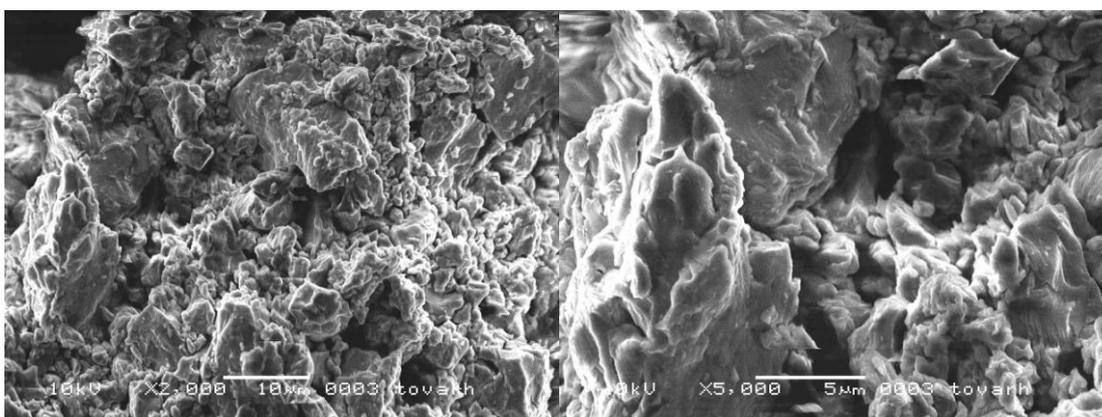


Figura 13. Micrografías MEB, a diferentes resoluciones, de coque de petróleo

En la Tabla 10 se presenta el contenido metálico del coque de petróleo determinado mediante FRX, se destaca el bajo contenido de metales V y Ni del coque de petróleo, en comparación con el flexicoque original (Tabla 9).

Tabla 10. Contenido metálico (V y Ni) determinado mediante FRX de coque de petróleo

Muestra	Contenido, %p	
	V	Ni
Coque de petróleo	0,208	0,051

Una razón del alto contenido metálico del flexicoque deriva en su proceso de producción (ver Sección 3.1.1.3.), en este proceso se gasifica el coque producido con vapor de agua y oxígeno para la generación de otros productos; durante la gasificación del carbón se van acumulando en el flexicoque los metales que

originalmente contenía la carga, en especial vanadio y níquel; aumentando así la concentración de los mismos. Este proceso es diferente al de la coquificación retardada (ver Sección 3.1.1.1.), en el cual no se gasifica el producto; por lo que no se consume el carbón resultante y la concentración de metales es menor (comparada con la del flexicoque).

Con esta primera caracterización de los materiales de carbono que serán sometidos a modificaciones con agentes oxidantes en fase líquida, se puede inferir que la estructura y composición de los materiales serán variables que intervendrán en los tratamientos oxidativos, sobre todo en el caso de las esferas de carbono; las cuales son muy diferentes respecto al coque de petróleo y flexicoque desmetalizado. Hasta este punto no se presentan características más detalladas de los materiales originales ya que serán discutidas en secciones posteriores.

5.2. Propiedades texturales y estructurales de los materiales

Como se comentó anteriormente, en la sección experimental, el análisis textural o determinación del área superficial de los materiales carbonosos se realizó mediante la adsorción de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$, con este análisis y el uso de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (ver Ecuación 2) se obtiene el área superficial microporosa. En la Tabla 11 se muestran intervalos de valores de área superficial obtenidos para distintas muestras de flexicoque desmetalizado, coque de petróleo y esferas de carbono; con fines comparativos se incluyen los valores para las muestras originales. Se evidencia en todas las muestras modificadas un leve aumento en el área superficial microporosa.

Tabla 11. Área superficial de muestras de materiales carbonosos producidos usando diferentes oxidantes, así como tiempos y temperaturas de reacción

Muestra*	Área superficial, m ² g ⁻¹	Razón de aumento de área
Flexicoque desmetalizado (F)	56	-
F-HNO ₃ -25 °C	59-71	1,06-1,27
F-HNO ₃ -90 °C	102-117	1,82-2,08
F-H ₂ SO ₄ -25 °C	52-67	0,85-1,18
F-H ₂ SO ₄ -90 °C	56-106	1,00-1,88
F-Mezcla-25 °C	79	1,40
F-KMnO ₄ -25 °C	66	1,18
F-KMnO ₄ -90 °C	66-67	1,17-1,20
F-Fenton-45 °C	71-77	1,26-1,37
Coque de petróleo (C)	91	-
C-HNO ₃ -25 °C	149-225	1,64-2,34
C-HNO ₃ -90 °C	124-158	1,37-1,73
C-H ₂ SO ₄ -25 °C	211-254	2,32-2,79
C-H ₂ SO ₄ -90 °C	325-365	3,57-4,01
C-Mezcla-25 °C	170-210	1,87-2,31
C-KMnO ₄ -25 °C	150-152	1,64-1,67
C-KMnO ₄ -90 °C	155	1,70
C-Fenton-45 °C	105-122	1,15-1,34
Esferas de carbono (E)	290	-
E**-HNO ₃ -90 °C	545	1,88
E**-H ₂ SO ₄ -90 °C	440	1,52
E**-Mezcla-25 °C	621	2,15
E**-KMnO ₄ -90 °C	623	2,15
E**-Fenton-45 °C	627	2,17

*Los tratamientos de las muestras se encuentran indicados como X-Oxidante-Temperatura, donde X=F, C ó E (Flexicoque desmetalizado, Coque de petróleo o Esferas de carbono). Los valores de área se encuentran en intervalos (#-#), correspondientes a los tratamientos a 2 h-8 h.

**Las esferas de carbono modificadas con todos los agentes oxidantes se prepararon con tiempos de reacción de 8 horas; por esto se coloca un único valor.

En la Tabla 11 se presentan valores de área en intervalos para la mayoría de los casos, excepto para los materiales originales y esferas tratadas donde se muestra un único valor. En los casos donde se han tratado las muestras con agentes oxidantes y se presentan un único valor, se debe a que la variación de área es despreciable en ese tratamiento (exceptuando las esferas como se explica en la nota al pie de la tabla).

Se debe destacar la diferencia entre el flexicoque desmetalizado original y el coque de petróleo original, ya que el área obtenida para este último es aproximadamente 1,63 veces el valor correspondiente para flexicoque desmetalizado; esto debido a que el flexicoque proviene de un proceso de gasificación con vapor de agua y oxígeno. En este proceso la microporosidad es eliminada debido al consumo de carbón y colapso de la estructura microporosa en la reacción con vapor de agua y oxígeno para la generación de gas de síntesis, comportamiento similares para otros tratamientos han sido reportados [36]. Adicionalmente, el flexicoque es tratado posteriormente mediante lixiviaciones ácida y básica para su desmetalización; lo que puede modificar también sus características en general, entre ellas su estructura microporosa. Los valores de área de estos materiales son bastante diferentes al obtenido para esferas de carbono de $290 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, el cual es 3,19 veces mayor que el valor de área del coque de petróleo original. Una manera de aumentar la porosidad de un sólido es mediante la eliminación de materiales volátiles durante el tratamiento térmico, ya que se producen cavidades debido al rearrreglo del sólido y a la salida del material removido [37]; es por esta razón que las esferas de carbono presentan mayor área de microporos que los demás materiales carbonosos.

Está definida la razón por la cual se muestran diferencias en los valores de área para las muestras originales; sin embargo, el aumento en el área superficial debido a los tratamientos químicos puede ser debido a la creación de microporosidad en las muestras por consumo de carbón promovido por la acción de los agentes oxidantes, los cuales en función de la agresividad del tratamiento crean microcavidades favorecidas en los casos donde se tenga mayor temperatura y tiempo de reacción. Otro aspecto que se debe considerar son las posibles nuevas interacciones químicas entre el adsorbato y la superficie debido a los grupos funcionales introducidos [38]; esta modificación puede ofrecer información equivocada sobre el área superficial, aunque es posible despreciar este efecto debido a las condiciones a las cuales se lleva a cabo el análisis (temperatura de $0 \text{ }^\circ\text{C}$). Es de hacer notar que sólo en casos aislados para el flexicoque desmetalizado, como el tratamiento con HNO_3 a $90 \text{ }^\circ\text{C}$, se logra aumentar el área superficial hasta 2,08 veces el valor

original. Con el resto de oxidantes empleados para la modificación superficial de este material, la razón de aumento se mantiene entre 1,00 y 1,88 veces el valor de área superficial original, con casos notables donde inclusive disminuye levemente el área. Otro aspecto destacable es el efecto casi nulo que ofrece el aumento del tiempo de tratamiento (de 2 a 8 horas) sobre el aumento de área superficial de las muestras modificadas, en especial para KMnO_4 , Fenton y HNO_3 . Este no es el caso de la modificación con H_2SO_4 a $90\text{ }^\circ\text{C}$, donde las diferencias de área superficial son de hasta $50\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, para el resto se observa que el efecto de aumento de la temperatura sobre el aumento de área es mucho más significativo.

En cuanto al coque de petróleo se observa que el área superficial de los materiales modificados presenta aumento de hasta 4,01 veces el valor de área original en el mejor de los casos (tratamiento con H_2SO_4 a $90\text{ }^\circ\text{C}$). Este no coincide con el oxidante que registró mayor aumento de área para el flexicoque desmetalizado. Además, para este material se observa que el tiempo de reacción tiene más efecto sobre el aumento de área superficial que para el flexicoque desmetalizado, en general mientras el tiempo de reacción es mayor el área aumenta, sobre todo para los oxidantes HNO_3 , H_2SO_4 y Mezcla. El efecto es menos notable para KMnO_4 y reactivo Fenton, estos dos últimos presentan poca modificación de la propiedad para ambos materiales. Debido a que estos agentes oxidantes son fundamentalmente de base acuosa, probablemente se dificulta el contacto entre el oxidante y los materiales carbonosos (coque de petróleo y flexicoque desmetalizado), los cuales no presentan afinidad hacia este tipo de oxidantes. Como se ha comentado anteriormente, estos materiales provienen de procesos diferentes, lo que les confiere propiedades y composiciones diferentes, hecho que se evidencia en la mayor razón de aumento de área por parte del coque de petróleo respecto al flexicoque desmetalizado.

En la Tabla 11 además se observan los valores de área superficial microporosa de las esferas de carbono modificadas. Aunque las esferas de carbono provienen de un proceso distinto que favorece la formación de área, resulta interesante que la razón

de aumento por acción del tratamiento oxidativo se mantiene entre 1,52 y 2,17 veces el valor original, el cual no es superior al obtenido para el coque de petróleo. Este hecho evidencia que el efecto que tiene la modificación con los oxidantes sobre este material sintético en cuanto al aumento de área superficial, es similar al que presentan el coque de petróleo y flexicoque desmetalizado. Probablemente esto se deba al consumo de carbón durante la oxidación, generando así las cavidades en el material por las cuales se registra el aumento del área. Sin embargo, los oxidantes Fenton y KMnO_4 que no son efectivos para los materiales no sintéticos (coque de petróleo y flexicoque desmetalizado), si presentan un claro aumento de área sobre las esferas de carbono. En este caso se debe tomar en cuenta que originalmente las esferas de carbono presentan alta área superficial, lo que le permite mayor contacto con el oxidante, favoreciendo así este aumento respecto a los otros materiales carbonosos iniciales (coque de petróleo y flexicoque desmetalizado).

Con este resultado se destaca el hecho de que la microporosidad del coque de petróleo y flexicoque desmetalizado es una característica importante que limita el efecto que tienen los oxidantes sobre el aumento del área superficial. Como este efecto interviene directamente en el contacto entre oxidante y material carbonoso, es de esperar que sea una de las variables que intervenga en el comportamiento de estos materiales en cuanto a la facilidad de oxidación, sobre todo para los oxidantes KMnO_4 y reactivo Fenton. En secciones siguientes se discutirá el efecto de otras variables que intervienen en la oxidación de los materiales carbonosos.

Adicionalmente, todos los materiales analizados presentan tamaño de poro entre 1,1 y 1,2 nm, sin cambios apreciables debido a los tratamientos a distintas condiciones. Este tamaño es el correspondiente a microporos (longitud menor a 2 nm) según la clasificación empleada aceptada [39], esto es lo esperado para este tipo de materiales (ver Sección 3.1.2.).

Para la evaluación de las propiedades estructurales de algunos de los materiales estudiados se realizó análisis mediante DRX. En la Figura 14 se observan algunos

patrones de difracción de rayos X obtenidos para las muestras tratadas con HNO_3 a distintas condiciones, se debe destacar el hecho de que los cambios en los patrones de difracción por acción de este agente oxidante son muy sutiles, por no decir despreciables.

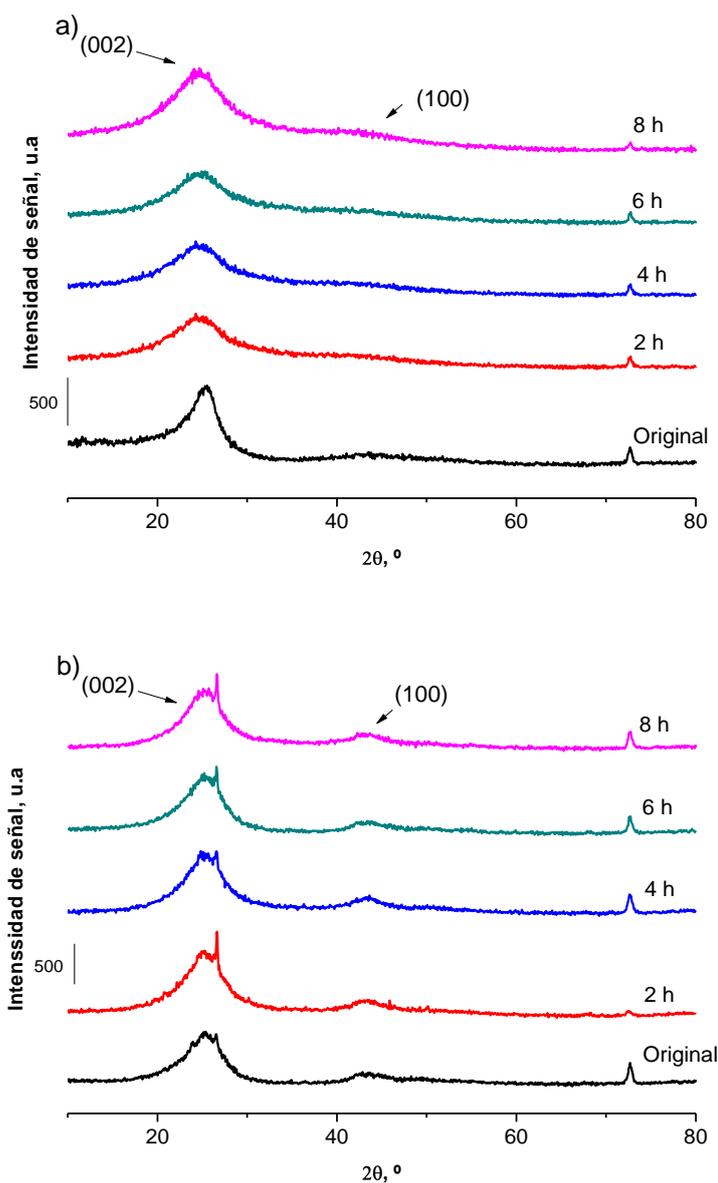


Figura 14. Patrones de difracción de rayos X de a) Coque de petróleo original y modificado con HNO_3 a 90°C a diferentes tiempos de reacción y b) Flexicoque desmetalizado original y modificado con HNO_3 a 90°C a diferentes tiempos de reacción

Como se observa en la Figura 14 no hay cambios considerables en la estructura de los materiales debido al tratamiento con HNO_3 a distintos tiempos de reacción para la temperatura máxima de reacción ($90\text{ }^\circ\text{C}$), todas las muestras analizadas presentan el máximo de intensidad a ángulos de difracción de aproximadamente $2\theta=25\text{ }^\circ$ y aproximadamente $2\theta=43\text{ }^\circ$ debido a la difracción de los planos (002) y (100) en estructuras tipo grafíticas, respectivamente [40]. Como se ha comentado anteriormente (ver Sección 3.1.2.) estos materiales no presentan estructura cristalina, más bien son amorfos; por lo que no es de esperar que presenten picos estrechos en este tipo de análisis. El hecho de que el tratamiento con HNO_3 no modifica la estructura de los materiales estudiados queda demostrado por la anchura y poca intensidad de los picos presentados. Se destaca que existen leves diferencias en los picos de los materiales originales, en cuanto a anchura e intensidad, lo que denota diferencias estructurales entre coque de petróleo y flexicoque desmetalizado.

Debido a las pocas diferencias observadas en este análisis con este oxidante no se consideró determinante realizar las comparaciones con el resto de oxidantes, ni con las esferas de carbono.

5.3. Determinación de funcionalización superficial mediante titulaciones Boehm y XPS

La funcionalización oxigenada de los materiales modificados con agentes oxidantes se puede determinar, en una primera aproximación, a partir de titulaciones de los grupos funcionales ácidos; teniendo como base que una parte de esta funcionalización oxigenada es de naturaleza ácida. Por ejemplo, las especies tipo CO_x están compuestas por grupos funcionales como: ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles, los cuales confieren esta naturaleza ácida al material carbonoso [34]; también existen grupos funcionales tipo SO_x y NO_x con un comportamiento similar. Sin embargo, no toda la funcionalización oxigenada es de naturaleza ácida, también se pueden encontrar grupos neutros y básicos [13]; aunque no se espera tener

presentes grupos básicos debido a que todos los tratamientos oxidativos se realizan en medio ácido. Los grupos neutros no son cuantificados mediante la técnica de titulación, lo cual podría representar una subestimación de la funcionalización total de los materiales. Mediante la titulación se obtiene una rápida estimación que permite emitir comparaciones entre las condiciones de reacción empleadas para la oxidación, y así discriminar entre los materiales que serán analizados a fondo con técnicas más sofisticadas.

La metodología seleccionada para determinar la naturaleza ácida de los materiales modificados, se basa en las titulaciones Boehm; las cuales se realizan a materiales de carbono como: carbón activado, nanotubos de carbono, y nanofibras de carbono. Estas titulaciones se realizaron según el procedimiento descrito en la Sección 4.4; y es una modificación del procedimiento empleado por Goertzen, ya que se determinó la funcionalización ácida neta, constituida por grupos ácidos débiles y fuertes, debido a que la neutralización se hizo empleando una base fuerte [34].

Mediante las titulaciones Boehm se obtiene el número de sitios ácidos de los materiales según la siguiente ecuación [34]:

$$n_{FSA} = \frac{n_{HCl}}{n_B} [B]V_B - ([HCl]V_{HCl} - [NaOH]V_{NaOH}) \frac{V_B}{V_A} \quad (11)$$

Donde n_{FSA} es el número de moles de funcionalización superficial ácida y n_{HCl}/n_B representa la relación entre el número de moles equivalentes de las soluciones de HCl y B, donde B es NaOH, por lo cual esta relación es igual a 1. Las cantidades entre corchetes [X] representan la concentración de la solución X, V_x es el volumen de solución X agregada según sea el caso y V_A es el volumen de la alícuota tomada para la titulación. Las soluciones empleadas (X) se denotan como: HCl, ácido empleado para neutralizar la alícuota de solución básica del filtrado (HCl, 0,05 mol L⁻¹); B, solución básica empleada para la neutralización de los sitios ácidos en la

superficie del material carbonoso (NaOH , $0,05 \text{ mol L}^{-1}$) y NaOH , solución empleada para la titulación del HCl excedente de la reacción con la alícuota de base (HCl , $0,05 \text{ mol L}^{-1}$). El n_{FSA} determinado se normalizó en función a la masa al dividir por la cantidad de material carbonoso agregado, obteniendo así el $n_{\text{FSA}} \text{ g}^{-1}$. El error de la determinación viene dado por la desviación estándar de las medidas, y por su bajo valor no se observa en la escala manejada en las figuras donde se presenta el valor de Funcionalización Superficial Ácida (FSA).

Es importante destacar que las soluciones de NaOH fueron preparadas y estandarizadas inmediatamente antes de realizar los análisis, para evitar cambios en la solución debido al CO_2 disuelto, el cual forma en solución iones CO_3^{2-} y HCO_3^- . Además de esto se realizaron blancos de titulación sin material carbonoso, en los cuales no se obtuvo cambios de concentración de la solución titulante.

En la Figura 15 se muestran algunos resultados de titulaciones de muestras de coque de petróleo modificadas con HNO_3 , se destaca la diferencia en FSA que produce la temperatura respecto al tiempo de tratamiento.

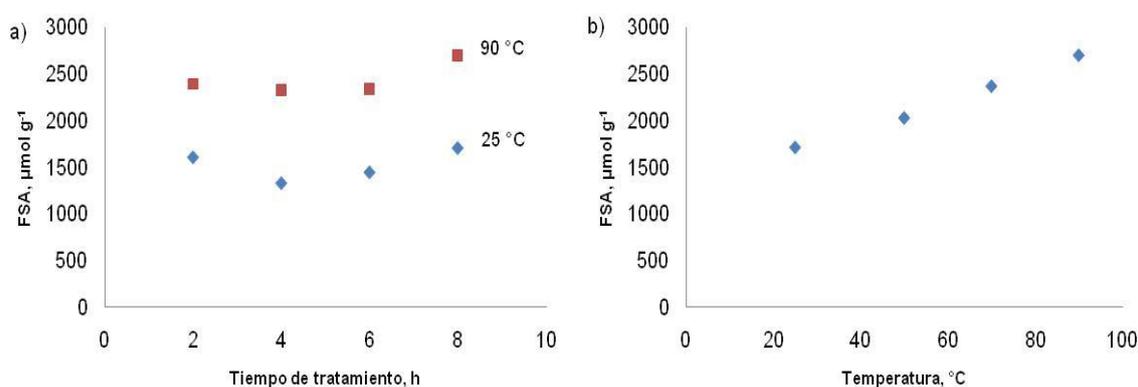


Figura 15. Funcionalización superficial ácida (FSA) de coque de petróleo modificado con HNO_3 : a) Diferentes tiempos a temperaturas de 25 y 90 °C y b) Diferentes temperaturas con tiempo de reacción de 8 horas

En la Figura 15a se observan las diferencias de funcionalización superficial ácida (FSA) del coque de petróleo modificado con HNO_3 a 25 y 90 °C; se destaca que la mayor temperatura evaluada (90 °C) genera la mayor funcionalización ácida, respecto a la menor (25 °C), con diferencia de aproximadamente $1000 \mu\text{mol g}^{-1}$ entre dichos tratamientos. La Figura 15b muestra que los tratamientos a 50 y 70 °C no inducen mayores funcionalizaciones, respecto al obtenido a 90 °C; lo cual permite seleccionar la temperatura de 90 °C como el tratamiento que produce mayor FSA. Otro aspecto a destacar es la diferencia poco notable producida por el tiempo de reacción de 2 a 8 horas de tratamiento, a diferencia del marcado efecto de la temperatura para un mismo tiempo de tratamiento (Figura 15b). De acuerdo a los resultados obtenidos para este oxidante (HNO_3) y material (coque de petróleo), se definen como condiciones de máxima funcionalización las 8 horas de reacción a 90 °C.

En la Figura 16 se muestra el mismo tratamiento anterior, esta vez sobre flexicoque desmetalizado. Se destacan las similitudes en comportamiento con el coque de petróleo y también las diferencias en las magnitudes obtenidas.

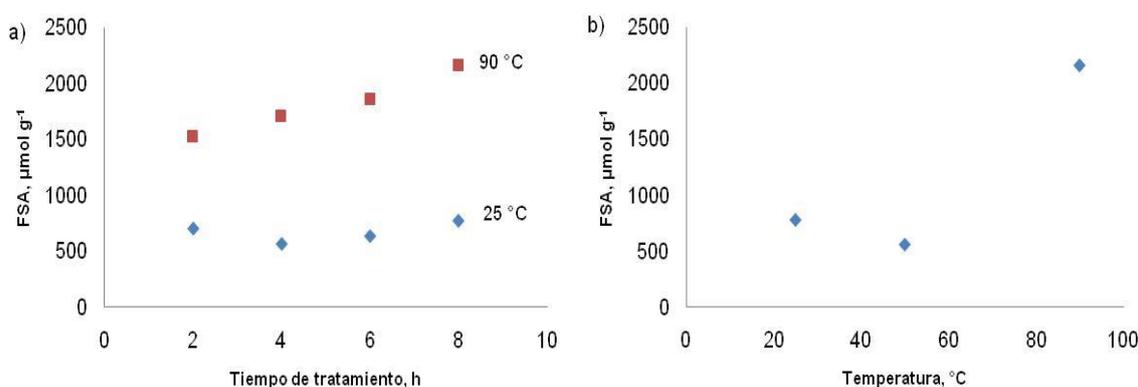


Figura 16. Funcionalización superficial ácida (FSA) de flexicoque desmetalizado modificado con HNO_3 : a) Diferentes tiempos a temperaturas de 25 y 90 °C y b) Diferentes temperaturas con tiempo de reacción de 8 horas

En la Figura 16a se observa la notable diferencia que provoca el aumento de temperatura de 25 a 90 °C en cuanto a FSA, lo que refuerza el hecho mencionado para el coque de petróleo: la temperatura de 90 °C ofrece mayor funcionalización, frente a 25 °C. Al evaluar el efecto del tiempo máximo de reacción (8 horas) se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 16b, donde se determina que la temperatura de 90 °C genera la mayor funcionalización para el flexicoque desmetalizado. Existe una diferencia notable en cuanto a reactividad hacia la funcionalización superficial ácida de ambos materiales carbonosos modificados con HNO_3 , esta diferencia se resalta en la Figura 17. Se presentan los valores obtenidos a tiempos extremos de reacción (2 y 8 horas) para simplificar la información, ya que los tiempos intermedios (4 y 6 horas) no presentan cambios significativos; se resalta que el flexicoque desmetalizado modificado presenta menores valores de FSA respecto al coque de petróleo, hecho que se relaciona con los resultados obtenidos para aumento de área superficial (ver Sección 5.2.), donde se presentó esta misma tendencia.

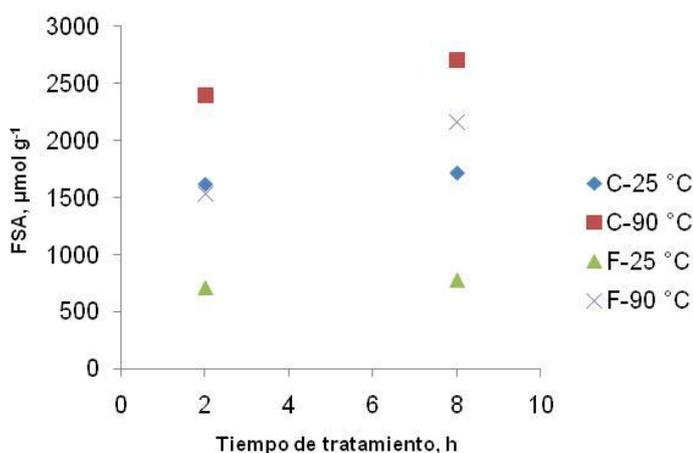


Figura 17. Funcionalización superficial ácida (FSA) de coque de petróleo (C) y flexicoque desmetalizado (F) modificados con HNO_3 a temperaturas de 25 y 90 °C con tiempos de reacción de 2 y 8 horas

Adicionalmente, se realizaron estas titulaciones para el resto de los agentes oxidantes evaluados (H_2SO_4 , Mezcla, KMnO_4 , y Fenton) con coque de petróleo y flexicoque desmetalizado, los resultados que presentaron mayor funcionalización

fueron los obtenidos a las condiciones de reacción de: (i) 8 horas y 90 °C para los oxidantes HNO_3 , H_2SO_4 y KMnO_4 ; (ii) 8 horas y 25 °C para Mezcla y (iii) 8 horas y 45 °C para Fenton. Los resultados se muestran en las Figuras 18 y 19.

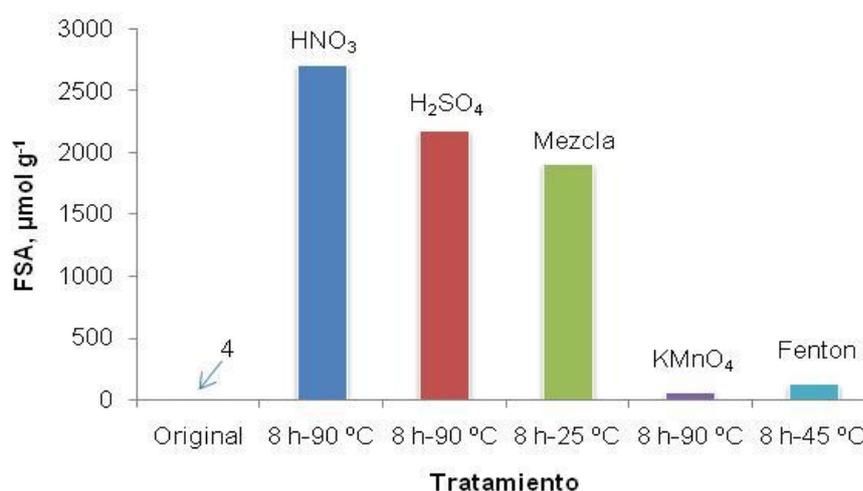


Figura 18. Funcionalización superficial ácida (FSA) de coque de petróleo modificado con diferentes agentes oxidantes y temperaturas de reacción por 8 h. Se incluye el material original como referencia

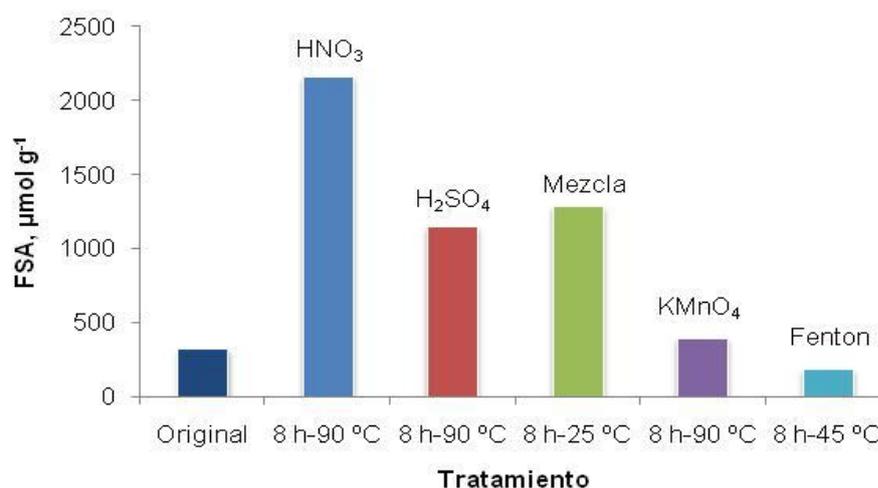


Figura 19. Funcionalización superficial ácida (FSA) de flexicoque desmetalizado modificado con diferentes agentes oxidantes y temperaturas de reacción por 8 h. Se incluye el material original como referencia

Se aprecia en la Figura 18 que el mejor oxidante, en cuanto a aumento de funcionalización superficial ácida, para el coque de petróleo es el HNO_3 , con condiciones de reacción extremas (mayor tiempo y temperatura). Seguidamente H_2SO_4 y Mezcla producen aumento significativo de FSA; a diferencia de KMnO_4 y Fenton, donde se obtiene un ligero aumento de funcionalización superficial ácida respecto al material original pero son menos efectivos que los oxidantes anteriores. Estos últimos reportan menor funcionalización debido a que el coque de petróleo es altamente hidrofóbico, lo que dificulta la oxidación con estos agentes oxidantes de carácter acuoso.

En la Figura 19 se observa que la funcionalización superficial ácida del flexicoque desmetalizado original es considerablemente mayor que la del coque de petróleo original (Figura 18), el flexicoque desmetalizado contiene mayor funcionalización debido a que en el proceso de gasificación se hace reaccionar el material con vapor de agua y oxígeno, lo que le confiere funcionalización oxigenada a este material, y parte de esta como ácidos carboxílicos. Sin embargo, el flexicoque desmetalizado modificado no presenta funcionalización tan alta como el coque de petróleo en el mejor de los casos (HNO_3), esto evidencia la menor reactividad del flexicoque desmetalizado hacia la funcionalización superficial ácida. Se observa esta misma tendencia con el resto de los oxidantes, además de la muy poca funcionalización que se obtiene con KMnO_4 y Fenton, debido a la misma razón que presenta el coque de petróleo comentada anteriormente.

De acuerdo a los resultados obtenidos para todas las muestras se tiene que las condiciones óptimas de reacción, en cuanto a mayor funcionalización ácida (lo cual se podría relacionar con la funcionalización total oxigenada) son: tiempo de reacción de 8 horas para todos los oxidantes, temperatura de reacción de 90 °C para los oxidantes HNO_3 , H_2SO_4 y KMnO_4 ; 25 °C para Mezcla (H_2SO_4 : HNO_3 3:1) y 45 °C para reactivo Fenton ya que es la temperatura óptima de acumulación del radical hidroxilo (OH^\bullet) (ver Sección 3.3.1.). Con base a estos resultados preliminares se trataron las esferas de carbono bajo las condiciones indicadas, para todos los

oxidantes evaluados, ya que las comparaciones con este material de referencia se realizarán en los casos que presentan mayor funcionalización. Los resultados de funcionalización superficial ácida obtenidos para las esferas de carbono se presentan en la Figura 20.

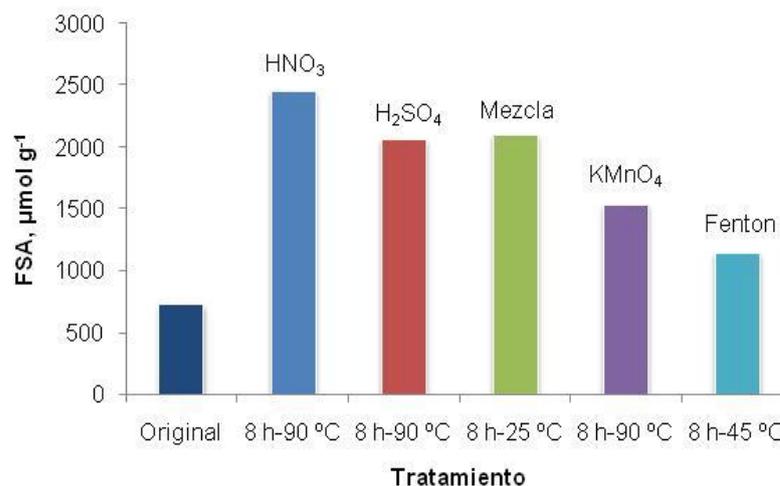


Figura 20. Funcionalización superficial ácida (FSA) de esferas de carbono modificadas con diferentes agentes oxidantes y temperaturas de reacción por 8 h. Se incluye el material original como referencia

En la Figura 20 se observa que el mejor tratamiento, en cuanto a funcionalización superficial ácida para las esferas de carbono, es el HNO₃; lo que concuerda con los resultados obtenidos para el flexicoque desmetalizado y coque de petróleo. Los oxidantes H₂SO₄ y Mezcla presentan funcionalización similar pero mayores a KMnO₄ y Fenton. Destaca el hecho que todas las oxidaciones registran aumento de funcionalización superficial ácida, a diferencia de los materiales no sintéticos (coque de petróleo y flexicoque desmetalizado), esto debido a que las esferas de carbono tienen mayor interacción con los agentes oxidantes KMnO₄ y Fenton debido a su alta área superficial y baja cantidad remanente de volátiles hidrocarbonados, lo que resulta en mayor oxidación.

Una manera, más específica, de determinar directamente la funcionalización oxigenada obtenida en los materiales carbonosos por acción de los agentes oxidantes utilizados es mediante XPS. El porcentaje de funcionalización superficial oxigenada (%FSO) se emplea como parámetro de comparación entre las muestras, este se obtiene empleando la siguiente definición establecida:

$$\%FSO = C(1s)\%C_{oxd} + S(2p)\%S_{oxd} + N(1s)\%N_{oxd} \quad (12)$$

Donde C (1s), S (2p) y N (1s) es el contenido atómico superficial de carbono, azufre y nitrógeno, respectivamente obtenido a partir de los espectros XPS y el $\%X_{oxd}$ (X=C, S ó N) corresponde al porcentaje de X oxidado, el cual se determina a partir de la fracción de átomos oxidados, ya que estos presentan cambios en su energía de ligadura en comparación con sus precursores (no oxidados). Para evidenciar esto, en las Figuras 21 y 22 se muestran los espectros XPS en las regiones C (1s), N (1s) y S (2p) de distintas muestras de coque de petróleo y flexicoque desmetalizado modificadas con diferentes oxidantes y condiciones de reacción.

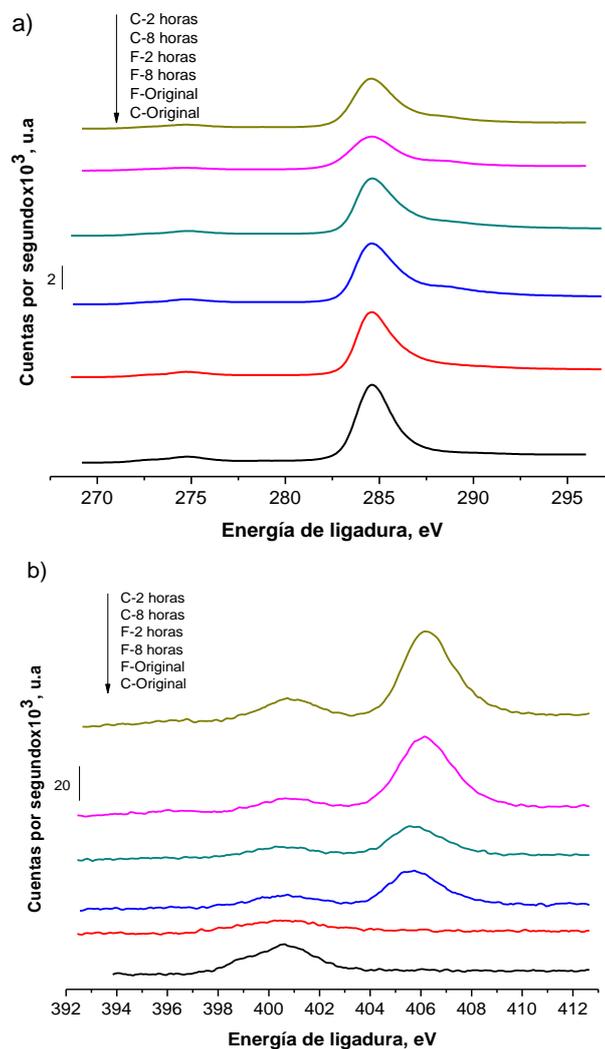


Figura 21. Espectros XPS en las regiones a) C (1s) y b) N (1s). Muestras de coque de petróleo (C) y flexicoque desmetalizado (F) originales y modificadas con HNO₃ a 90 °C por tiempos de reacción de 2 y 8 horas. Se incluye la muestra original como referencia

En la Figura 21a se observa que la posición del pico del espectro C (1s) con energía de ligadura 285 eV no cambia debido a los tratamientos oxidativos con HNO₃, a diferencia de lo observado en la Figura 21b, donde se evidencia la aparición de un pico a 406 eV en el espectro N (1s), debido a la formación de especies de nitrógeno oxidadas luego del tratamiento oxidativo.

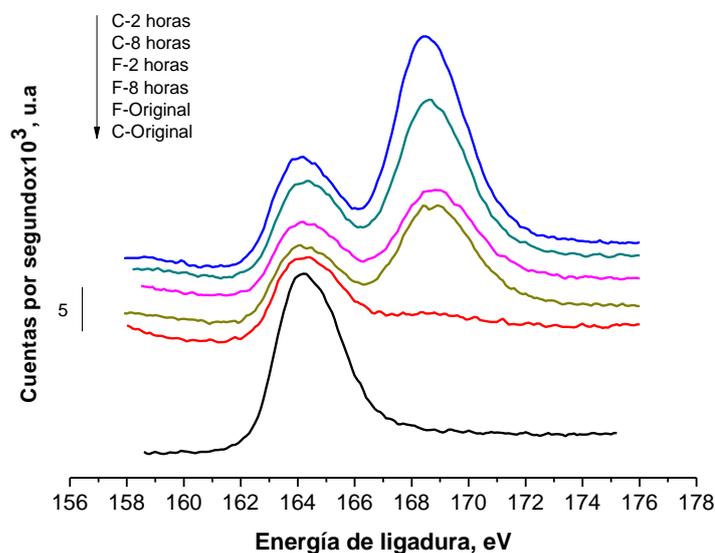


Figura 22. Espectro XPS en la región S (2p) de muestras de coque de petróleo (C) y flexicoque desmetalizado (F) originales y modificadas con H_2SO_4 a $90\text{ }^\circ C$ por tiempos de reacción de 2 y 8 horas. Se incluye la muestra original como referencia

En la Figura 22 se observa la aparición de nuevos picos con energía de ligadura distinta a la de las muestras originales, para las cuales se tiene un pico con energía de ligadura 164 eV, mientras que en las muestras tratadas se observa la aparición de un pico con energía de ligadura 169-170 eV; este último puede ser resultado de oxidación de azufre original presente en la muestra, evidenciado por la disminución en la altura del pico en 164 eV e inserción de azufre en las muestras.

El tipo de funcionalización superficial oxigenada para cada elemento se calcula mediante la definición establecida:

$$\% XO_x = \frac{X(ny)\% X_{oxd}}{\% FSO} \quad (13)$$

Donde XO_x es CO_x (grupos funcionales oxigenados de carbono, C-OH, C=O, COOH, $(CO_2)O$), SO_x (grupos funcionales de azufre, C-SH, C-S(=O)₂-OH, C-S(=O)₂-C, C-S(=O)-C, C-S-C) o NO_x (grupos funcionales de nitrógeno, compuestos principalmente de grupos cíclicos como, lactama, imida, piridina, pirrol, entre otros), dependiendo del tipo de funcionalización, y el valor (ny) corresponde al orbital del cual se obtiene el espectro para el átomo X (Por ejemplo S (2p) para la Figura 22).

Se debe destacar que la funcionalización SO_x y NO_x no necesariamente proviene de oxidación a S y N presentes en la matriz carbonosa inicial, sobre todo en los casos donde se haya trabajado con H_2SO_4 y HNO_3 , debido a que estos agentes además de oxidar los elementos S y N pueden adicionar directamente grupos azufrados y nitrogenados a la superficie. Además, se debe tomar en cuenta el efecto que tiene el carbono adventicio (proveniente del ambiente) sobre la estimación del contenido total de carbono en la superficie de las muestras, el efecto provoca una estimación por exceso de este elemento y por lo tanto un déficit en la determinación del resto de los elementos constituyentes de la muestra; sin embargo, debido a que todas las muestras fueron analizadas bajo las mismas condiciones es posible realizar un análisis comparativo entre ellas y sus características.

En la Figura 23 se muestra la funcionalización superficial oxigenada de los materiales de coque de petróleo modificados con diferentes oxidantes, así como temperatura y tiempo de reacción; además se incluye el material original como referencia.

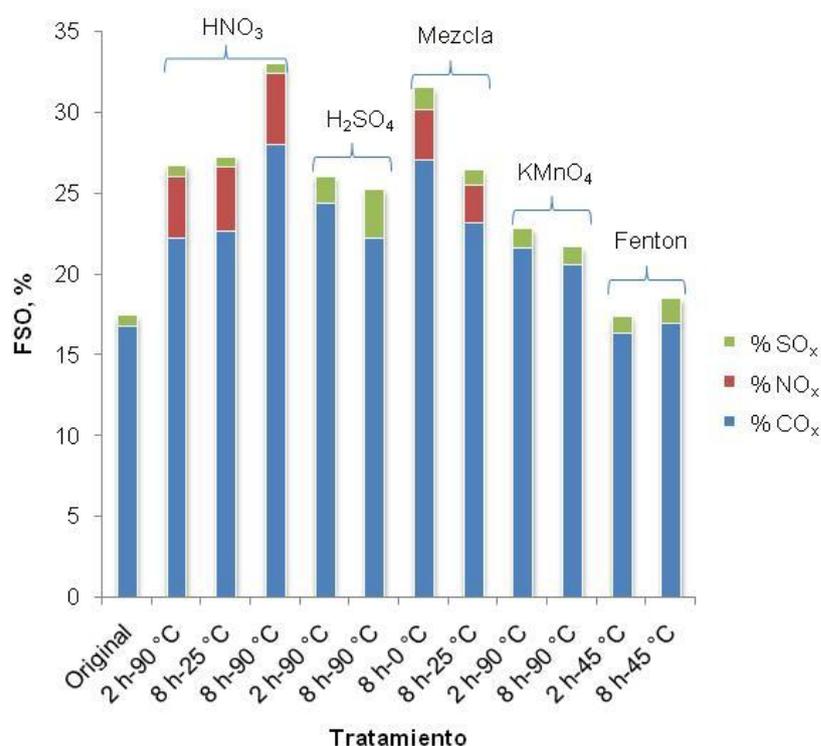


Figura 23. Funcionalización superficial oxigenada (FSO), determinada mediante XPS, de coque de petróleo original y modificado empleando diferentes oxidantes, tiempos de reacción y temperaturas

Se observa en la Figura 23 que la contribución de los grupos CO_x a todas las muestras es superior que la correspondiente a los grupos SO_x y NO_x; sin embargo, como se comentó anteriormente este valor puede estar estimado por exceso debido a la presencia de carbono adventicio. Es importante destacar que es de esperar que la funcionalización tipo CO_x sea superior, debido al mayor contenido inicial de carbón en el coque de petróleo respecto al resto de heteroátomos (S y N).

En primer lugar se resalta el hecho de que todos los tratamientos con HNO₃, al coque de petróleo, aumentan la concentración de grupos tipo NO_x de 3,8 a 4,4 %, según la agresividad del tratamiento. Los grupos tipo SO_x en el coque permanecen prácticamente invariables luego del tratamiento con HNO₃, esto evidencia el hecho de que el HNO₃ no oxida el azufre inicial mediante las condiciones evaluadas. Al comparar los distintos tratamientos con HNO₃ se observa que la modificación a 2

horas-90 °C presenta una funcionalización similar a la correspondiente a 8 horas-25 °C, considerando grupos CO_x , NO_x y SO_x ; lo cual implica que para este oxidante la modificación superficial oxigenada se ve favorecida por la temperatura de 90 °C. Adicionalmente, se evidencia que el tratamiento de mayor agresividad, a las condiciones evaluadas (8 horas-90 °C), tiene un aumento de 11 % en funcionalización tipo CO_x , respecto a la muestra original; manteniendo la concentración de grupos SO_x invariable y un ligero aumento de funcionalización tipo NO_x respecto a los tratamientos menos agresivos. El alto aumento en funcionalización tipo CO_x demuestra que la modificación se ha llevado a cabo sobre el carbón del coque de petróleo.

Dado que a la temperatura de 90 °C se obtuvo la mayor modificación para el coque de petróleo empleando HNO_3 , de aquí en adelante se presentan los resultados obtenidos para los tratamientos oxidativos a esta temperatura, y en los casos extremos respecto a tiempo de reacción (2 y 8 horas).

La modificación con H_2SO_4 genera un aumento en el %FSO del coque de petróleo no tan pronunciado como el observado para el HNO_3 , con H_2SO_4 el aumento en los grupos funcionales respecto al material original es de 17 a 26 %. No se observan grupos tipo NO_x lo cual evidencia que el tratamiento con H_2SO_4 no adiciona estos grupos a la matriz de coque de petróleo y tampoco oxida el nitrógeno presente en el material inicial. Al comparar el tiempo de reacción del tratamiento no se observan grandes diferencias en cuanto a la cantidad de grupos funcionales pero si en la contribución de cada tipo de grupos a la funcionalización total, ya que el tratamiento de mayor agresividad (8 horas) presenta una modificación casi el doble en grupos tipo SO_x ; esto a expensas de la disminución de grupos CO_x . Este comportamiento es diferente al obtenido para HNO_3 , donde el tratamiento más agresivo contiene mayor funcionalización tipo CO_x , esto indica que al aumentar el tiempo de funcionalización, el H_2SO_4 no oxida el carbono del coque de petróleo a diferencia del HNO_3 , más bien adiciona mayor cantidad de grupos SO_x .

Con la mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ 3:1 se obtuvo funcionalización mayor para la menor temperatura evaluada ($0\text{ }^\circ\text{C}$), a diferencia de los casos anteriores. Esta diferencia se soporta con la de la naturaleza de la reacción, es una reacción bastante violenta y rápida, por lo que resulta más favorable la menor temperatura. Esta temperatura permite la acumulación del agente oxidante dentro del seno de reacción, para temperaturas mayores se observó desprendimiento de gas amarillento (NO_2) y menor funcionalización superficial oxigenada, lo que confirma la hipótesis anterior. Para ambos tratamientos se evidencia una distribución mayor en grupos CO_x , NO_x y SO_x para la temperatura de $0\text{ }^\circ\text{C}$, respecto a la de $25\text{ }^\circ\text{C}$; lo que implica que el tratamiento con mezcla de ácidos adiciona azufre y nitrógeno a la superficie.

El tratamiento con KMnO_4 demuestra ser menos efectivo que el realizado con los oxidantes anteriores, respecto a la introducción de grupos funcionales. Con el tratamiento se logra un aumento en la funcionalización de aproximadamente 5 %, y al evaluar los tiempos extremos de reacción se nota una distribución de grupos funcionales SO_x y CO_x invariable y no se observan grupos tipo NO_x .

Empleando el reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:1) se obtiene un aumento en la modificación de apenas 0,5-1,0 %. De todos los oxidantes evaluados, con el reactivo Fenton se alcanza la menor funcionalización; principalmente debido a que este reactivo consiste en una solución acuosa lo que dificulta la oxidación del coque de petróleo, el cual es altamente hidrofóbico por la presencia de materia volátil compuesta por hidrocarburos. Aunque se destaca un aumento de la funcionalización tipo SO_x respecto al material original, se debe recordar que el agente oxidante de este reactivo (OH^\bullet) no es una especie azufrada; sin embargo, el azufre se encuentra en el medio de reacción, debido al H_2SO_4 agregado para crear el medio ácido y en el anión SO_4^{2-} , proporcionado por la sal de hierro ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Por lo tanto, la funcionalización tipo SO_x debe provenir de estas fuentes de azufre, demostrando que estas especies participan en el mecanismo de oxidación.

Para evidenciar la adición de O, S y N a los materiales carbonosos, en la Figura 24 se muestran las relaciones atómicas O/C, S/C y N/C obtenidas a partir de los % atómicos, usando XPS, de los elementos O, S y C de cada uno de ellos.

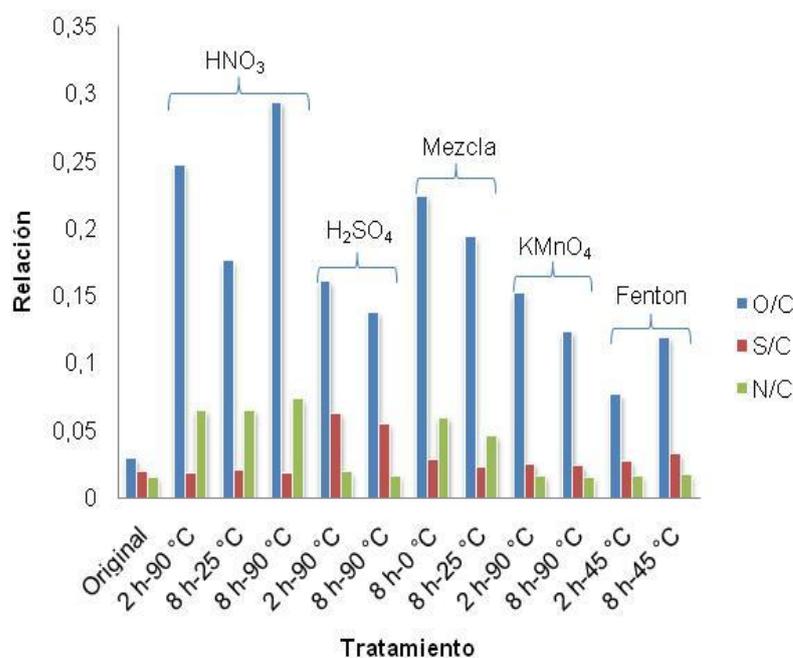


Figura 24. Relaciones atómicas, determinadas mediante XPS, para coque de petróleo original y modificado empleando diferentes oxidantes, tiempos de reacción y temperaturas

De la Figura 24 se observa un claro aumento en la relación O/C respecto a la muestra original, debido a la introducción de funcionalización oxigenada, que también se puede deber a especies oxidadas de metales (como V y Ni) u otros elementos que contribuyan al aumento de la señal O (1s), mediante la cual se determina el oxígeno atómico superficial de la muestra. Esta contribución, por parte de otros elementos, no se determina mediante el %FSO y por ello no necesariamente coinciden ambos parámetros.

También se observa el aumento de la relación S/C para el tratamiento con H₂SO₄ y en menor medida para los tratamientos con KMnO₄ y reactivo Fenton, donde se

añadió H_2SO_4 para el ajuste de pH. Lo mismo pasa con el aumento de la relación N/C para el HNO_3 y Mezcla, con los cuales se adiciona nitrógeno a los materiales modificados en forma de funcionalización tipo NO_x . Se observa que el material original presenta nitrógeno, aunque este no es debido a funcionalización NO_x , ya que en la Figura 23 no hay contribución por parte de estos grupos; esto implica que el nitrógeno que se reporta en la Figura 24 se debe a las especies de nitrógeno que presenta el coque de petróleo originalmente.

Los resultados de funcionalización para el flexicoque desmetalizado se presentan en la Figura 25. Se destaca en primer lugar que la funcionalización del material original es mayor que la observada para el coque de petróleo (ver Figura 23), esto se debe a que en el proceso de flexicoquificación el material obtenido (flexicoque) es sometido a gasificación con vapor de agua y oxígeno, originando así la oxidación parcial del carbón superficial.

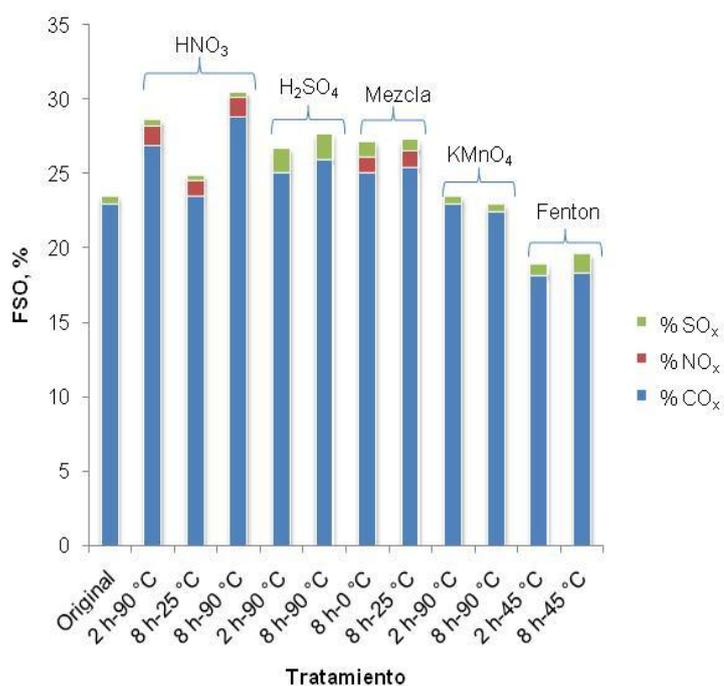


Figura 25. Funcionalización superficial oxigenada (FSO), determinada mediante XPS, de flexicoque desmetalizado original y modificado empleando diferentes oxidantes, tiempos de reacción y temperaturas

En la Figura 25 se observa que el HNO_3 origina mayor funcionalización a temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$, inclusive con el menor tiempo de tratamiento, respecto a la obtenida a $25\text{ }^\circ\text{C}$ con el tiempo máximo de reacción; esto denota nuevamente el efecto predominante de la temperatura al emplear este oxidante. El aumento de funcionalización al variar el tiempo de reacción de 2 a 8 horas a la temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ es de 2 %, mucho menor respecto al 6 % obtenido con coque de petróleo bajo las mismas condiciones. Nuevamente, esto además de la menor funcionalización neta, indica una menor reactividad del flexicoque desmetalizado hacia la oxidación con HNO_3 . En los tres casos de tratamiento con HNO_3 se evidencia un aumento de grupos tipo NO_x de aproximadamente 4 % y ligera disminución de funcionalización SO_x .

La modificación empleando H_2SO_4 genera un aumento de funcionalización de 4 % respecto a la muestra original, con aumento de grupos SO_x debido a la introducción de grupos azufrados, además de oxidación de una parte de azufre original en la muestra. Con la mezcla de ácidos se logra 27 % de funcionalización, lo que representa un aumento de 4 % respecto al flexicoque desmetalizado (original); del total se tiene una distribución similar de grupos NO_x y SO_x .

Los tratamientos con KMnO_4 y reactivo Fenton demuestran no ser efectivos en el aumento de la funcionalización, ocasionando en algunos casos la disminución de la misma. Como se comentó para el coque de petróleo, dichos oxidantes son los menos efectivos; y este efecto combinado con la menor reactividad del flexicoque desmetalizado generan la casi nula modificación del flexicoque desmetalizado con estos oxidantes. La disminución de la funcionalización se puede atribuir a que luego de la oxidación las especies resultantes continúan reaccionando con estos oxidantes para luego ser removidas de la matriz carbonosa, generando la pérdida de funcionalización.

En la Figura 26 se muestran las relaciones atómicas O/C, S/C y N/C determinadas por XPS para los distintos tratamientos del flexicoque desmetalizado

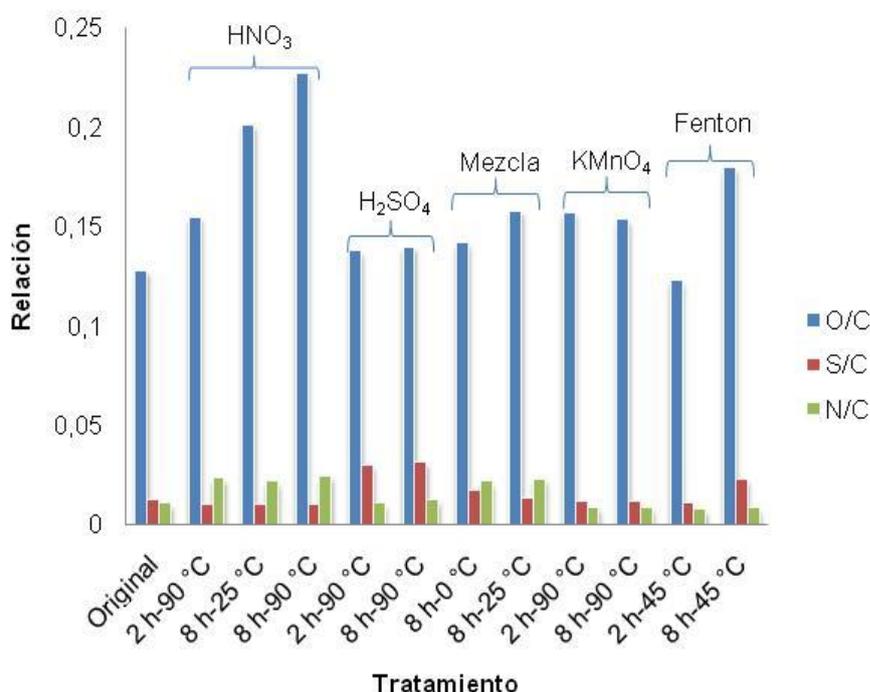


Figura 26. Relaciones atómicas, determinadas mediante XPS, para flexicoque desmetalizado original y modificado empleando diferentes oxidantes, tiempos de reacción y temperaturas

Se observa en la Figura 26 que los tratamientos con HNO₃ incrementan en mayor medida la relación O/C para el flexicoque desmetalizado. Además, contrario al %FSO para el coque de petróleo (Figura 23), el valor obtenido bajo las condiciones de 8 horas-25 °C es mayor que el de 2 horas-90 °C. Este parámetro de comparación relaciona todo el oxígeno presente en la muestra, no sólo el correspondiente a la funcionalización superficial oxigenada de elementos C, S y N. Debido a esta razón se presentan casos como este, donde el oxígeno añadido puede ser debido a la oxidación de otros elementos, como metales V y Ni. De hecho, es conocido que los metales en el flexicoque se encuentran expuestos para su oxidación, comparado al coque de petróleo donde los metales se encuentran ocluidos en la matriz de carbón. El resto de las tendencias obtenidas son similares a las de coque de petróleo, observando una relación S/C mayor en el tratamiento con H₂SO₄ y un ligero aumento de esta en los tratamientos donde se empleó una pequeña cantidad del

oxidante para ajustar el valor de pH de la reacción, además del aumento de la relación N/C en los materiales modificados con HNO_3 y Mezcla. Los valores de %FSO obtenidos son menores a los del coque de petróleo lo que reivindica la menor reactividad del flexicoque desmetalizado; dado que este último es un material que proviene de un proceso de condiciones drásticas que incluye gasificación y desmetalización, por lo cual el material obtenido es menos reactivo. Para emitir una comparación de la funcionalización obtenida en el coque de petróleo y flexicoque desmetalizado, respecto a un material de referencia, en las Figuras 27 y 28 se observan los resultados obtenidos para las esferas de carbono bajo las condiciones de mayor agresividad en cuanto a tiempo y temperatura. Dichas condiciones fueron seleccionadas mediante las titulaciones Boehm, determinadas como óptimas según la funcionalización superficial ácida.

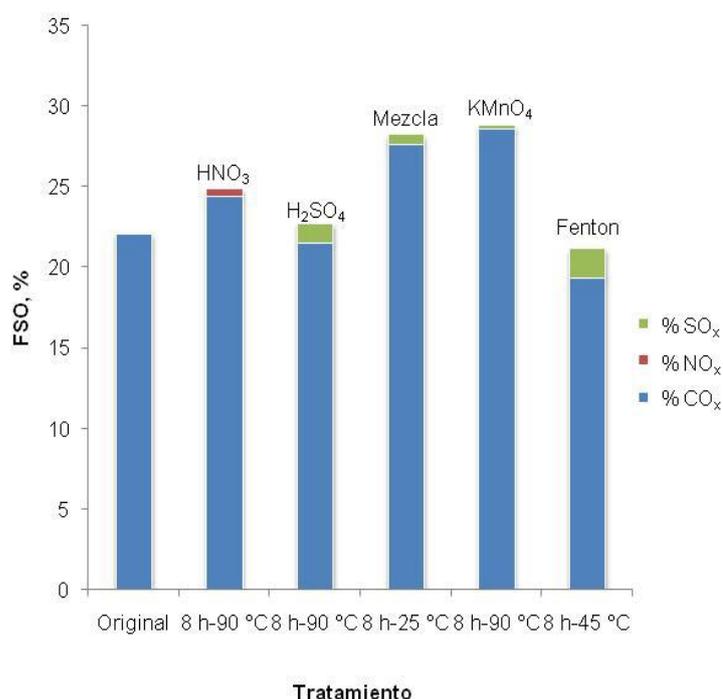


Figura 27. Funcionalización superficial oxigenada (FSO), determinada mediante XPS, de esferas de carbono originales y modificadas empleando diferentes oxidantes, tiempos de reacción y temperaturas

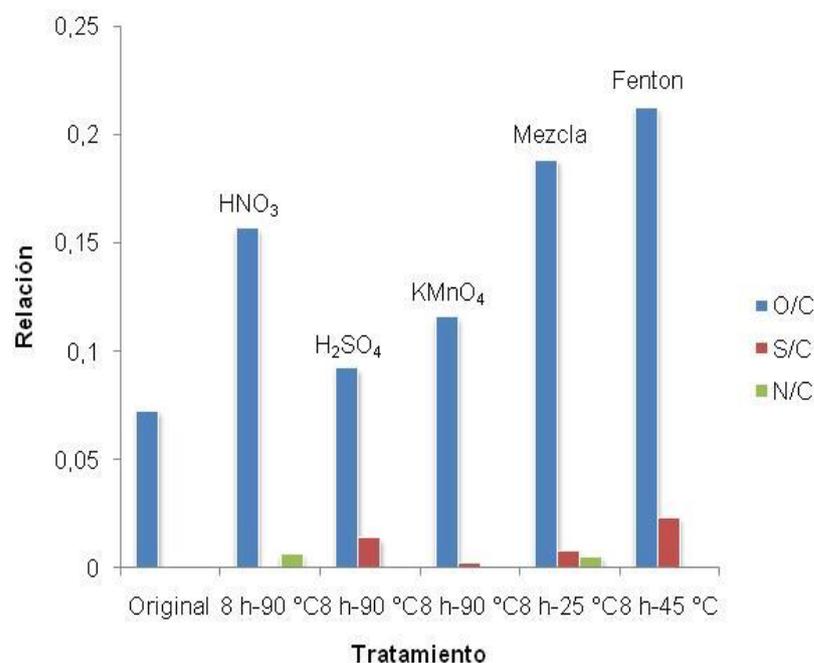


Figura 28. Relaciones atómicas, determinadas mediante XPS, para esferas de carbono originales y modificadas empleando diferentes oxidantes, tiempos de reacción y temperaturas

En la Figura 27 se observa que las esferas originales presentan funcionalización superficial oxigenada relativamente alta, inclusive similar a la del flexicoque desmetalizado, esto indica que luego de la calcinación en atmósfera inerte quedan grupos funcionales oxigenados remanentes. Otro aspecto a destacar es que para este material carbonoso el oxidante más efectivo, en cuanto al aumento de funcionalización superficial oxigenada, es el KMnO_4 ; a diferencia del coque de petróleo y flexicoque desmetalizado, donde este corresponde a HNO_3 . Esto se explica por el alto valor de área superficial microporosa que presentan las esferas de carbono, lo cual le confiere mayor afinidad hacia este oxidante de base acuosa. Sin embargo, debería esperarse con base a este comportamiento, que el reactivo Fenton que también es de base acuosa, presente funcionalización similar, pero por el contrario esta resulta menor a la de las esferas de carbono originales; indicando que la oxidación con este reactivo implica un mecanismo diferente; probablemente esta diferencia se deba a la que la acción del radical OH^\bullet es diferente a la del anión

MnO_4^- . Es interesante que el reactivo Fenton aumenta la cantidad de grupos SO_x de las esferas de carbono en gran medida, inclusive más que en el caso donde se realizó la oxidación con H_2SO_4 , lo cual es evidencia de que los compuestos de azufre bien sea del medio ácido agregado para ajustar el pH a 3 o del propio anión SO_4^{2-} de la sal de Fe^{2+} , juegan un rol importante en el mecanismo con este oxidante.

Como se comentó anteriormente en las esferas de carbono se favorece la oxidación con el KMnO_4 , esto es debido a que las esferas de carbono presentan mayor área superficial microporosa, lo que permite mayor contacto entre las dos fases (oxidante y material carbonoso) y por ende la oxidación. Sin embargo, este efecto sólo favorece el contacto físico entre las fases, mas no la modificación, ya que esta depende de los sitios “activos” para que pueda iniciar la reacción (más adelante se propone que estos sitios pueden tratarse de hidrocarburos alifáticos). Estos sitios no están presentes en las esferas de carbono, como si ocurre en el coque de petróleo y flexicoque desmetalizado, y por ello se tiene que las esferas de carbono no presentan modificación tan alta, luego de la oxidación cuando se compara con el coque de petróleo.

Comparando las Figuras 26 y 28, se observa que la relación O/C del flexicoque desmetalizado es mayor que la correspondiente a las esferas de carbono (0,1278 frente a 0,0726); sin embargo, el %FSO no presenta mayor diferencia (22,09 frente a 23,48 %) como cuando se compara el coque de petróleo con el flexicoque desmetalizado, con O/C=0,0292 y %FSO=17,37 para el coque de petróleo. Todo esto implica que el oxígeno superficial de las esferas de carbono es exclusivamente debido a la funcionalización superficial oxigenada, como lo demuestra el análisis MEB-EDS de las mismas. Por otro lado, refuerza el hecho de que parte del oxígeno del coque de petróleo, y en especial del flexicoque desmetalizado, no se encuentra como funcionalización oxigenada de elementos C, N y S (%FSO), sino como especies oxigenadas de otros elementos, por ejemplo metales oxidados.

En la Figura 28 se observa aumento de la relación N/C debido a la modificación con HNO_3 , lo que evidencia la adición de grupos nitrogenados a la matriz carbonosa; este efecto es similar al mostrado anteriormente para coque de petróleo y flexicoque desmetalizado. Comportamiento similar se observa en la relación S/C del material modificado con H_2SO_4 , y aumento de ambas relaciones en la oxidación con Mezcla. Lo que resulta interesante es que según lo observado en la Figura 28 el reactivo Fenton presenta la mayor relación O/C, pero este tiene la menor funcionalización superficial oxigenada. Como esta matriz originalmente no tiene ningún metal al cual se atribuya este efecto, el aumento se debe a la oxidación de hierro que se adiciona a la muestra; como lo demuestra el análisis XPS donde se registró concentración superficial de hierro de 2,81 %. También se destaca que con el KMnO_4 que presentó mayor funcionalización superficial oxigenada no se observa mayor relación O/C que para Mezcla y HNO_3 . El porcentaje de funcionalización oxigenada es calculado a partir de la fracción oxidada de C, N y S (ver Ecuación 12), mientras que las relaciones atómicas se obtienen a partir de las concentraciones superficiales de los elementos en cuestión; por ello en algunos casos puede ocurrir que estas tendencias no sean iguales, ya que a mayor oxidación de carbono (como ocurre en este caso) no necesariamente aumente el oxígeno total del material.

De los resultados obtenidos mediante XPS, en cuanto a %FSO, se concluye que el mejor oxidante para el coque de petróleo y flexicoque desmetalizado es el HNO_3 a las condiciones extremas de reacción (8 horas a 90 °C). Se destaca la diferencia en reactividad entre ambos materiales debido a su composición y estructura, cuya diferencia proviene del proceso de producción de cada uno de ellos. Además, estos materiales presentan considerables diferencias en cuanto a reactividad, comparado a las esferas de carbono; en las cuales el mejor oxidante es el KMnO_4 también a las condiciones extremas de reacción, este oxidante principalmente de base acuosa no es efectivo en la oxidación de los materiales no sintéticos (coque de petróleo y flexicoque desmetalizado). Esta diferencia se basa en el alto valor de área superficial microporosa y posiblemente baja hidrofobicidad, por la ausencia de materia volátil

hidrocarbonada en las esferas de carbono, lo que le confiere mayor contacto físico con el oxidante y por ende mayor oxidación.

El contenido de C, H y S en las muestras fue determinado, mediante análisis orgánico elemental, para evaluar el efecto que tienen los oxidantes sobre la muestra másica, no sólo en la superficie como se determina mediante XPS. En la Tabla 12 se expresan dichos resultados en relaciones atómicas, obtenidas a partir del porcentaje en peso dividido entre el peso atómico correspondiente.

Tabla 12. Relaciones atómicas H/C y S/C determinadas mediante análisis orgánico elemental de coque de petróleo, flexicoque desmetalizado y esferas de carbono modificados con diferentes oxidantes a distintas condiciones de reacción

Muestra	Coque de petróleo		Flexicoque desmetalizado		Esferas de carbono	
	H/C	S/C	H/C	S/C	H/C	S/C
Original	0,60	0,02	0,19	0,01	0,30	0,00
HNO ₃ -25°C	0,54-0,60	0,02	0,15-0,21	0,01	-	-
HNO ₃ -90°C	0,55-0,61	0,02	0,21	0,01	0,52	0
H ₂ SO ₄ -25°C	0,61	0,04	0,21-0,22	0,02	-	-
H ₂ SO ₄ -90°C	0,75-0,83	0,06	0,21-0,24	0,02	0,30	0,02
Mezcla-25°C	0,55-0,60	0,02	0,21	0,02	0,29	0,01
KMnO ₄ -25°C	0,54-0,56	0,02	0,20-0,21	0,01	-	-
KMnO ₄ -90°C	0,57-0,58	0,02	0,14-0,16	0,01	0,43	0,00
Fenton-45°C	0,52-0,58	0,02	0,19-0,23	0,01	0,36	0,00

Se reportan en intervalos (#-#) correspondientes a los tratamientos a 2h-8h. En los casos donde se presenta un único valor, para materiales tratados (no originales), este corresponde al tratamiento al tiempo máximo de reacción.

La relación H/C permite comparar, entre las muestras, la cantidad de hidrógeno por átomo de carbono, en la Tabla 12 se observa que los materiales carbonosos originales presentan relación H/C en el siguiente orden: Flexicoque desmetalizado < esferas de carbono < coque de petróleo. Se destaca el hecho de que esta relación es mucho mayor en el coque de petróleo que en el flexicoque desmetalizado, lo que evidencia la existencia de más hidrógeno en el coque de petróleo. Al realizar una

analogía en la estructura de estos materiales de carbono con el carbón activado, se puede decir que la molécula de este material supone la existencia de anillos aromáticos policondensados con cadenas laterales alifáticas (mayor contenido de hidrógeno), el aumento en la relación H/C se debe en parte a la existencia de estas cadenas alifáticas; adicionalmente, es conocido que el contenido de volátiles (hidrocarburos) del coque aumentan la relación H/C. Estas cadenas pueden servir como puntos de inicio de las reacciones de oxidación, por esta razón se evidencia mayor reactividad por parte del coque de petróleo respecto al flexicoque desmetalizado. Se observa que la relación S/C permanece constante para todos los tratamientos, excepto el de H_2SO_4 ; resulta evidente que esta relación aumenta debido a la introducción de grupos azufrados a las muestras, como lo observado en los resultados obtenidos mediante XPS. Es importante resaltar que las magnitudes de estos análisis no son comparables ya que el XPS es una técnica superficial, mientras que el análisis orgánico elemental ofrece resultados de toda la matriz de muestra.

La relación H/C da una posible explicación de los sitios activos de los materiales originales, lo cual puede explicar las diferencias de reactividad en cuanto a esta variable, especialmente para coque de petróleo y flexicoque desmetalizado que son los materiales más parecidos en cuanto a estructura carbonosa y área superficial microporosa, a diferencia de las esferas de carbono. Sin embargo, se debe tener cuidado en la interpretación de esta relación con los materiales modificados, ya que un aumento en la relación H/C, como ocurre para el coque de petróleo modificado con H_2SO_4 a $90\text{ }^\circ\text{C}$, se puede interpretar como aumento de la cantidad de hidrógeno, pero también como disminución de la cantidad de carbono; inclusive puede ocurrir que debido al aumento de la concentración de azufre debido a la adición de este elemento por parte del H_2SO_4 ocurra una disminución de la concentración de carbono para la misma cantidad de muestra analizada. Todo esto puede sustentar la propuesta de diversas hipótesis que se deben manejar con cautela, debido a la ambigüedad de la información proporcionada por este análisis. Se incluyen los valores para demostrar la hipótesis de los sitios activos mencionada anteriormente.

Para la evaluación del efecto del contenido metálico de los materiales carbonosos sobre la modificación superficial se determinó el contenido de metales presentes en los materiales carbonosos mediante FRX; los metales analizados, vanadio (V) y níquel (Ni), son los que se encuentran en mayor proporción en el coque de petróleo y flexicoque desmetalizado. En la Tabla 13 se presentan los porcentajes de remoción debido al tratamiento con los oxidantes, no se presentan resultados para esferas de carbono ya que estas no contienen metales porque son preparadas sintéticamente.

Tabla 13. Remoción de metales (V y Ni) en coque de petróleo y flexicoque desmetalizado por acción del tratamiento oxidativo

Oxidante	Coque de petróleo		Flexicoque desmetalizado	
	V, %	Ni, %	V, %	Ni, %
HNO ₃	48-100	39-100	51-88	11-39
H ₂ SO ₄	22-42	24-53	47-62	9-35
Mezcla	50-58	45-57	60-68	50-55
KMnO ₄	5-15	4-20	35-50	39-40
Fenton	9-10	6	8-10	5

Se presentan valores para el oxidante en general, los intervalos corresponden a la menor y mayor remoción; independientemente de las condiciones de reacción, pero en general esta tendencia aumenta con el tiempo de reacción y en mayor medida con la temperatura

En general, en la Tabla 13 se observa que los agentes oxidantes evaluados promueven lixiviación de los metales. Esta tendencia sobre los metales va de acuerdo a la funcionalización; es decir, a condiciones más agresivas se obtiene mayor funcionalización y también mayor remoción de metales. Se conoce que las condiciones más agresivas también favorecen la lixiviación ya que se trabaja con agentes que tienen gran capacidad de oxidar los metales presentes en la matriz carbonosa, como HNO₃ y H₂SO₄. No es posible definir si la lixiviación de metales tiene algún efecto catalítico sobre la funcionalización, al menos considerando la información generada por esta técnica analítica.

En la Tabla 13 se observa que con el HNO₃ se obtiene mayor remoción de metales en el coque de petróleo y el flexicoque desmetalizado. Es de esperar que los

metales de estos materiales se encuentren en formas diferentes, ya que provienen de procesos distintos. Durante la gasificación del coque para la obtención del flexicoque se van acumulando grandes cantidades de metales en el sólido carbonoso obtenido, gran parte de los metales del flexicoque son retirados en el proceso de desmetalización pero los metales remanentes se podrían encontrar de forma más estable dentro de la matriz carbonosa. Sin embargo, se observa que depende de la fuerza del oxidante para la completa remoción, aunque se debe recalcar que el flexicoque desmetalizado contiene el triple de metales que el coque, entonces un porcentaje de remoción similar para ambos implica la mayor cantidad expulsada de estos metales en el flexicoque desmetalizado, lo que indica que los metales del coque de petróleo se encuentran ocluidos en la matriz de carbono.

Mediante las titulaciones Boehm se demostró que las condiciones óptimas de oxidación, en cuanto a funcionalización ácida de los materiales carbonosos, es con tiempos de 8 horas a 90 °C con los oxidantes HNO_3 , H_2SO_4 y KMnO_4 . Para la mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ 3:1 se tiene que el tiempo máximo de reacción favorece la funcionalización ácida a 25 °C y para el reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}:\text{H}_2\text{O}_2$ 1:1), que es más efectivo a 45 °C, el tiempo de 8 horas registra mayor modificación. El HNO_3 resulta como el más efectivo para la funcionalización superficial oxigenada de coque de petróleo y flexicoque desmetalizado, seguido de los oxidantes Mezcla y H_2SO_4 con resultados similares. Los reactivos KMnO_4 y Fenton, que no resultan apropiados para la oxidación de coque de petróleo y flexicoque desmetalizado debido a la alta hidrofobicidad de estos materiales, muestran alta modificación para las esferas de carbono (especialmente con KMnO_4) debido a la alta área superficial del material sintético, lo que permite mayor interacción con los oxidantes acuosos. Queda claro que el efecto de la composición del material carbonoso es fundamental en la oxidación, no sólo desde el punto de vista físico que representa el contacto entre las fases oxidante-material carbonoso, sino también por la presencia de sitios activos que inicien la oxidación, estos sitios activos se componen de hidrocarburos fácilmente oxidables presentes en el coque de petróleo en mayor medida, y no necesariamente a la funcionalización oxigenada inicial; es por ello que este material

presenta la mayor funcionalización. Esta razón predomina sobre algún posible efecto que tenga el contenido metálico para favorecer las oxidaciones, contrario a esto lo que se observa es la extracción de dichos metales de la matriz carbonosa mientras aumenta la agresividad de la oxidación, lo que favorece la lixiviación. Es apreciable el efecto que tienen los oxidantes sobre la funcionalización de los materiales carbonosos; sin embargo, los análisis de DRX muestran que desde el punto de vista estructural no se observan mayores variaciones.

5.4. Determinación de la naturaleza de la funcionalización mediante FTIR y TGA-MS

La espectroscopía infrarroja mediante transformada de Fourier (FTIR) es uno de los métodos empleados para la determinación de funcionalización presente en materiales carbonosos [13]. Sin embargo, no es sencillo interpretar los espectros resultantes debido a que los picos obtenidos resultan de la suma de interacciones de diferentes tipos de grupos funcionales en la superficie del material carbonoso. Otra dificultad reside en la naturaleza del material carbonoso, debido a su comportamiento de cuerpo negro se originan grandes pérdidas por dispersión de radiación. En la Figura 29 se presentan algunos espectros obtenidos para coque de petróleo sometido a oxidaciones con HNO_3 a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tiempos de reacción.

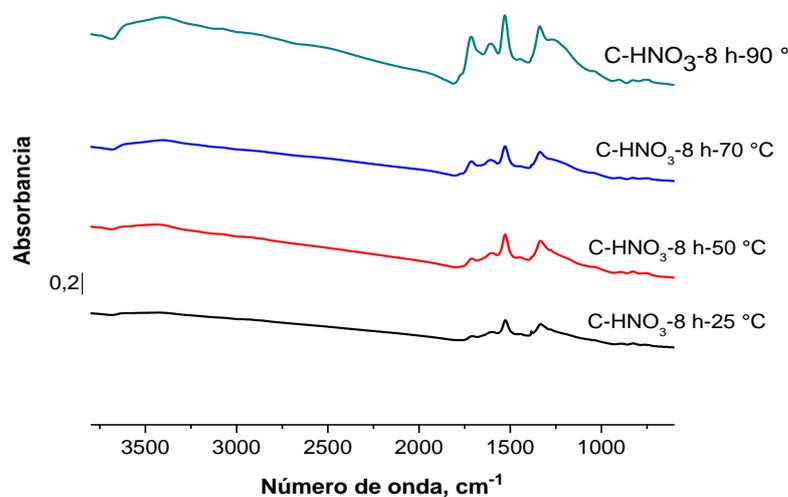


Figura 29. Espectros FTIR de coque de petróleo modificado con HNO_3 por tiempos de 8 horas a diferentes temperaturas

Se observan un número de bandas limitadas con poca absorbancia, además la intensidad relativa de los diferentes espectros no es comparable ya que las medidas no están normalizadas. Sólo es interesante la posición de las bandas y resulta difícil realizar análisis cuantitativo debido a los inconvenientes de la técnica. Sin embargo, en la Figura 29 se pueden diferenciar bandas en regiones de $1710\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$, estas indican la presencia de grupos funcionales oxigenados y se puede atribuir a vibración de enlace $\text{C}=\text{O}$ [12]. Usualmente las bandas debido a grupos que contengan enlace $\text{C}-\text{O}$ se encuentran en el intervalo $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, como la banda presentada en la Figura 29. Estos resultados se presentan en la mayoría de los materiales analizados, de resto resulta complicado determinar la funcionalización en el coque de petróleo, flexicoque desmetalizado y esferas de carbono mediante esta técnica. La Figura 30 muestra los espectros para las esferas de carbono modificadas, donde se confirma la limitación de la modalidad de la técnica empleada.

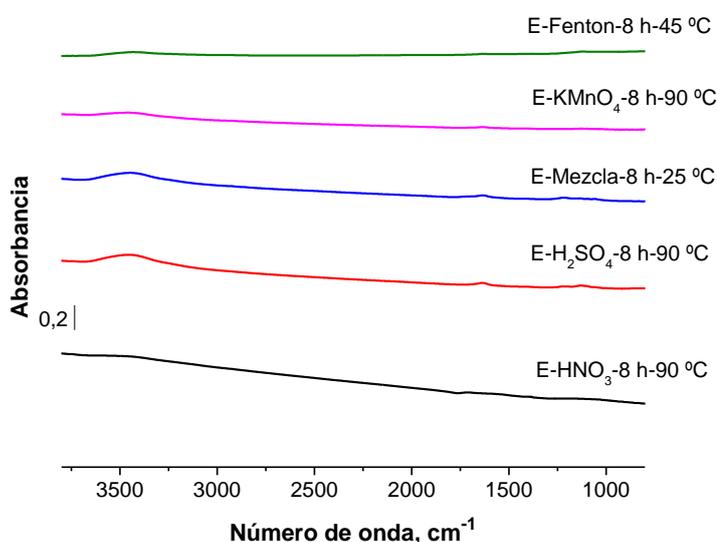


Figura 30. Espectros FTIR de esferas de carbono modificadas con diferentes oxidantes y temperaturas de reacción por tiempos de 8 horas

Se destaca en la Figura 30 que de los espectros FTIR de las esferas de carbono no se puede obtener información útil, debido a que estos materiales no presentan bandas de absorción para la determinación de grupos funcionales; alguna banda cerca de 3500 cm^{-1} puede atribuirse a la presencia de grupos O-H.

Debido a las escasas posibilidades de lograr la determinación de la funcionalización oxigenada en los materiales carbonosos, exclusivamente mediante FTIR, y complementar la información ya discutida previamente, se plantea el empleo de otra técnica como la TGA-MS.

TGA-MS se empleó para determinar la cantidad de oxígeno o grupos funcionales en los materiales carbonosos. La pérdida de masa total hasta la finalización del análisis a 1000 °C , en modo pirólisis, se puede relacionar con la cantidad total de oxígeno presente en la muestra modificada si se sustrae el valor de la muestra original; para eliminar así el efecto de la materia volátil que se desprende del material original. Además, mediante las señales de masa obtenidas en función de la temperatura, se obtiene información sobre los tipos de grupos oxigenados; considerando el

desarrollo reportado sobre el estudio de nanofibras de carbono [30]. Este análisis se realizó a todos los materiales originales, además de los obtenidos bajo las condiciones más agresivas de reacción de los distintos oxidantes; es decir, las muestras sometidas a modificación por 8 horas a 90 °C para HNO₃, H₂SO₄ y KMnO₄; 8 horas 25 °C para Mezcla (H₂SO₄:HNO₃ 3:1) y 8 horas 45 °C para reactivo Fenton (Fe²⁺:H₂O₂ 1:1). Para evitar repeticiones en cuanto a las condiciones de tratamiento, de aquí en adelante se presentarán sólo los agentes oxidantes, donde se sobreentiende que las condiciones de temperatura y tiempo de reacción son las mencionadas anteriormente. En la Figura 31 se presentan los termogramas de las muestras de coque de petróleo original y modificado con diferentes oxidantes y máximas temperaturas de reacción (según cada oxidante) por tiempos de 8 horas.

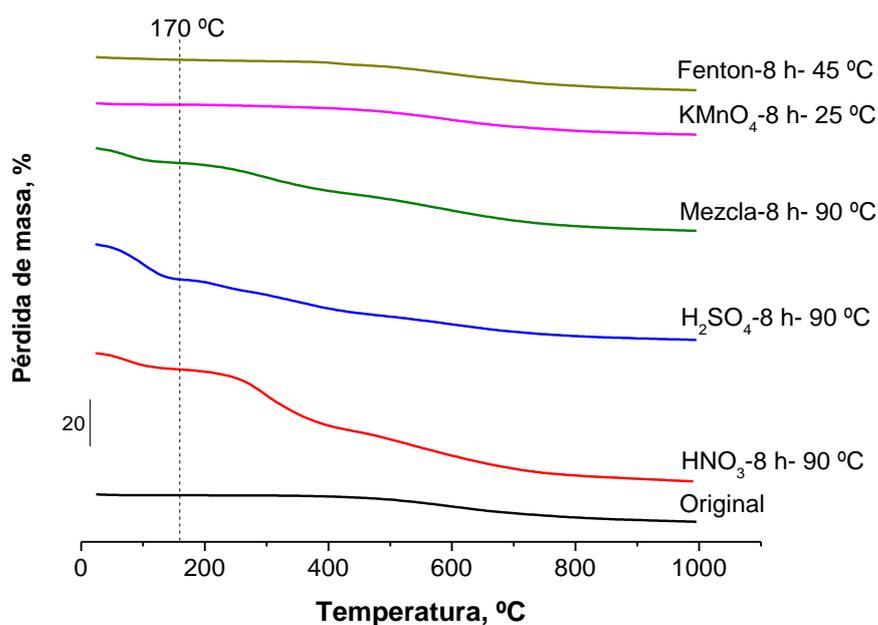


Figura 31. Termogramas obtenidos mediante TGA de coque de petróleo original y modificados con diferentes oxidantes por tiempos de 8 horas a diferentes temperaturas

En los termogramas obtenidos para las muestras de coque de petróleo, la pérdida de masa se relaciona a la cantidad de grupos oxigenados; sin embargo, Toebes plantea que la fracción de pérdida de masa por debajo de aproximadamente T=150

°C se debe al desprendimiento de agua fisisorbida [30]; por lo cual esta cantidad se debe restar al porcentaje de pérdida total para obtener la fracción correspondiente a los grupos funcionales oxigenados presentes en el material carbonoso, además de la materia volátil. En el caso de las muestras de coque de petróleo tratadas, esta temperatura se toma hasta 170 °C (la línea indicada en la Figura 31 muestra esta temperatura obtenida a partir de los termogramas realizados), ya que al obtener la primera derivada de la pérdida de masa en función de la temperatura (DTG) se obtiene una descripción gráfica de los eventos que ocurren durante la pirólisis. Para evidenciar esto en la Figura 32 se muestra como ejemplo la primera derivada de pérdida de masa (DTG) de la muestra tratada con H_2SO_4 , la cual presenta mayor pérdida de agua.

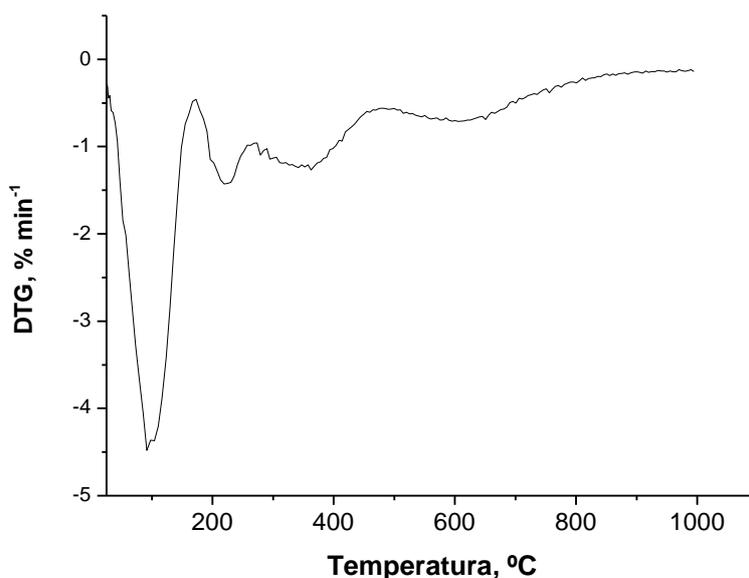


Figura 32. Primera derivada (DTG) de termograma de muestra de coque de petróleo modificada con H_2SO_4 por 8 horas a 90 °C

Se debe destacar que el procedimiento de oxidación o tratamiento incluye un tratamiento final de secado, por ende la cantidad de agua adsorbida no se debe interpretar como residuos de los lavados realizados después del tratamiento oxidativo. Adicionalmente, en la Figura 32 se evidencia que el evento de

desprendimiento de agua comienza inclusive por debajo de 100 °C, lo que resalta el hecho de que es agua adsorbida del ambiente. Aunque estas medidas no estén normalizadas en cuanto al tiempo de exposición al ambiente luego de la oxidación, sirven de referencia para determinar en primera instancia la funcionalización oxigenada de grupos que son afines al agua. También se observan otros eventos de pérdida de masa que serán discutidos más adelante.

La región a la izquierda de la línea punteada en la Figura 31 corresponde a la pérdida de masa debido al agua fisisorbida en las muestras de coque de petróleo. Para evidenciar el efecto de pérdida de masa de las muestras modificadas en función de la temperatura, en las Figuras 33 y 34 se muestran los termogramas de flexicoque desmetalizado y esferas de carbono con y sin modificación. Al igual que para el coque de petróleo, la pérdida de masa debido al agua fisisorbida se toma por debajo de 170 °C.

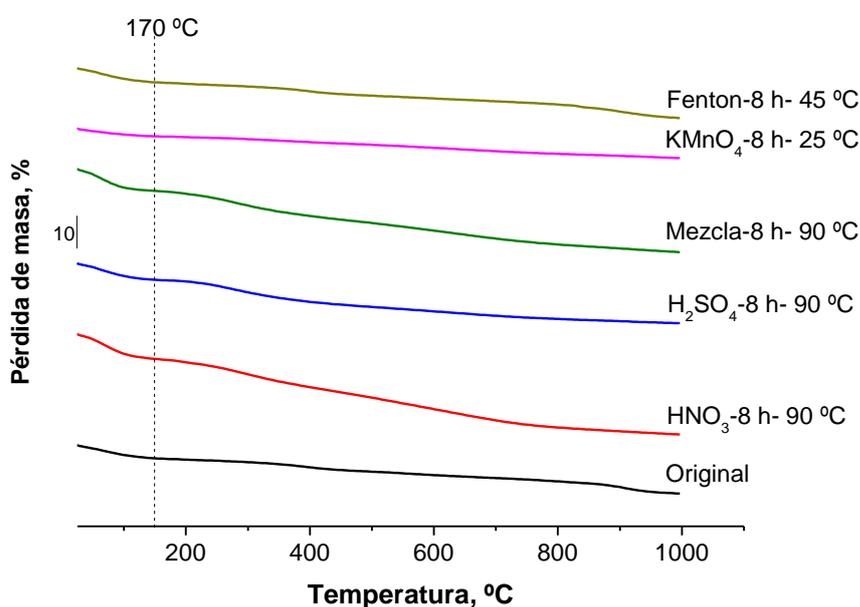


Figura 33. Termogramas obtenidos mediante TGA de flexicoque desmetalizado original y modificados con diferentes oxidantes por tiempos de 8 horas a diferentes temperaturas

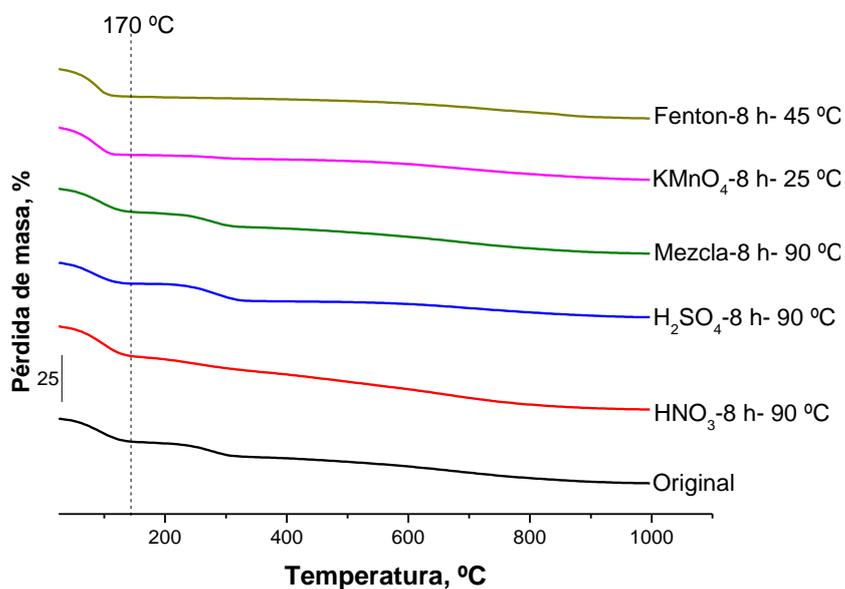


Figura 34. Termogramas obtenidos mediante TGA, de esferas de carbono originales y modificadas con diferentes oxidantes por tiempos de 8 horas a diferentes temperaturas

Un resumen de los resultados obtenidos en las Figuras 31, 33 y 34 se muestra en la Tabla 14, donde se incluyen los valores de área de la señal obtenida para H₂O ($m/z=18$) fisisorbida ($T < 170$ °C) mediante el cuadrupolo de masas.

Tabla 14. Porcentajes de pérdida de masa y valor de área de agua fisisorbida de muestras de coque de petróleo, flexicoque desmetalizado y esferas de carbono; originales y modificadas con diferentes oxidantes, tiempos y temperaturas de reacción

Muestra	Pérdida de masa, %		Área de agua fisisorbida $\times 10^{-5}$, °C u.a
	25-170, °C	170-1000, °C	
C-Original	0,4	11,2	0,4018
C-HNO ₃ -8 h- 90 °C	7,1	47,0	2,1070
C-H ₂ SO ₄ -8 h- 90 °C	15,2	25,3	4,2895
C-Mezcla-8 h- 25 °C	6,7	28,4	1,5503
C-KMnO ₄ -8 h- 90 °C	0,7	12,6	0,4883
C-Fenton-8 h- 45 °C	1,2	12,8	0,5078
F-Original	4,4	10,6	1,2260
F-HNO ₃ -8 h- 90 °C	8,1	22,9	2,1851
F-H ₂ SO ₄ -8 h- 90 °C	5,5	13,1	1,6715
F-Mezcla-8 h- 25 °C	7,2	18,5	2,0383
F-KMnO ₄ -8 h- 90 °C	2,6	6,6	1,0222
F-Fenton-8 h- 45 °C	4,7	10,8	1,4515
E-Original	12,7	21,3	2,7370
E-HNO ₃ -8 h- 90 °C	16,6	27,1	4,0617
E-H ₂ SO ₄ -8 h- 90 °C	11,4	17,4	3,1229
E-Mezcla-8 h- 25 °C	12,7	21,3	2,9642
E-KMnO ₄ -8 h- 90 °C	14,7	12,9	3,5744
E-Fenton-8 h- 45 °C	15,1	11,2	4,1796

Los tratamientos de las muestras se encuentran indicados como X-Oxidante-Tiempo-Temperatura, donde X=C, F ó E (Coque de petróleo, Flexicoque desmetalizado o Esferas de carbono)

Para el coque de petróleo se observa un claro aumento en la cantidad de agua adsorbida en las muestras modificadas respecto a la original, lo que evidencia el hecho de un aumento en la funcionalización oxigenada. Al ordenar las muestras en orden creciente en función de la cantidad de agua adsorbida (pérdida de masa entre 25 y 170 °C) se obtiene: Original < KMnO₄ < Fenton < Mezcla < HNO₃ < H₂SO₄. Este resultado concuerda con el de área de agua fisisorbida mostrado en la Tabla 14, obtenido a partir de la señal correspondiente al agua (m/z=18) a temperatura menor de 170 °C, con base a este se tiene el siguiente orden: Original < KMnO₄ < Fenton < Mezcla < HNO₃ < H₂SO₄; lo que corrobora el hecho mencionado anteriormente.

Al comparar estos resultados con los obtenidos mediante XPS de %FSO y relaciones atómicas (Figuras 23 y 24) se evidencia el hecho de que la muestra de coque tratada con H_2SO_4 a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 8 horas no presenta la mayor funcionalización y el contenido O/C, al contrario estos corresponden al tratamiento con HNO_3 ; sin embargo, la muestra tratada con H_2SO_4 presenta mayor cantidad de agua fisisorbida y aunque es menor el %FSO y la relación O/C, la relación S/C es mucho mayor, lo que indica mayor contenido de azufre superficial en forma de grupos funcionales azufrados; estos grupos funcionales podrían ser responsables de la mayor cantidad de agua fisisorbida en las muestras de coque modificadas.

Para el flexicoque desmetalizado original se observa que el porcentaje de pérdida de agua fisisorbida ($25\text{-}170\text{ }^\circ\text{C}$) es 4,4, mucho mayor que el correspondiente al coque de petróleo original (0,4); esto debido a que el flexicoque desmetalizado original posee mayor funcionalización oxigenada que el coque de petróleo, como se puede observar en las Figuras 23 y 25, al igual que la relación O/C es mayor (Figuras 24 y 26), como se comentó anteriormente esto puede ser debido al proceso de gasificación del cual proviene el flexicoque.

Sin embargo, el orden obtenido en función del porcentaje de pérdida de masa debido al agua fisisorbida ($25\text{-}170\text{ }^\circ\text{C}$) es el siguiente: $\text{KMnO}_4 < \text{Original} < \text{Fenton} < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{Mezcla} < \text{HNO}_3$; este orden es el mismo que resulta de las áreas de agua fisisorbida para flexicoque desmetalizado mostrado en la Tabla 14 ($m/z=18$), pero es diferente al obtenido para coque de petróleo (caso discutido anteriormente). Para el flexicoque desmetalizado la cantidad de agua fisisorbida resultante del tratamiento con KMnO_4 es menor a la del mismo material sin modificación, este hecho se evidencia en los resultados obtenidos mediante XPS donde el valor %FSO de la muestra de KMnO_4 es menor al de la muestra original. Sin embargo, el tratamiento con reactivo Fenton resulta en un menor %FSO neto pero mayor proporción de grupos SO_x ; debido a que estos grupos SO_x tienen mayor afinidad con el H_2O se reporta mayor cantidad de agua fisisorbida del reactivo Fenton respecto al KMnO_4 ;

con el resto de los oxidantes Mezcla, H_2SO_4 y HNO_3 no se presentan diferencias tan marcadas.

Las esferas de carbono presentan grandes cantidades de pérdida de peso debido al agua fisisorbida, respecto al resto de materiales originales; sin embargo, no se debe interpretar que esta provenga únicamente de la funcionalización superficial oxigenada presente en las esferas, la cual es comparable a la del flexicoque desmetalizado. Debe considerarse que parte de esta agua adsorbida es debido al alto valor de área superficial que presenta el material, parecido a la adsorción de agua por parte de sólidos con alta área microporosa. Esta pérdida de peso en los materiales modificados presenta valores superiores de hasta 3,9 % respecto del original; no obstante, debido a lo comentado anteriormente (relacionado al área superficial) este parámetro no es el más idóneo para la comparación de los grupos funcionales de las esferas de carbono modificadas. Adicionalmente, no es posible establecer relaciones directas en la estimación de algún posible efecto de forma individual, ya que el tratamiento oxidativo aumenta la funcionalización pero también aumenta el área superficial, por lo que estos efectos pueden estar combinados y afectar no siempre de la misma forma. En todo caso, la adsorción de agua resulta en una característica interesante de los materiales modificados, de la cual se pueden deducir algunas tendencias, más no se debe llegar a conclusiones que puedan resultar erróneas debido a que este no es un análisis normalizado a las propiedades de todas las muestras.

Una vez sustraída la pérdida de masa debido al agua fisisorbida (25-170 °C) al porcentaje de pérdida total (25-1000 °C) se obtiene como resultado la fracción de pérdida de masa debido a los grupos funcionales (además de los volátiles) presentes en los materiales carbonosos (170-1000 °C) observada en la Tabla 14; como se mencionó anteriormente este valor se asocia a la funcionalización oxigenada. Para el coque de petróleo, debido a la pérdida de masa en esta región de temperatura, se obtiene el siguiente orden: Original < KMnO_4 ≈ Fenton < H_2SO_4 < Mezcla < HNO_3 ; este orden concuerda con el obtenido mediante XPS (Figura 23),

excepto que en XPS la funcionalización de KMnO_4 es superior a la del reactivo Fenton; pero es un orden válido en una primera aproximación de funcionalización. Además, resulta evidente que los oxidantes con menor modificación (KMnO_4 y Fenton) tienen porcentajes de pérdida que difieren en apenas 1,4 % del valor original; mientras que los oxidantes más efectivos, en cuanto a modificación, presentan valores mayores. En especial el HNO_3 con 47 % de pérdida (incluyendo materia volátil), con el que se obtuvo mayor funcionalización.

En lo que respecta al flexicoque desmetalizado se obtiene el siguiente orden $\text{KMnO}_4 < \text{Original} \approx \text{Fenton} < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{Mezcla} < \text{HNO}_3$, donde el tratamiento con KMnO_4 presenta un valor de pérdida inclusive menor al original, y el reactivo Fenton presenta fracción de pérdida aproximadamente igual al no modificado; sin embargo, el análisis por XPS muestra lo contrario (funcionalización por reactivo Fenton menor al original). Esta tendencia parece indicar que en los casos donde la modificación no es tan diferente del valor original, la pérdida de peso no necesariamente se correlaciona con la funcionalización o presenta valores muy parecidos.

Si se ordenan las muestras de las esferas de carbono modificadas en cuanto al porcentaje de pérdida de masa en la región de temperatura de 170 a 1000 °C se obtiene: $\text{Fenton} < \text{KMnO}_4 < \text{H}_2\text{SO}_4 < \text{Original} = \text{Mezcla} < \text{HNO}_3$. No se evidencia correlación entre estos valores y los obtenidos mediante XPS, probablemente (como se ha observado en casos anteriores) esto sea debido a la estructura diferente de las esferas de carbono en comparación con los materiales no sintéticos, además de otros factores que puedan gobernar sobre este comportamiento que aún se desconocen.

Según los resultados obtenidos mediante TGA se puede obtener alguna estimación sobre la funcionalización de los materiales carbonosos modificados, según la pérdida de peso total y de cierta manera con el porcentaje de agua fisisorbida. Sin embargo, estas tendencias también dependen de los materiales volátiles presentes en el material de carbono, lo que puede afectar este análisis; por ello se debe

complementar con análisis de los productos de la pirólisis en atmósfera inerte de los materiales carbonosos modificados.

Se conoce que la funcionalización oxigenada presente en los materiales de carbono es fundamentalmente de tipo CO_x , NO_x y SO_x ; estos grupos funcionales se descomponen térmicamente bajo las condiciones en las que se realiza el TGA formando productos gaseosos derivados de la funcionalización. Los gases son analizados directamente mediante un cuadrupolo de masas acoplado al TGA (la técnica se representa mediante TGA-MS), con lo que se obtiene información directa de la funcionalización, principalmente mediante el estudio de CO ($m/z=28$), CO_2 ($m/z=44$), NO ($m/z=30$), NO_2 ($m/z=46$), SO ($m/z=48$) y SO_2 ($m/z=64$).

Debido a las condiciones operacionales de TGA-MS (velocidad de calentamiento y flujo de gas de arrastre) no es posible obtener de manera directa la relación entre la señal analizada y algún grupo funcional específico presente en la matriz carbonosa; más bien el perfil de evolución obtenido para el producto de pirólisis analizado (sea CO , CO_2 , NO , NO_2 , SO ó SO_2) resulta de la sumatoria de las contribuciones de cada grupo funcional en todo el intervalo de temperatura analizado. Para tener una estimación de la contribución de cada grupo funcional al perfil obtenido, se debe realizar un proceso de deconvolución al mismo; el cual consiste en separar las contribuciones de grupos procedentes de diferentes temperaturas mediante un ajuste matemático de la curva sumatoria (deconvolución). Este ajuste permite obtener la temperatura a la cual se descompone algún grupo y la concentración relativa del mismo en la muestra, lo que permite la identificación del grupo funcional y la proporción del mismo en el material carbonoso. Los detalles de como se realiza este procedimiento se presentaron en la Sección 4.4.

Debido a la cantidad de muestras generadas y la combinación de productos gaseosos obtenidos para cada una de ellas, este análisis se presentará de manera sistemática. En primer lugar, debido a que se ha mencionado repetidas veces en secciones anteriores las diferencias que presentan el coque de petróleo, flexicoque

desmetalizado y esferas de carbono en cuanto a sus características (como área superficial, contenido de metales, estructura, contenido de volátiles, entre otras), se considera prudente el análisis de los materiales originales, ya que se prevé que existan ciertas diferencias.

En la Figura 35 se muestran los perfiles y su deconvolución de CO ($m/z=28$) y CO₂ ($m/z=44$) para los materiales originales analizados: coque de petróleo, flexicoque desmetalizado y esferas de carbono.

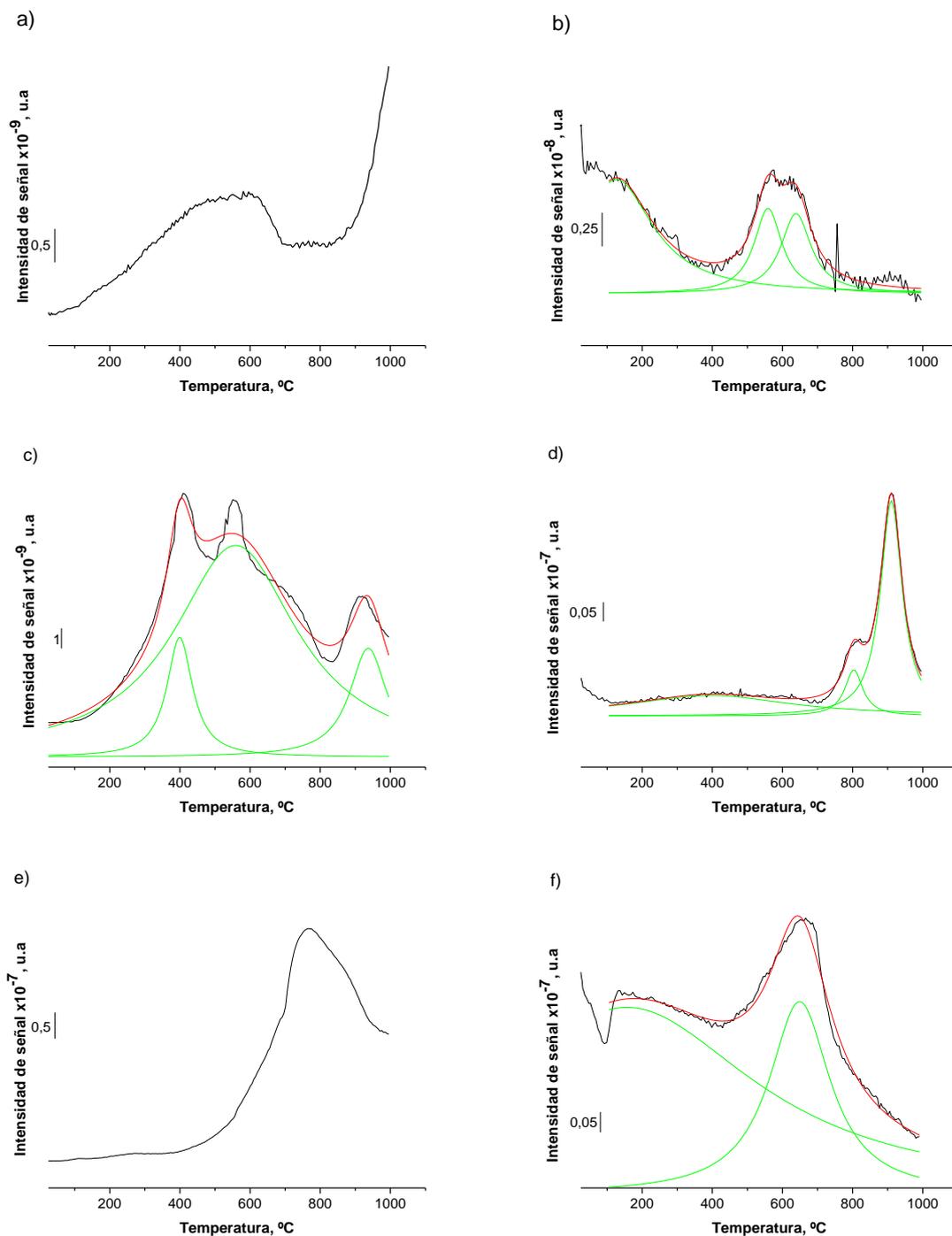


Figura 35. Perfiles de evolución (TGA-MS) (negro), picos resultantes de la deconvolución (verde) y ajuste (rojo) de materiales carbonosos originales: a) y b) Coque de petróleo; c) y d) Flexicoque desmetalizado; e) y f) Esferas de carbono. Izquierda, CO₂; derecha, CO

En algunos casos, como Figuras 35a y 35e, no se obtuvo deconvolución satisfactoria, ya que los perfiles de evolución presentan un solo pico y este es de muy poca intensidad para el caso del coque de petróleo (Figura 35a). Para el resto se obtuvo ajuste satisfactorio con dos picos excepto en la Figura 35c donde se realizó el ajuste con 3 picos. La información de los picos en cuanto al área y temperatura de los mismos se encuentra resumida en la Tabla 15.

Tabla 15. Temperaturas y áreas de picos resultantes de la deconvolución a los perfiles de CO₂ y CO para los materiales carbonosos originales

Material carbonoso	CO ₂			CO		
	Pico	Temperatura, °C	Área, °C u.a	Pico	Temperatura, °C	Área, °C u.a
Coque de petróleo	CO1	500	$8,49 \times 10^{-7}$	COI	127	$3,40 \times 10^{-6}$
				COII	559	$9,68 \times 10^{-7}$
				COIII	639	$9,91 \times 10^{-7}$
Flexicoque desmetalizado	FO1	399	$8,32 \times 10^{-7}$	FOI	394	$4,78 \times 10^{-6}$
	FO2	559	$7,13 \times 10^{-6}$	FOII	804	$1,21 \times 10^{-6}$
	FO3	937	$1,10 \times 10^{-6}$	FOIII	911	$6,77 \times 10^{-6}$
Esferas de carbono	EO1	808	$2,58 \times 10^{-5}$	EOI	156	$6,62 \times 10^{-5}$
				EOII	649	$1,60 \times 10^{-5}$

Los picos se encuentran indicados como XO#, donde X= C, F ó E (Coque de petróleo, Flexicoque desmetalizado o Esferas de carbono). La letra O se incluye para indicar que se trata de materiales originales. # corresponde al número de pico resultante de la deconvolución, #=1, 2, 3 (pico de CO₂) y I, II, III (pico de CO)

Las temperaturas de cada pico presentadas en la Tabla 15 se ilustran en la Figura 36, se destacan algunas similitudes entre temperaturas para distintos materiales, lo que posibilita la identificación de grupos funcionales.

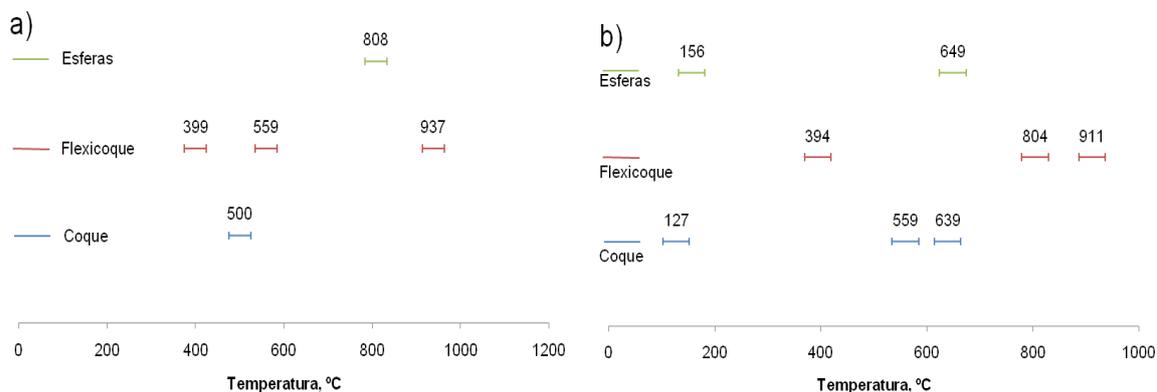


Figura 36. Temperaturas de picos resultantes de deconvolución de perfiles de evolución: a) CO₂ y b) CO. Obtenidos mediante TGA-MS realizado a materiales carbonosos originales

Aunque el procedimiento de deconvolución realizado a los perfiles de evolución obtenidos se ajusta de manera satisfactoria en la mayoría de los casos analizados, se debe mencionar que la asignación de cada pico a un grupo funcional específico es una tarea difícil, tomando en cuenta que existe controversia en la literatura sobre esta asignación [12]. Sin embargo, se han establecido algunas tendencias: a) los picos de CO₂ corresponden a ácidos carboxílicos a bajas temperaturas y lactonas a altas temperaturas, b) los anhídridos carboxílicos generan simultáneamente un pico para CO y otro para CO₂, c) fenoles, éteres y carbonilos generan picos para CO, d) estructuras tipo pirona generan las temperaturas más altas de generación de CO y e) las temperaturas de desorción de grupos carbonilos (semiquinonas) son más bajas que las mencionadas anteriormente. Estas tendencias se pueden emplear para la determinación de ciertos grupos funcionales: ácidos carboxílico, anhídridos carboxílicos, carbonilos y estructuras tipo pirona [12].

En primer lugar, en los resultados de la Figura 36a, se observa que existen dos grupos de temperaturas, uno entre 399 y 559 °C y otro entre 808 y 937 °C. En el primer grupo de temperaturas se encuentra el coque de petróleo original, con el cual no se obtuvo ajuste satisfactorio; sin embargo se observa en la Figura 35a, que se registró un aumento de CO₂ entre 200 y 600 °C, aunque la señal obtenida fue de

muy poca intensidad; lo que evidencia la poca funcionalización del coque de petróleo original, demostrado por los resultados de XPS. En este punto es necesario aclarar que las magnitudes de ambas técnicas no son directamente comparables. Tomando en cuenta esto y que el pico de máxima generación de CO₂ por parte del coque de petróleo se encuentra a 500 °C, se puede atribuir la máxima contribución por parte de grupos lactona, ya que según otros autores [13] (ver Tabla 4) la temperatura de este grupo funcional se puede encontrar en 190-650 °C, 350-400 °C, 627 °C. Se resalta que los resultados anteriores demuestran la diversidad de la información disponible en cuanto a la asignación de grupos funcionales; sin embargo, ellos concuerdan que los picos de CO₂ generados a menor temperatura (250 °C, 100-350 °C y 200-250 °C) corresponden a ácidos carboxílicos, por esa razón se asigna la temperatura de 500 °C a grupos lactonas.

En cuanto al flexicoque desmetalizado se tienen dos picos en el primer grupo, uno a 399 °C y otro a 559 °C; este último se asigna a grupos lactonas, debido a un razonamiento similar al del coque de petróleo. Como se ha comentado anteriormente, respecto a las diferencias de los materiales, no se espera que los perfiles sean iguales y por ende tampoco las temperaturas. El otro pico del primer grupo FO1 (399 °C) puede asignarse a ácidos o anhídridos carboxílicos, se obtienen anhídridos carboxílicos si se obtiene un pico de CO a una temperatura similar. En la Figura 36b se observa un pico a temperatura similar, FOI (394 °C), por ello se descarta la posibilidad de ácido carboxílico; además se espera que estas temperaturas sean más bajas (<250 °C). El segundo grupo de temperaturas observado en la Figura 36a (808-937 °C), son temperaturas demasiado altas para la asignación de grupos lactonas. Zhou y colaboradores realizaron deconvoluciones a perfiles de evolución de CO₂ de nanofibras de carbono modificadas con diversos oxidantes en fase líquida (HNO₃ y HNO₃:H₂SO₄) y obtuvieron picos de CO₂ a temperatura de aproximadamente 880 °C, aunque sin éxito en la identificación de la funcionalización debido a estas altas temperaturas.

En la Figura 36b se observan picos a temperaturas muy bajas como el COI (127 °C) y EOI (156 °C) (se destaca que la nomenclatura de los picos es la presentada en la Tabla 15), Zhou reporta un comportamiento similar en su análisis y lo atribuye a CO adsorbido en la superficie del material carbonoso de manera similar a lo que ocurre en superficies metálicas [12].

Por los resultados obtenidos anteriormente a partir de la Figura 36a, los picos FOI (394 °C) y FO1 (399 °C) fueron atribuidos a anhídridos carboxílicos. En la Figura 36b se observa otro grupo de picos: COII (559 °C), COIII (639 °C) y EOII (649 °C); se conoce que los grupos funcionales que generan CO son fenol, éter, carbonilo, anhídrido carboxílico y estructuras tipo pirona. De todos estos, los únicos que presentan temperaturas tan bajas como las obtenidas son fenoles y éteres; otros autores [13] (ver Tabla 4) reportan que los fenoles y éteres se generan a temperaturas entre 600 y 700 °C, por ende los picos COIII y EOII se atribuyen a estos grupos, y el pico COII que presenta temperatura más baja es debido a grupos hidroxilos R-OH (menos estables que los fenoles Ar-OH) [12].

Adicionalmente, en la Figura 36b se observa que el flexicoque desmetalizado presenta los picos de más alta temperatura FOII (804 °C) y FOIII (911 °C), según las tendencias comentadas anteriormente estos picos se deben a la presencia de carbonilos; en estructuras tipo pirona presentan las temperaturas más altas de evolución de CO, y las semiquinonas a más bajas [12]. Otros autores presentan los mismos intervalos de temperatura para ambos grupos: 700-980 °C y 800-900 °C [13]; por ello resulta difícil la discriminación entre estos grupos; sin embargo, queda claro que son grupos carbonilo y que los más estables (quinonas) se obtienen a mayores temperaturas. Debido a la ambigüedad, estos serán presentados como grupos carbonilo, sin especificar si se trata de semiquinonas o quinonas.

Los resultados obtenidos de la deconvolución de los perfiles de evolución de CO₂ y CO de los materiales originales se encuentran resumidos en la Tabla 16, se incluyen relaciones porcentuales relativas de cada tipo de grupos, calculadas mediante las

áreas de cada pico de deconvolución. Este cálculo es una aproximación muy general ya que no se puede estimar de manera inequívoca si cada especie genera únicamente algún producto, depende del método de deconvolución pero se puede emplear para realizar comparaciones entre los materiales analizados.

Tabla 16. Grupos funcionales oxigenados de materiales carbonosos originales identificados mediante deconvolución de perfiles de evolución de CO₂ y CO obtenidos mediante TGA-MS

Material	Pico*- Temperatura en °C	Grupo funcional	Distribución de grupos**, %	Razón de aumento***
Coque de petróleo	COI-500	Lactona	30	14
	COI-127	CO adsorbido	-	
	COII-559	Hidroxilo	34	
	COIII-639	Fenol o éter	35	
Flexicoque desmetalizado	FO1-399	Anhídrido carboxílico	27	-
	FOI-394	Lactona	34	
	FO2-559	No identificado	-	
	FO3-937	Carbonilo	39	
	FOII-804 FOIII-911			
Esferas de carbono	EO1-808	No identificado	-	77
	EOI-156	CO adsorbido	-	
	EOII-649	Fenol o éter	100	

*Los picos se encuentran indicados según nomenclatura mostrada en la Tabla 15.

**La determinación de la distribución de grupos se realiza con las áreas de cada pico presentadas en la Tabla 15, no se toman en cuenta los picos no atribuidos a grupos funcionales.

*** La razón de aumento se determina a partir de las relaciones de áreas totales de los grupos funcionales (sumatorias), respecto al flexicoque desmetalizado (mayor funcionalización).

En la Tabla 16 se observa que el coque de petróleo tiene proporción similar de grupos funcionales lactonas, hidroxilos y fenoles o éteres, aunque un poco más de contribución por parte de los últimos. El flexicoque desmetalizado presenta mayor funcionalización por parte de grupos carbonilo (quinonas o semiquinonas), con menor proporción de lactonas y anhídridos carboxílicos. A diferencia de estos, las esferas de carbono presentan únicamente funcionalización tipo fenol o éter. Se destaca que el flexicoque desmetalizado presenta la mayor funcionalización, las

esferas de carbono presentan un 77 % de la funcionalización total, respecto al flexicoque desmetalizado, diferente al coque de petróleo que presenta un 14 %. Esta tendencia en funcionalización total ratifica los resultados obtenidos mediante XPS para los materiales originales: coque de petróleo < esferas de carbono < flexicoque desmetalizado (ver Sección 5.3.).

Como se comentó inicialmente los materiales carbonosos presentan ligeras diferencias en cuanto a las temperaturas de los picos de cada perfil de evolución analizado. Por esta razón a continuación se presentan los resultados obtenidos para el coque de petróleo modificado con diferentes oxidantes bajo condiciones extremas de reacción. En las Figuras 37 y 38 se muestran las deconvoluciones de los perfiles de evolución CO_2 y CO de las muestras de coque de petróleo modificadas.

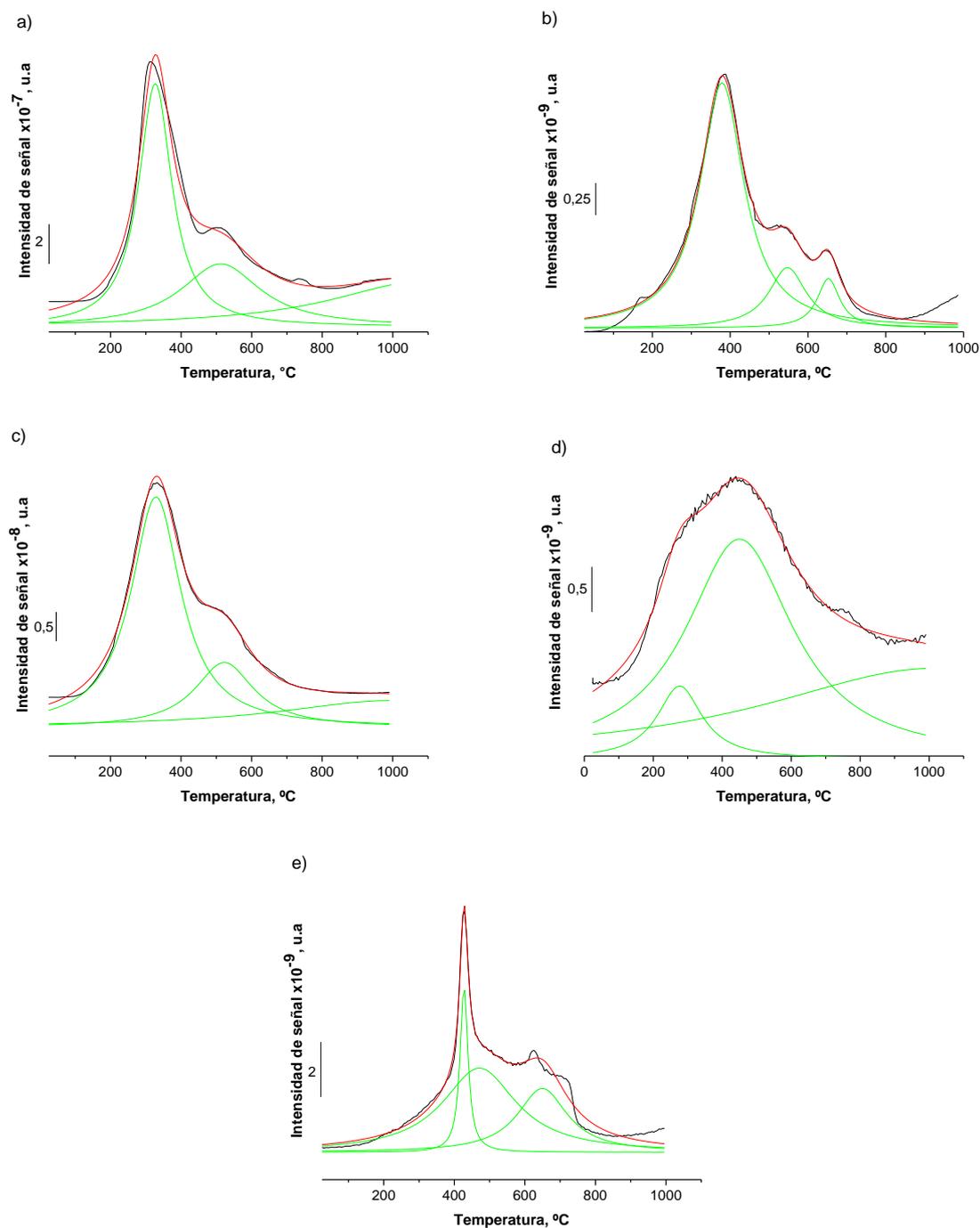


Figura 37. Perfiles de evolución de CO₂ (TGA-MS) (negro), picos resultantes de la deconvolución (verde) y ajuste (rojo) de coque de petróleo modificado: a) HNO₃-8 h-90 °C, b) H₂SO₄-8 h-90 °C, c) Mezcla-8 h-25 °C, d) KMnO₄-8 h-90 °C y e) Fenton-8 h-45 °C

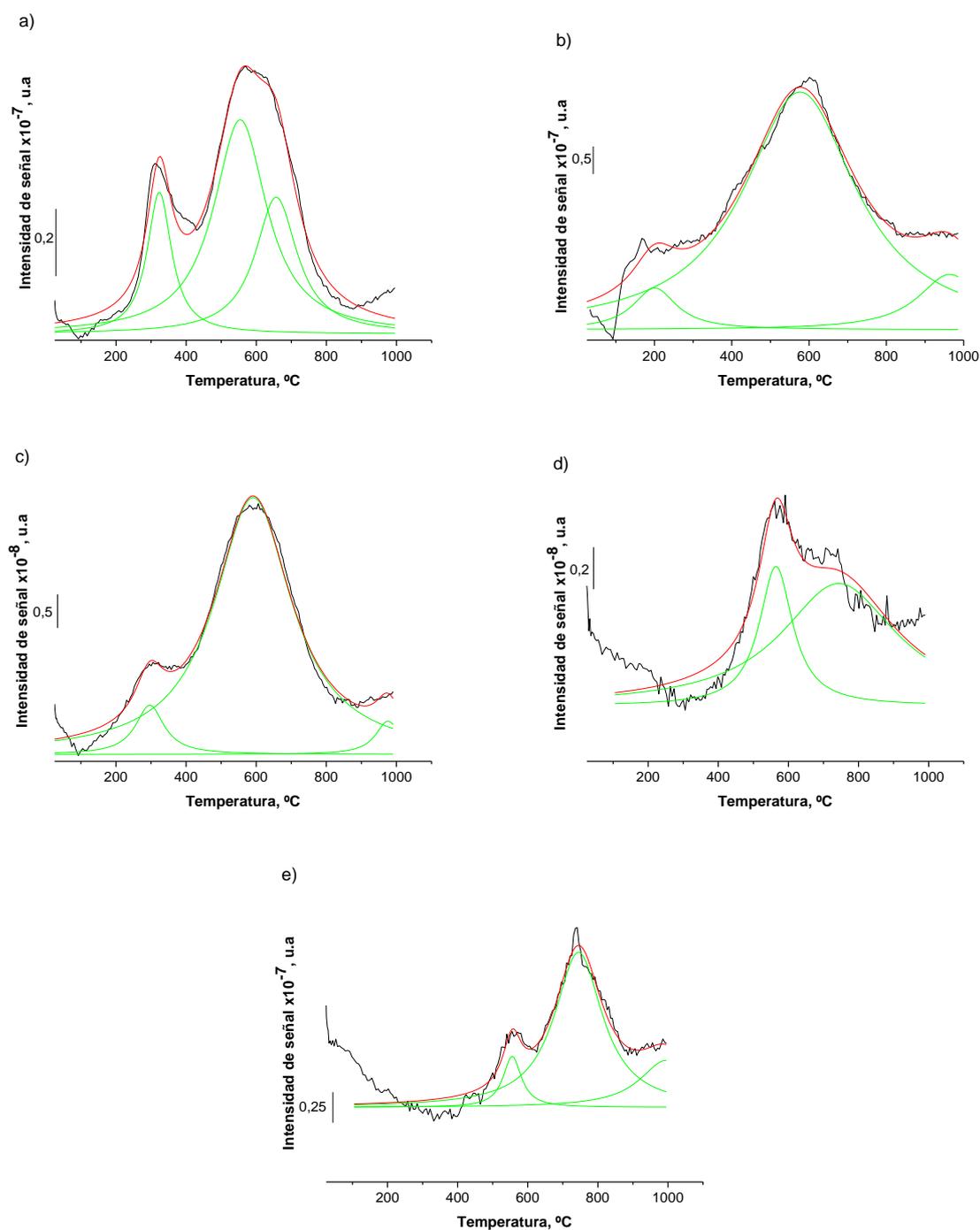


Figura 38. Perfiles de evolución de CO (TGA-MS) (negro), picos resultantes de la deconvolución (verde) y ajuste (rojo) de coque de petróleo modificado: a) HNO₃-8 h-90 °C, b) H₂SO₄-8 h-90 °C, c) Mezcla-8 h-25 °C, d) KMnO₄-8 h-90 °C y e) Fenton-8 h-45 °C

En la Figura 38 se destaca que el ajuste por debajo de 200 °C no es adecuado al perfil de evolución de CO (m/z=28) obtenido; sin embargo, la señal de CO coincide con la de N₂ (m/z=28) y por ende el perfil obtenido se ve afectado por los cambios de concentración de N₂ en el sistema y no propiamente por la generación de CO a temperaturas por debajo de 200 °C, hecho que si ocurre a temperaturas mayores como se observa en todos los perfiles de evolución de CO mostrados en la Figura 38.

Los datos obtenidos a partir de las deconvoluciones mostradas en las Figuras 37 y 38 se muestran en la Tabla 17.

Tabla 17. Temperaturas y áreas de picos resultantes de la deconvolución a los perfiles de CO₂ y CO, obtenidos a partir de muestras de coque de petróleo modificadas con diferentes oxidantes y temperaturas de reacción por 8 horas

Material carbonoso	CO ₂			CO		
	Pico	Temperatura, °C	Área, °C u.a	Pico	Temperatura, °C	Área, °C u.a
C-HNO ₃ -8 h-90 °C	C1	327	2,24 x10 ⁻⁵	CI	324	5,57 x10 ⁻⁶
	C2	512	1,39 x10 ⁻⁵	CII	554	1,83 x10 ⁻⁵
	C3	1088	2,35 x10 ⁻⁵	CIII	657	9,23 x10 ⁻⁶
C-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C	C4	379	4,29 x10 ⁻⁶	CIV	201	1,69 x10 ⁻⁶
	C5	547	9,03 x10 ⁻⁷	CV	577	2,48 x10 ⁻⁵
	C6	653	4,45 x10 ⁻⁷	CVI	964	3,24 x10 ⁻⁶
C-Mezcla-8 h-25 °C	C7	329	1,08 x10 ⁻⁵	CVII	296	1,14 x10 ⁻⁶
	C8	523	3,61 x10 ⁻⁶	CVIII	591	1,62 x10 ⁻⁵
	C9	996	5,64 x10 ⁻⁶	CIX	976	6,66 x10 ⁻⁷
C-KMnO ₄ -8 h-90 °C	C10	277	2,01 x10 ⁻⁷	CX	564	1,18 x10 ⁻⁶
	C11	450	1,45 x10 ⁻⁶	CXI	744	3,59 x10 ⁻⁶
	C12	1014	1,91 x10 ⁻⁶			
C-Fenton-8 h-45 °C	C13	428	2,59 x10 ⁻⁷	CXII	556	4,23 x10 ⁻⁷
	C14	471	1,22 x10 ⁻⁶	CXIII	745	3,39 x10 ⁻⁶
	C15	650	6,29 x10 ⁻⁷	CXIV	995	1,13 x10 ⁻⁶

Los picos se encuentran indicados como X#, donde X= C (Coque de petróleo). # corresponde al número de pico resultante de la deconvolución. #=1, 2, 3, ... (pico de CO₂) y I, II, III, ... (pico de CO). Los tratamientos se indican como X-Oxidante-Tiempo-Temperatura

Las temperaturas de los picos presentados en la Tabla 17 se esquematizan en la Figura 39.

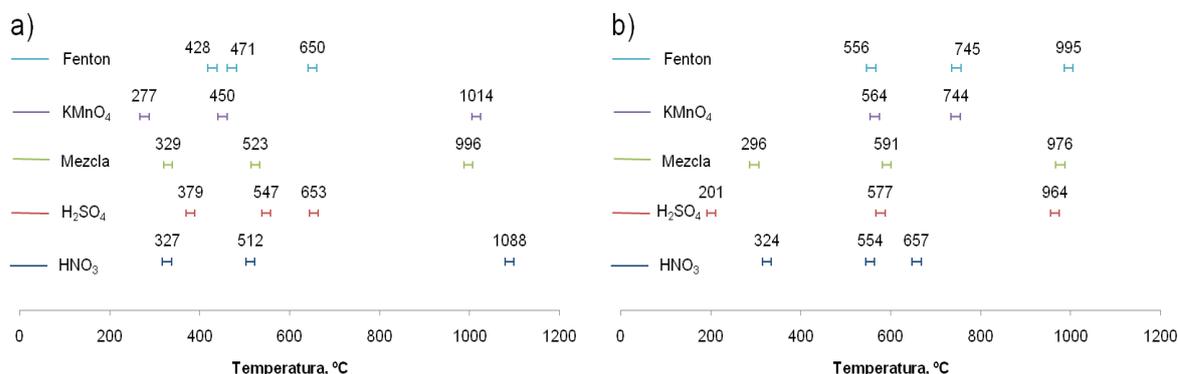


Figura 39. Temperaturas de picos resultantes de deconvolución de perfiles de evolución de: a) CO₂ y b) CO. Obtenidos mediante TGA-MS de muestras de coque de petróleo modificadas con diferentes oxidantes, a condiciones extremas (tiempos y temperaturas de reacción)

En la Figura 39a se observan las temperaturas obtenidas para las muestras de coque de petróleo modificadas con diferentes oxidantes. En primer lugar, se destaca que el tratamiento C-HNO₃-8 h-90 °C (presentado como HNO₃ en la Figura 39a) presenta tres picos, uno de ellos a 1088 °C (C3), el cual no tiene ningún significado físico ya que el análisis TGA-MS fue realizado hasta 1000 °C. Este se obtuvo del ajuste matemático realizado al perfil de evolución, por ello se descarta que provenga de algún tipo de funcionalización. Los otros picos que presenta el coque de petróleo modificado con HNO₃ son C1 (327 °C) y C2 (512 °C); este último se atribuye a grupos tipo lactona, los cuales se encuentran en el material original. Mientras que el pico C1 es debido a anhídridos carboxílicos ya que en la Figura 39b se observa un pico de CO debido al tratamiento con HNO₃ a 324 °C (CI); como se comentó anteriormente dos picos a la misma temperatura para CO y CO₂ provienen de grupos anhídridos carboxílicos. En la Figura 39b también se observan otros picos de CO procedentes del tratamiento con HNO₃: CII (554 °C) y CIII (657 °C), el primero de estos (CII) se atribuye a grupos hidroxilo mientras que el pico CIII es atribuido a grupos fenol o éter; estos grupos funcionales se encontraban en el coque de petróleo original, por lo que se concluye que el tratamiento con HNO₃ adicionó

únicamente grupos anhídrido. Más adelante se discutirá la proporción de los mismos para determinar si se registró aumento debido a la funcionalización.

El tratamiento indicado como H_2SO_4 corresponde a C- H_2SO_4 -8 h-90 °C, con este se obtuvieron tres picos generadores de CO_2 . Uno de ellos C4 (379 °C) presenta temperatura muy alta para ser atribuido a grupos funcionales tipo ácido carboxílico y muy baja para corresponder a grupos tipo lactona; sin embargo, la ambigüedad en el criterio bajo el cual se emiten las comparaciones no permite determinar exactamente el tipo de funcionalización presente en esta muestra. Las Figuras 37a, 37b y 37c (correspondientes a los tratamientos con HNO_3 , H_2SO_4 y Mezcla, respectivamente) presentan una forma muy similar entre ellas, y a la vez bastante diferente a las Figuras 37d y 37e correspondientes a los tratamientos con $KMnO_4$ y reactivo Fenton, los cuales se conoce que tienen efectos marcadamente diferentes a los anteriores sobre la modificación de los materiales carbonosos, específicamente sobre coque de petróleo y flexicoque desmetalizado. Todo esto indica que los resultados obtenidos a partir del análisis de deconvolución no deben ser interpretados de manera aislada ni definitiva; ofrecen información que, en algunos como éste en el cual evidentemente se tienen comportamientos similares con HNO_3 y H_2SO_4 , pueden llevar a conclusiones diferentes. Hecha la salvedad anterior y basado en los criterios del análisis [12], se puede concluir que el pico C4 (379 °C) se debe a grupos tipo lactona que se encuentran en sitios energéticos muy débiles o ácidos carboxílicos muy estables. A diferencia del caso con HNO_3 , no es posible atribuir esta contribución a grupos anhídridos carboxílicos ya que el pico CIV (201 °C) no presenta temperatura similar, más bien este se atribuye a CO adsorbido en la superficie del material carbonoso. Los picos C5 (547 °C) y C6 (653 °C) pueden ser debido a grupos tipo lactonas, ubicados en diferentes sitios energéticos. Los picos resultantes de la deconvolución del perfil de CO restantes son CV (577 °C), el cual corresponde a grupos hidroxilo, y CVI (964 °C) atribuido a grupos carbonilo; para este último por la alta temperatura presentada se espera que la mayor contribución sea debido a grupos tipo quinona.

Realizando un tratamiento, bajo los mismos criterios anteriores, a los resultados obtenidos en las Figuras 39a y 39b para el coque de petróleo modificado con Mezcla (muestra C-Mezcla-8 h-25 °C) se tiene que los picos de CO₂: C7 (329 °C) y C8 (523 °C) corresponden a grupos anhídridos carboxílicos y lactonas, respectivamente; mientras que el pico C9 (996 °C) no se puede atribuir a ningún grupo funcional debido a falta de información. Los picos de CO obtenidos son: CVII (296 °C), CVIII (591 °C) y CIX (976 °C); estos corresponden a grupos anhídridos carboxílicos, hidroxilos y carbonilos, respectivamente. Se destaca que los picos C7 y CVII, procedentes de anhídridos carboxílicos, no presentan la misma temperatura; sin embargo, Zhou reporta este comportamiento; sobre todo en materiales carbonosos modificados con oxidantes en fase líquida [12].

Para el coque de petróleo modificado con KMnO₄ se tiene que los picos de CO₂: C10 (277 °C) y C11 (450 °C) se deben a ácidos carboxílicos y lactonas; este último, similar al del caso con H₂SO₄, C5 (547 °C), no se puede atribuir de manera definitiva a grupos tipo lactona, ya que presenta temperatura muy baja (inclusive menor al caso con H₂SO₄), por ello se puede decir que proviene de grupos lactonas ubicados en sitios energéticos débiles ó ácidos carboxílicos estables. El pico C12 (1014 °C) no tiene significado físico y por ello no se incluye en la discusión. Los picos obtenidos para CO son: CX (564 °C) y CXI (744 °C), atribuidos a grupos hidroxilo y carbonilo, respectivamente.

En el caso del coque de petróleo modificado con reactivo Fenton por 8 horas a 45 °C, se tienen los picos de CO₂: C13 (428 °C) y C14 (471 °C); ambos de temperaturas similares y que pueden ser atribuidos, al igual que en casos anteriores, a grupos ácidos carboxílicos térmicamente estables (debido a la posición que ocupan en el coque de petróleo) o grupos lactonas muy débiles; esta tendencia se ha presentado en la mayoría de los tratamientos anteriores; sin embargo, debido a la baja temperatura de los picos parece poco probable que los mismos sean debido a grupos lactona (debería esperarse que se trataran de ácidos carboxílicos). Anteriormente, se comentó que la temperatura obtenida para cada pico no sólo

depende del grupo funcional del cual provenga, sino también de las condiciones del análisis y especialmente del material carbonoso; la información de la que se dispone actualmente referente a este tema para coque de petróleo es inexistente. En su lugar se basa en estudios realizados sobre matrices de carbono mucho más sencillas, por ello es posible atribuir estos picos a los grupos funcionales ácidos carboxílicos, ya que se espera una alta contribución de estos grupos ácidos luego de los tratamientos oxidativos, de acuerdo a resultados obtenidos por otros autores sobre diferentes materiales de carbono [25, 27, 29]. El otro pico de CO₂ obtenido para el tratamiento con reactivo Fenton al coque de petróleo es C15 (650 °C); este, a diferencia de C13 y C14, si presenta una alta temperatura, la cual se puede atribuir a grupos tipo lactona. En cuanto a los picos de CO se tiene que el CXII (556 °C) corresponde a grupos hidroxilo, mientras CXIII (745 °C) y CXIV (995 °C) corresponden a grupos carbonilo. En este caso se evidencia la diferencia de los grupos debido a sus temperaturas; sin embargo, se incluyen todos como pertenecientes al grupo de carbonilos.

De los resultados anteriores se destaca la aparición de grupos ácidos carboxílicos en la mayoría de los tratamientos oxidativos al coque de petróleo, así como también la desaparición de grupos fenol o éter en los materiales modificados, posiblemente debido a la oxidación de los mismos hacia especies tipo carbonilos, las cuales se presentaron en la mayoría de los tratamientos.

Un resumen de los resultados obtenidos para las muestras de coque de petróleo modificadas con oxidantes en fase líquida se muestra en la Tabla 18.

Tabla 18. Grupos funcionales oxigenados de coque de petróleo modificado con diferentes agentes oxidantes, identificados mediante deconvolución de perfiles de evolución de CO₂ y CO obtenidos por TGA-MS

Tratamiento	Pico* Temperatura en °C	Grupo funcional	Distribución de grupos**, %	Razón de aumento***
C-HNO ₃ -8 h-90 °C	C1-327	Anhídrido carboxílico	40	25
	C1-324			
	C2-512	Lactona	20	
	CII-554	Hidroxilo	26	
	CIII-657	Fenol o éter	13	
C-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C	C4-379	Ácido carboxílico	12	12
	C5-547	Lactona (I)	3	
	C6-653	Lactona (II)	1	
	CIV-201	CO adsorbido	-	
	CV-577	Hidroxilo	74	
	CVI-964	Carbonilo	10	
C-Mezcla-8 h-25 °C	C7-329	Anhídrido carboxílico	37	12
	CVII-296			
	C8-523	Lactona	11	
	C9-996	No identificado	-	
	CVIII-591	Hidroxilo	50	
	CIX-976	Carbonilo	2	
C-KMnO ₄ -8 h-90 °C	C10-277	Ácido carboxílico (I)	3	2
	C11-450	Ácido carboxílico (II) o lactona	23	
	CX-564	Hidroxilo	18	
	CXI-744	Carbonilo	56	
C-Fenton-8 h-45 °C	C13-428	Ácido carboxílico (I) y (II)	4 (I)	3
	C14-471		17 (II)	
	C15-650	Lactona	9	
	CXII-556	Hidroxilo	6	
	CXIII-745	Carbonilo	64	
	CXIV-995			

*Los picos y tratamientos se encuentran indicados según nomenclatura de Tabla 17.

**La determinación de la distribución de grupos se realiza con las áreas de cada pico presentadas en la Tabla 17, no se toman en cuenta los picos no atribuidos a grupos funcionales.

*** La razón de aumento se determina a partir de las relaciones de áreas totales de los grupos funcionales (sumatorias), respecto al material original (coque de petróleo).

De los resultados mostrados en la Tabla 18 se destaca que el tratamiento con HNO₃ genera mayor proporción de grupos funcionales ácidos carboxílicos, además de una proporción equilibrada de otros grupos: lactona, hidroxilo y fenol o éter. El tratamiento con H₂SO₄ genera mayor proporción de grupos funcionales hidroxilo, con

cerca de 10 % de proporción de ácido carboxílico y carbonilo, mientras que la mezcla de ácidos genera 50 % de hidroxilo y 37 % de ácidos carboxílicos. Los reactivos KMnO_4 y Fenton generan gran proporción de grupos carbonilo, con menor proporción de ácidos carboxílicos y lactonas; en estos casos se presentan valores (I) y (II) correspondientes a los posibles grupos formados en distintos sitios energéticos.

En general mediante el análisis de la deconvolución de los perfiles de evolución de CO_2 y CO , obtenidos mediante TGA-MS, se observa la misma tendencia en cuanto a funcionalización obtenida por XPS. Se debe recordar que las magnitudes de estas técnicas no son comparables; en este caso el HNO_3 registra aumento de funcionalización de 25 veces el valor de coque de petróleo original. H_2SO_4 y Mezcla ofrecen resultados similares, esta tendencia es distinta a la obtenida mediante XPS, donde los resultados de Mezcla fueron considerablemente mayores. Además se distinguen las diferencias en cuanto a los oxidantes de base “acuosa” KMnO_4 y Fenton, respecto a los anteriores que son mucho más efectivos, lo cual ha sido demostrado repetidas veces en secciones anteriores.

Mediante ajustes similares a los mostrados en las Figuras 37 y 38 se realizó la deconvolución de los perfiles de evolución de CO_2 y CO a las muestras de flexicoque desmetalizado modificadas con agentes oxidantes a condiciones extremas de reacción, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19. Temperaturas y áreas de picos resultantes de la deconvolución a los perfiles de CO₂ y CO, obtenidos a partir de muestras de flexicoque desmetalizado modificadas con diferentes oxidantes y temperaturas de reacción por 8 horas

Tratamiento	CO ₂			CO		
	Pico	Temperatura, °C	Área, °C u.a	Pico	Temperatura, °C	Área, °C u.a
F-HNO ₃ -8 h-90 °C	F1	298	9,30 x10 ⁻⁶	FI	265	2,93 x10 ⁻⁵
	F2	436	2,28 x10 ⁻⁶	FII	551	1,20 x10 ⁻⁵
	F3	801	5,22 x10 ⁻⁵	FIII	646	5,05 x10 ⁻⁶
F-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C	F4	333	1,80 x10 ⁻⁶	FIV	120	6,91 x10 ⁻⁷
	F5	534	2,60 x10 ⁻⁶	FV	617	5,17 x10 ⁻⁶
	F6	699	3,88 x10 ⁻⁷	FVI	934	1,67 x10 ⁻⁶
F-Mezcla-8 h-25 °C	F7	281	5,30 x10 ⁻⁶	FVII	294	2,11 x10 ⁻⁵
	F8	405	2,66 x10 ⁻⁶	FVIII	606	8,89 x10 ⁻⁶
	F9	829	3,29 x10 ⁻⁵			
F-KMnO ₄ -8 h-90 °C	F10	367	2,46 x10 ⁻⁶	FIX	593	1,75 x10 ⁻⁶
	F11	623	3,48 x10 ⁻⁶	FX	957	1,75 x10 ⁻⁶
	F12	954	6,91 x10 ⁻⁷			
F-Fenton-8 h-45 °C	F13	416	2,07 x10 ⁻⁶	FXI	838	6,77 x10 ⁻⁷
	F14	655	1,44 x10 ⁻⁵	FXII	911	9,54 x10 ⁻⁶

Los picos se encuentran indicados como X#, donde X= F (Flexicoque desmetalizado). # corresponde al número de pico resultante de la deconvolución. #=1, 2, 3, ... (pico de CO₂) y I, II, III, ... (pico de CO). Los tratamientos se indican como X-Oxidante-tiempo-temperatura.

Las temperaturas de los picos presentados en la Tabla 19 se muestran en la Figura 40.

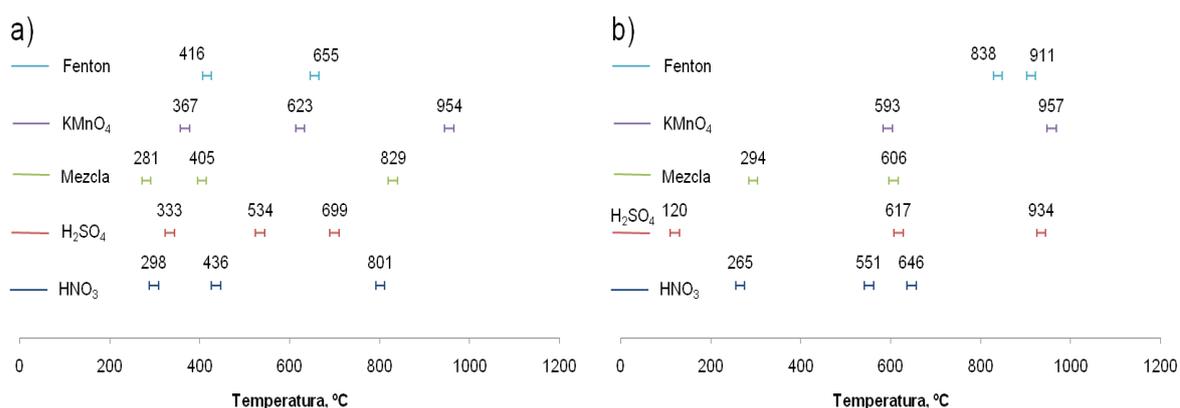


Figura 40. Temperaturas de picos resultantes de deconvolución de perfiles de evolución de: a) CO₂ y b) CO. Obtenidos mediante TGA-MS de muestras de flexicoque desmetalizado modificadas con diferentes oxidantes, a condiciones extremas (tiempos y temperaturas de reacción)

Según los resultados de la Figura 40 y basado en los mismos criterios anteriores, se tiene que el tratamiento con HNO_3 sobre flexicoque desmetalizado (F- HNO_3 -8 h-90 °C) genera los siguientes picos de CO_2 : F1 (298 °C), F2 (436 °C) y F3 (801 °C). De los cuales F1 corresponde a anhídrido carboxílico, ya que se tiene un pico de CO (FI, 265 °C) cuya temperatura es similar a la del pico de CO_2 (sólo se diferencian por 33 °C). El pico F2 corresponde a grupos lactonas de muy baja energía, ya que en este caso es menos probable tener un pico procedente de ácido carboxílico a esta temperatura, porque el mismo presentaría temperatura mayor que la obtenida para el grupo anhídrido carboxílico, lo cual no es posible. El pico F3 (801 °C) no puede ser identificado con base a los criterios establecidos. Los picos restantes de CO son FII (551 °C) y FIII (646 °C), atribuidos a grupos hidroxilo y fenol/éter, respectivamente.

Con el tratamiento F- H_2SO_4 -8 h-90 °C, se obtuvieron los picos de CO_2 : F4 (333 °C), F5 (534 °C) y F6 (699 °C); los cuales son atribuidos a grupos ácidos carboxílicos para F4, mientras lactonas (I) y lactonas (II) para F5 y F6, respectivamente; donde (I) y (II) representan grupos iguales ubicados en sitios energéticos diferentes. Los picos de CO son: FIV (120 °C), el cual no se puede atribuir a CO adsorbido ya que presenta una temperatura muy baja, evitando su asignación a un grupo funcional; FV (617 °C) corresponde a grupos fenol o éter y FVI (934 °C) que se asigna a grupos funcionales carbonilo.

El tratamiento F-Mezcla-8 h-25 °C produce los siguientes picos de CO_2 : F7 (281 °C), el cual corresponde a anhídridos carboxílicos ya que se obtuvo un pico de CO (FVII, 294 °C) de temperatura similar; el resto de picos de CO_2 son F8 (405 °C), que por su baja temperatura debería ser asignado a ácido carboxílico, no es posible hacer esta asignación debido a que es poco probable que este grupo sea más estable que los anhídridos carboxílicos; por ello F8 se asigna a grupos lactonas de muy baja energía. El último pico de CO_2 es F9 (829 °C) que no puede ser asignado a ningún grupo funcional. El pico de CO restante es FVIII (606 °C) correspondiente a grupos fenol o éter.

Con el tratamiento F-KMnO₄-8 h-90 °C se obtuvieron los picos de CO₂: F10 (637 °C) que corresponde a grupos ácidos carboxílicos; F11 (623 °C) a grupos lactona y F12 (954 °C) no puede ser asignado a ningún grupo funcional debido a la alta temperatura obtenida. Además se obtuvieron los siguientes picos de CO: FIX (593 °C) que se atribuye a grupos fenol o éter y FX (957 °C) a grupos carbonilo. Con el tratamiento F-Fenton-8 h-45 °C se obtuvieron los picos de CO₂: F13 (416 °C) atribuido a grupos ácidos carboxílicos y F14 (655 °C) que corresponde a grupos lactonas. Para el CO se obtuvieron los picos: FXI (838 °C) y FXII (911 °C), ambos atribuidos a grupos carbonilo.

Los resultados obtenidos en la deconvolución de los perfiles de evolución de CO₂ y CO de las muestras de flexicoque desmetalizado modificadas con diferentes oxidantes en fase líquida bajo las condiciones extremas de reacción se encuentran resumidos en la Tabla 20.

Tabla 20. Grupos funcionales oxigenados de flexicoque desmetalizado modificado con diferentes agentes oxidantes, identificados mediante deconvolución de perfiles de evolución de CO₂ y CO obtenidos por TGA-MS

Tratamiento	Pico* Temperatura en °C	Grupo funcional	Distribución de grupos**, %	Razón de aumento***
F-HNO ₃ -8 h-90 °C	F1-298	Anhídrido carboxílico	67	3
	F1-265			
	F2-436	Lactona	3	
	F3-801	No identificado	-	
	FII-551	Hidroxilo	21	
	FIII-646	Fenol o éter	9	
F-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C	F4-333	Ácido carboxílico	15	1
	F5-534	Lactona (I)	22	
	F6-699	Lactona (II)	3	
	FIV-120	No identificado	-	
	FV-617	Fenol o éter	44	
	FVI-934	Carbonilo	14	

*Los picos y tratamientos se encuentran indicados según nomenclatura de Tabla 19.

**La determinación de la distribución de grupos se realiza con las áreas de cada pico presentadas en la Tabla 19, no se toman en cuenta los picos no atribuidos a grupos funcionales.

*** La razón de aumento se determina a partir de las relaciones de áreas totales de los grupos funcionales (sumatorias), respecto al material original (flexicoque desmetalizado).

Tabla 20. Grupos funcionales oxigenados de flexicoque desmetalizado modificado con diferentes agentes oxidantes, identificados mediante deconvolución de perfiles de evolución de CO₂ y CO obtenidos mediante TGA-MS, continuación

Tratamiento	Pico* Temperatura en °C	Grupo funcional	Distribución de grupos**, %	Razón de aumento***
F-Mezcla-8 h-25 °C	F7-281	Anhídrido carboxílico	70	2
	FVII-294	Lactona	7	
	F8-405	No identificado	-	
	F9-829	Fenol o éter	23	
	FVIII-606			
F-KMnO ₄ -8 h-90 °C	F10-367	Ácido carboxílico	26	0
	F11-623	Lactona	37	
	F12-954	No identificado	-	
	FIX-593	Fenol o éter	19	
	FX-957	Carbonilo	19	
F-Fenton-8 h-45 °C	F13-416	Ácido carboxílico	8	1
	F14-655	Lactona	54	
	FXI-838			
	FXII-911	Carbonilo	36	

*Los picos y tratamientos se encuentran indicados según nomenclatura de Tabla 19.

**La determinación de la distribución de grupos se realiza con las áreas de cada pico presentadas en la Tabla 19, no se toman en cuenta los picos no atribuidos a grupos funcionales.

*** La razón de aumento se determina a partir de las relaciones de áreas totales de los grupos funcionales (sumatorias), respecto al material original (flexicoque desmetalizado).

En la Tabla 20 se destaca que los tratamientos con HNO₃, Mezcla y H₂SO₄ generan mayor funcionalización, relativo al material original, con predominancia de grupos anhídridos carboxílicos por parte de los dos primeros con menor proporción de otros grupos como hidroxilo, lactona, fenol y éter. Los tratamientos de base acuosa, KMnO₄ y Fenton, generan proporciones mayores de grupos carbonilos que los oxidantes anteriores, ya que los oxidantes “acuosos” son más débiles (sobre este material), es de esperar que generen estos grupos que son parcialmente oxidados.

Mediante ajustes similares a los mostrados en las Figuras 37 y 38 se realizó la deconvolución de los perfiles de evolución de CO₂ y CO a las muestras de esferas de carbono modificadas con diferentes oxidantes a condiciones de reacción extremas, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 21.

Tabla 21. Temperaturas y áreas de picos resultantes de la deconvolución a los perfiles de CO₂ y CO, obtenidos a partir de muestras de esferas de carbono modificadas con diferentes oxidantes y temperaturas de reacción por 8 horas

Material carbonoso	CO ₂			CO		
	Pico	Temperatura, °C	Área, °C u.a	Pico	Temperatura, °C	Área, °C u.a
E-HNO ₃ -8 h-90 °C	E1	262	9,04 x10 ⁻⁶	EI	230	7,93 x10 ⁻⁷
	E2	426	1,08 x10 ⁻⁵	EII	486	2,66 x10 ⁻⁶
	E3	694	1,65 x10 ⁻⁵	EIII	679	3,79 x10 ⁻⁵
E-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C	E4	296	1,80 x10 ⁻⁶	EIV	203	3,55 x10 ⁻⁶
	E5	611	2,00 x10 ⁻⁶	EV	743	3,40 x10 ⁻⁵
	E6	862	1,23 x10 ⁻⁶			
E-Mezcla-8 h-25 °C	E7	278	4,01 x10 ⁻⁶	EVI	215	1,84 x10 ⁻⁶
	E8	461	1,45 x10 ⁻⁶	EVII	706	4,33 x10 ⁻⁵
	E9	624	8,47 x10 ⁻⁶			
E-KMnO ₄ -8 h-90 °C	E10	276	9,66 x10 ⁻⁷	EVIII	219	5,26 x10 ⁻⁵
	E11	497	6,11 x10 ⁻⁷	EIX	656	1,56 x10 ⁻⁵
	E12	834	1,86 x10 ⁻⁵			
E-Fenton-8 h-45 °C	E13	246	4,11 x10 ⁻⁷	EX	639	5,87 x10 ⁻⁷
	E14	588	6,97 x10 ⁻⁶	EXI	736	9,15 x10 ⁻⁶
	E15	848	1,20 x10 ⁻⁶	EXII	858	4,53 x10 ⁻⁶

Los picos se encuentran indicados como X#, donde X= E (Esferas de carbono). # corresponde al número de pico resultante de la deconvolución. #=1, 2, 3, ... (pico de CO₂) y I, II, III, ... (pico de CO). Los tratamientos se indican como X-Oxidante-tiempo-temperatura.

Las temperaturas de los picos presentados en la Tabla 21 se muestran en la Figura 41.

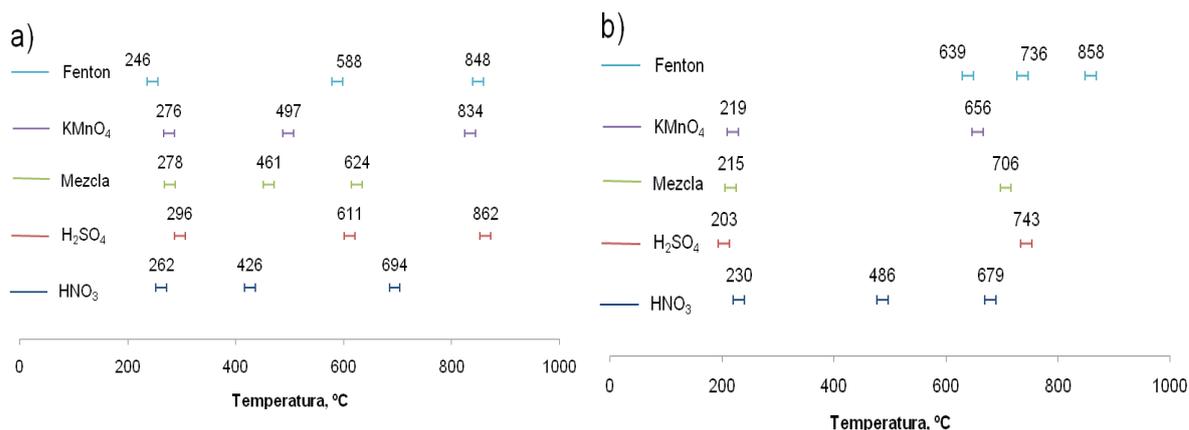


Figura 41. Temperaturas de picos resultantes de deconvolución de perfiles de evolución de: a) CO₂ y b) CO. Obtenidos mediante TGA-MS de muestras de esferas de carbono modificadas con diferentes oxidantes, a condiciones extremas (tiempos y temperaturas de reacción)

Según los resultados de la Figura 41 y basado en los mismos criterios anteriores, se tiene que el tratamiento con HNO_3 sobre las esferas de carbono (E- HNO_3 -8 h-90 °C) genera los siguientes picos de CO_2 : E1 (262 °C), E2 (426 °C) y E3 (694 °C); los cuales se atribuyen a anhídridos carboxílicos, lactonas (I) y (II), respectivamente; donde (I) y (II) indica que los grupos funcionales se encuentran en diferentes sitios energéticos. El pico E1 se asignó a anhídridos carboxílicos, ya que se obtuvo un pico de CO de temperatura similar (EI, 230 °C), el cual corresponde igualmente a ese grupo; los otros picos de CO obtenidos son EII (486 °C) y EIII (679 °C), los cuales son atribuidos a grupos hidroxilo y fenol o éter, respectivamente.

Con el tratamiento E- H_2SO_4 -8 h-90 °C se obtuvieron los siguientes picos de CO_2 : E4 (296 °C) y E5 (611 °C), los cuales corresponden a grupos ácidos carboxílicos y lactonas, respectivamente; además se obtuvo un pico E6 (862 °C) que no se puede identificar o asignar a un grupo funcional. Los picos de CO obtenidos son: EIV (203 °C), debido a CO adsorbido sobre la superficie del material carbonoso y EV (743 °C) debido a grupos carbonilos.

Adicionalmente, el tratamiento E-Mezcla-8 h-25 °C arrojó los siguientes picos de CO_2 : E7 (278 °C), el cual corresponde a ácidos carboxílicos; E8 (461 °C) proviene de grupos lactonas de baja energía o también puede provenir de grupos ácidos carboxílicos estables y un pico E9 (624 °C) que corresponde a grupos lactonas. Los picos de CO obtenidos son: EVI (215 °C) que no corresponde a grupo funcional alguno y EVII (706 °C) que se atribuye a grupos carbonilo.

Con el tratamiento E- KMnO_4 -8 h-90 °C se obtuvieron los siguientes picos de CO_2 : E10 (276 °C) y E11 (497 °C) que se atribuyen a grupos ácidos carboxílicos y lactonas, respectivamente; además se obtuvo un pico E12 (834 °C) que no se puede identificar como procedente de algún grupo funcional. Los picos de CO obtenidos son: EVIII (219 °C) que no corresponde a algún grupo funcional, sino es debido a CO adsorbido sobre la superficie del material carbonoso; además se obtuvo EIX (656 °C) correspondiente a grupos fenol o éter.

Con el tratamiento E-Fenton-8 h-90 °C se obtuvieron los siguientes picos de CO₂: E13 (246 °C) que se atribuye a ácidos carboxílicos y E14 (588 °C) que corresponde a lactonas; el pico E15 (848 °C) no se puede identificar. Los picos obtenidos de CO son: EX (639 °C) atribuido a grupos fenol o éter, además de los picos EXI (736 °C) y EXII (858 °C) correspondientes a grupos carbonilo. Los resultados obtenidos en la deconvolución de los perfiles de evolución de CO₂ y CO de las muestras de esferas de carbono modificadas con diferentes oxidantes en fase líquida, bajo las condiciones extremas de reacción, se encuentran resumidos en la Tabla 22.

Tabla 22. Grupos funcionales oxigenados de esferas de carbono modificadas con diferentes agentes oxidantes, identificados mediante deconvolución de perfiles de evolución de CO₂ y CO obtenidos por TGA-MS

Tratamiento	Pico*- Temperatura en °C	Grupo funcional	Distribución de grupos**, %	Razón de aumento***
E-HNO ₃ -8 h-90 °C	E1-262	Anhídrido carboxílico	13	2
	E2-426	Lactona (I)	14	
	E3-694	Lactona (II)	21	
	EII-486	Hidroxilo	3	
	EIII-679	Fenol o éter	49	
	E4-296	Ácido carboxílico	5	
E5-611	Lactona	5		
E6-862	No identificado	-		
EIV-203	CO adsorbido	-		
EV-743	Carbonilo	90		
E-Mezcla-8 h-25 °C	E7-278	Ácido carboxílico	7	4
	E8-461	Lactona (I)	3	
	E9-624	Lactona (II)	15	
	EVI-215	CO adsorbido	-	
	EVII-706	Carbonilo	75	
E-KMnO ₄ -8 h-90 °C	E10-276	Ácido carboxílico	5	1
	E11-497	Lactona	4	
	E12-834	No identificado	-	
	EVIII-219	CO adsorbido	-	
	EIX-656	Fenol o éter	91	

*Los picos y tratamientos se encuentran indicados según nomenclatura de Tabla 21.

**La determinación de la distribución de grupos se realiza con las áreas de cada pico presentadas en la Tabla 21, no se toman en cuenta los picos no atribuidos a grupos funcionales.

*** La razón de aumento se determina a partir de las relaciones de áreas totales de los grupos funcionales (sumatorias), respecto al material original (esferas de carbono).

Tabla 22. Grupos funcionales oxigenados de esferas de carbono modificadas con diferentes agentes oxidantes, identificados mediante deconvolución de perfiles de evolución de CO₂ y CO obtenidos por TGA-MS, continuación

Tratamiento	Pico* Temperatura en °C	Grupo funcional	Distribución de grupos**, %	Razón de aumento***
E-Fenton-8 h-45 °C	E13-246	Ácido carboxílico	2	1
	E14-688	Lactona	32	
	E15-848	No identificado	-	
	EX-639	Fenol o éter	3	
	EXI-736	Carbonilo	63	
	EXII-858			

*Los picos y tratamientos se encuentran indicados según nomenclatura de Tabla 21.

**La determinación de la distribución de grupos se realiza con las áreas de cada pico presentadas en la Tabla 21, no se toman en cuenta los picos no atribuidos a grupos funcionales.

*** La razón de aumento se determina a partir de las relaciones de áreas totales de los grupos funcionales (sumatorias), respecto al material original (esferas de carbono).

En la Tabla 22 se observa que los tratamientos con KMnO₄ y HNO₃, generan mayor proporción de grupos fenol o éter; mientras que los correspondientes a H₂SO₄, Mezcla y Fenton generan mayor proporción de grupos carbonilo, se destaca que en ninguno de los casos se obtienen altas proporciones de grupos funcionales ácidos carboxílicos, a diferencia de lo ocurrido con coque de petróleo y flexicoque desmetalizado. Esto es evidencia de las diferencias en cuanto a estructura por parte del material sintético y por ende las consecuencias en cuanto a facilidad de oxidación que se demuestra en la poca relación de aumento de funcionalización respecto al material original, se obtuvo apenas el doble de funcionalización con HNO₃. Este resultado es distinto al obtenido mediante XPS donde el mejor oxidante sobre las esferas de carbono resultó el KMnO₄ pero se destaca la diferencia entre las técnicas en cuanto a la información analizada.

Para obtener información adicional sobre la funcionalización tipo SO_x se realizó deconvolución a los perfiles de evolución de SO₂ de los materiales analizados anteriormente. Aunque se han reportado trabajos donde se analizan grupos tipo SO_x, no es tan difundido este tipo de estudios; sin embargo, Terzyk y colaboradores han planteado algunas tendencias generales en el análisis de perfiles de evolución

de SO₂ procedentes de carbones modificados con HNO₃ y H₂SO₄ [15]. En la Tabla 23 se presentan los valores de temperatura y área de cada pico resultante del ajuste realizado a los materiales con y sin modificación.

Tabla 23. Temperaturas y áreas de picos resultantes de la deconvolución al perfil de SO₂, obtenido a partir de materiales carbonosos originales y modificados con diferentes oxidantes y temperaturas de reacción por 8 horas

Material carbonoso	Pico	Temperatura, °C	Área, °C u.a
Coque de petróleo	CS1	658	2,28 x10 ⁻⁷
C-HNO ₃ -8 h-90 °C	CS2	346	2,51 x10 ⁻⁷
	CS3	703	1,58 x10 ⁻⁷
	CS4	232	1,07 x10 ⁻⁶
C-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C	CS5	332	3,03 x10 ⁻⁶
	CS6	731	2,52 x10 ⁻⁶
	CS7	299	3,94 x10 ⁻⁷
C-Mezcla-8 h-25 °C	CS8	700	4,48 x10 ⁻⁷
	CS9	305	4,17 x10 ⁻⁸
C-KMnO ₄ -8 h-90 °C	CS10	680	1,91 x10 ⁻⁷
	CS11	417	1,21 x10 ⁻⁷
Flexicoque desmetalizado	FS1	416	9,96 x10 ⁻⁹
	FS2	674	5,59 x10 ⁻⁸
F-HNO ₃ -8 h-90 °C	FS3	373	8,87 x10 ⁻⁸
F-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C	FS4	280	9,74 x10 ⁻⁷
	FS5	359	1,08 x10 ⁻⁶
F-Mezcla-8 h-25 °C	FS6	302	3,32 x10 ⁻⁷
	FS7	372	2,55 x10 ⁻⁷
F-KMnO ₄ -8 h-90 °C	FS8	353	9,92 x10 ⁻⁸
	FS9	763	9,83 x10 ⁻⁸
F-Fenton-8 h-45 °C	FS10	338	4,72 x10 ⁻⁸
Esferas de carbono	-	-	-
E-HNO ₃ -8 h-90 °C	ES1	154	6,41 x10 ⁻⁹
E-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C	ES2	288	2,85 x10 ⁻⁶
E-Mezcla-8 h-25 °C	ES3	284	1,40 x10 ⁻⁶
E-KMnO ₄ -8 h-90 °C	ES4	293	2,01 x10 ⁻⁷
E-Fenton-8 h-45 °C	ES5	417	1,12 x10 ⁻⁷

Los picos se encuentran indicados como XS#, donde X= C, F ó E (Coque de petróleo, Flexicoque desmetalizado o Esferas de carbono), la S indica que se trata de compuestos azufrados. # corresponde al número de pico resultante de la deconvolución, #=1, 2, 3, ... Los tratamientos se indican como X-Oxidante-tiempo-temperatura.

Las temperaturas de los picos presentados en la Tabla 23 se muestran en la Figura 42.

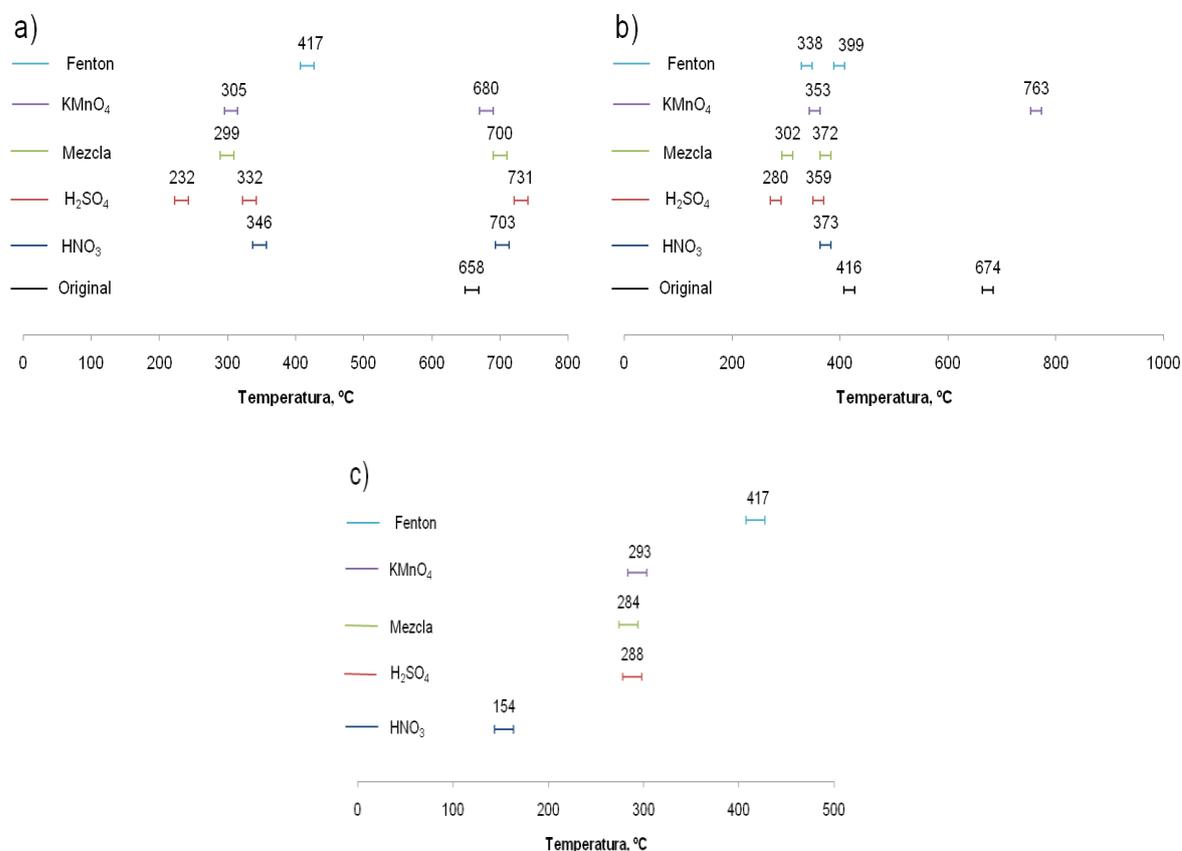


Figura 42. Temperaturas de picos resultantes de deconvolución de perfiles de evolución de SO₂ de: a) Coque de petróleo, b) Flexicoque desmetalizado y c) Esferas de carbono. Obtenidos mediante TGA-MS originales y modificados con diferentes oxidantes, a condiciones extremas (tiempos y temperaturas de reacción)

Con base a los resultados reportados por Terzyk y colaboradores, se plantean las siguientes tendencias generales para el análisis de los picos resultantes de SO₂. Se pueden diferenciar tres grupos de picos principales: a) En el intervalo de temperatura de 300-350 °C, b) Entre 360-370 °C, y c) Entre 415-430 °C. Uno de estos grupos se puede asignar a la presencia de tioles (SH) unidos a la superficie de carbón, estos grupos generan SO₂ durante la descomposición térmica, ya que los productos de este proceso se recombinan con el oxígeno superficial. Este autor además sugiere que los grupos SH son reactivos y fácilmente oxidables, y se presentan a temperaturas menores (300-350 °C), la oxidación de estos grupos genera entonces ácidos sulfónicos (360-370 °C) y sulfonas/sulfóxidos (415-430 °C). Además se

propone la aparición de otros grupos a temperaturas mayores producto de la reacción del H_2S formado con la superficie del carbón, generando grupos sulfuro (C-S-C), que son más estables presentes en el intervalo de temperatura de 430-712 °C [15].

Con base en estas tendencias generales y los resultados de la Figura 42 se puede determinar la naturaleza de la funcionalización tipo SO_x presente en los materiales de carbono analizados.

En primer lugar se observa en la Figura 42a que el coque de petróleo original y los productos de la modificación del mismo con agentes oxidantes presentan dos grupos de temperatura: uno con temperaturas 346, 332, 299 y 305 °C para las muestras modificadas con HNO_3 , H_2SO_4 , Mezcla y KMnO_4 , respectivamente; estos picos pueden ser asignados a grupos tioles. Además se presenta otro grupo de picos con temperaturas: 658, 703, 731, 700 y 680 °C para las muestras original y modificadas con HNO_3 , H_2SO_4 , Mezcla y KMnO_4 , respectivamente; estos picos se atribuyen a grupos sulfuros (C-S-C). Se presentan casos aislados como el de la muestra modificada con Fenton que presenta un pico a 417 °C, que puede ser debido a la presencia de grupos sulfóxidos o sulfonas. Además, el tratamiento con H_2SO_4 presenta un pico adicional a menor temperatura (232 °C), probablemente debido a la adición de grupos tioles más reactivos sobre la superficie del coque de petróleo por parte de este oxidante.

Al realizar un análisis similar con el flexicoque desmetalizado (Figura 42b) y las muestras generadas a partir de su oxidación, se tienen dos grupos de temperaturas; uno con 416, 373, 359, 372, 353 y 399 °C para los materiales original, HNO_3 , H_2SO_4 , Mezcla y KMnO_4 , respectivamente. Estos picos pueden ser atribuidos a grupos ácidos sulfónicos, sulfóxidos y/o sulfonas. Otro grupo es 302 y 338 °C para Mezcla y Fenton, a los cuales se atribuyen grupos tioles. Se presentan casos aislados para el material original con temperatura de 674 °C y 763 °C (KMnO_4), estos picos se atribuyen a grupos sulfuros. Adicionalmente se obtiene el mismo pico que para el

coque de petróleo a temperatura baja (280 °C) debido al tratamiento con H_2SO_4 , probablemente debido a la misma razón.

Es de esperar que las esferas de carbono (Figura 42c) originales no presenten funcionalización tipo SO_x debido a que el material del cual provienen (sacarosa) no contiene azufre. Sin embargo, se nota la adición de grupos funcionales azufrados debido a los tratamientos oxidativos, en especial se tienen picos a temperaturas 288, 284, 293 °C correspondientes a los tratamientos con H_2SO_4 , Mezcla y KMnO_4 , respectivamente; estos picos son correspondientes a grupos tioles. Es interesante que el HNO_3 genera grupos tioles más débiles que todos los anteriores, a diferencia de lo obtenido con H_2SO_4 para coque de petróleo y flexicoque desmetalizado. El reactivo Fenton genera un pico a 417 °C, debido a la presencia de grupos sulfóxidos y/o sulfonas.

En la Tabla 24 se presenta un resumen de los resultados obtenidos para los picos de SO_2 de los diferentes materiales analizados.

Tabla 24. Grupos funcionales azufrados de materiales carbonosos originales y modificados con diferentes agentes oxidantes, identificados mediante deconvolución de perfiles de evolución de SO₂ obtenidos por TGA-MS

Tratamiento	Pico*- Temperatura en °C	Grupo funcional	Distribución de grupos**, %	Razón de aumento***
Coque de petróleo (C)	CS1-658	Sulfuro	100	-
C-HNO ₃ -8 h-90 °C	CS2-346	Tiol	61	1,10
	CS3-703	Sulfuro	39	
C-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C	CS4-232	Tiol	16	4,69
	CS5-332	Tiol	46	
	CS6-731	Sulfuro	38	
C-Mezcla-8 h-25 °C	CS7-299	Tiol	47	1,73
	CS8-700	Sulfuro	53	
C-KMnO ₄ -8 h-90 °C	CS9-305	Tiol	18	0,18
	CS10-680	Sulfuro	82	
C-Fenton-8 h-45 °C	CS9-417	Sulfóxido/sulfona	100	1
Flexicoque desmetalizado (F)	FS1-416	Sulfóxido/sulfona	15	1
	FS2-674	Sulfuro	85	
F-HNO ₃ -8 h-90 °C	FS3-373	Sulfóxido/sulfona	100	8,90
F-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C	FS4-280	Tiol	47	97,82
	FS5-359	Sulfóxido/sulfona	53	
F-Mezcla-8 h-25 °C	FS6-302	Tiol	57	33,36
	FS7-372	Sulfóxido/sulfona	43	
F-KMnO ₄ -8 h-90 °C	FS8-353	Sulfóxido/sulfona	50	9,96
	FS9-763	Sulfuro	50	
F-Fenton-8 h-45 °C	FS10-338	Tiol	24	4,73
	FS11-399	Sulfóxido/sulfona	76	
E-HNO ₃ -8 h-90 °C	ES1-154	Tiol	100	0,002
E-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C	ES2-288	Tiol	100	1,000
E-Mezcla-8 h-25 °C	ES3-284	Tiol	100	0,489
E-KMnO ₄ -8 h-90 °C	ES4-293	Tiol	100	0,071
E-Fenton-8 h-45 °C	ES5-417	Sulfóxido/sulfona	100	0,039

*Los picos y tratamientos se encuentran indicados según nomenclatura de Tabla 23.

**La determinación de la distribución de grupos se realiza con las áreas de cada pico presentadas en la Tabla 23.

*** La razón de aumento se determina a partir de las relaciones de áreas totales de los grupos funcionales (sumatorias), respecto a cada material original, excepto las esferas de carbono tratadas, donde se representa en función al tratamiento con H₂SO₄.

De la Tabla 24 se destaca que con el tratamiento con H₂SO₄ se logra la mayor inserción de grupos SO_x en especial para el flexicoque desmetalizado, donde se

adiciona 98 veces el valor original. En general las proporciones de los grupos son variables de acuerdo al tratamiento, se incluyen a manera de referencia.

Para obtener información adicional sobre la funcionalización tipo NO_x se realizó deconvolución a los perfiles de evolución de NO y NO_2 de los materiales analizados anteriormente. Se destaca que los trabajos realizados en el estudio de este tipo de especies es escaso y no ofrece información útil que permita la identificación de grupos funcionales nitrogenados. Sin embargo, se propone la realización de la deconvolución de los perfiles de especies nitrogenadas, como complemento del análisis de funcionalización realizado anteriormente para especies carbonosas y azufradas; en un esfuerzo por determinar algún patrón regular en las temperaturas de evolución de los picos resultantes de funcionalización nitrogenada.

En la Tabla 25 se presentan los valores de temperatura y área de cada pico resultante del ajuste realizado a los materiales con y sin modificación.

Tabla 25. Temperaturas y áreas de picos resultantes de la deconvolución a los perfiles de NO₂ y NO, obtenidos a partir de materiales carbonosos originales y modificados con diferentes oxidantes y temperaturas de reacción por 8 horas

Material carbonoso	NO ₂			NO		
	Pico	Temperatura, °C	Área, °C u.a	Pico	Temperatura, °C	Área, °C u.a
Coque de petróleo	-	-	-	-	-	-
C-HNO ₃ -8 h-90 °C	CN1	322	7,18 x10 ⁻⁸	CNI	275	4,28 x10 ⁻⁶
	CN2	510	5,33 x10 ⁻⁸	CNII	807	1,81 x10 ⁻⁶
C-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C	CN3	373	1,45 x10 ⁻⁸	CNIII	684	7,41 x10 ⁻⁸
	CN4	568	1,31 x10 ⁻⁸			
C-Mezcla-8 h-25 °C	CN5	330	3,47 x10 ⁻⁸	CNIV	220	2,21 x10 ⁻⁶
	CN6	529	2,08 x10 ⁻⁸	CNV	787	3,91 x10 ⁻⁶
C-KMnO ₄ -8 h-90 °C	CN7	546	1,77 x10 ⁻⁸	CNVI	220	3,83 x10 ⁻⁹
				CNVII	559	9,98 x10 ⁻⁸
C-Fenton-8 h-45 °C	CN8	427	1,45 x10 ⁻⁹	CNVIII	560	9,12 x10 ⁻⁸
	CN9	562	9,18 x10 ⁻⁹			
Flexicoque desmetalizado	FN1	391	4,29 x10 ⁻⁹	FNI	301	1,08 x10 ⁻⁸
	FN2	563	2,57 x10 ⁻⁸	FNII	911	8,83 x10 ⁻⁹
	FN3	943	5,79 x10 ⁻⁹			
F-HNO ₃ -8 h-90 °C	FN4	308	4,04 x10 ⁻⁸	FNIII	194	1,57 x10 ⁻⁷
	FN5	782	2,88 x10 ⁻⁷	FNIV	289	1,05 x10 ⁻⁶
F-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C	FN6	329	6,35 x10 ⁻⁹	FNV	369	2,95 x10 ⁻⁹
	FN7	535	1,89 x10 ⁻⁸	FNVI	719	1,29 x10 ⁻⁸
F-Mezcla-8 h-25 °C	FN8	304	3,37 x10 ⁻⁸	FNVII	197	3,12 x10 ⁻⁷
	FN9	821	1,43 x10 ⁻⁷	FNVIII	312	4,06 x10 ⁻⁷
F-KMnO ₄ -8 h-90 °C	FN10	513	4,55 x10 ⁻⁸	FNIX	206	3,59 x10 ⁻⁸
				FNX	722	2,94 x10 ⁻⁸
F-Fenton-8 h-45 °C	FN11	528	5,85 x10 ⁻⁸	FNXI	339	5,07 x10 ⁻⁹
				FNXII	902	1,35 x10 ⁻⁸
Esferas de carbono	EN1	809	9,68 x10 ⁻⁸	ENI	646	1,47 x10 ⁻⁸
E-HNO ₃ -8 h-90 °C	EN2	340	7,68 x10 ⁻⁸	ENII	170	6,53 x10 ⁻⁸
				ENIII	218	6,26 x10 ⁻⁸
				ENIV	636	4,65 x10 ⁻⁷
				ENV	745	4,58 x10 ⁻⁸
E-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C	EN3	297	7,19 x10 ⁻⁹			
	EN4	714	2,70 x10 ⁻⁸			
E-Mezcla-8 h-25 °C	EN5	278	1,30 x10 ⁻⁸	ENVI	149	1,03 x10 ⁻⁷
	EN6	536	1,20 x10 ⁻⁷	ENVII	675	7,17 x10 ⁻⁷
E-KMnO ₄ -8 h-90 °C	EN7	279	3,90 x10 ⁻⁹	ENVIII	163	2,20 x10 ⁻⁸
	EN8	832	7,09 x10 ⁻⁸	ENIX	241	3,27 x10 ⁻⁸
E-Fenton-8 h-45 °C	EN9	577	2,81 x10 ⁻⁸	ENX	652	2,97 x10 ⁻⁸
	EN10	849	4,77 x10 ⁻⁹	ENXI	734	1,48 x10 ⁻⁸
			ENXII	853	7,53 x10 ⁻⁹	

Los picos se encuentran indicados como XN#, donde X= C, F ó E (Coque de petróleo, Flexicoque desmetalizado o Esferas de carbono), la N indica que se trata de compuestos nitrogenados. # corresponde al número de pico resultante de la deconvolución, #=1, 2, 3, ... (pico de NO₂) y I, II, III, ... (pico de NO). Los tratamientos se indican como X-Oxidante-tiempo-temperatura.

Las temperaturas de los picos presentados en la Tabla 25 se muestran en la Figura 43.

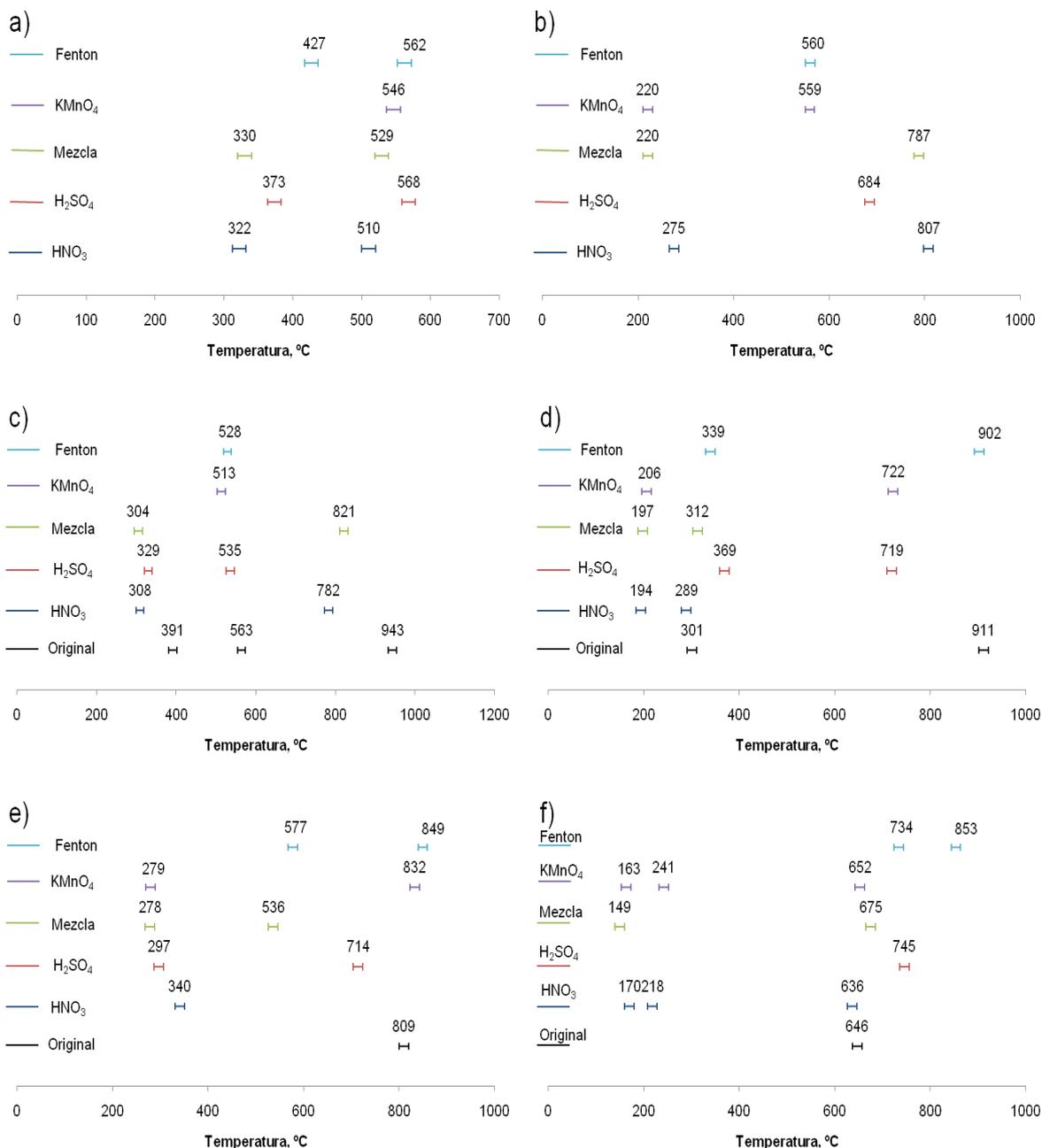


Figura 43. Temperaturas de picos resultantes de deconvolución de perfiles de evolución: a) y b) Coque de petróleo; c) y d) Flexicoque desmetalizado; e) y f) Esferas de carbono. Originales y modificados con diferentes oxidantes, a tiempos y temperaturas de reacción extremos. Izquierda, NO₂ y derecha, NO

En primer lugar se destaca que el coque de petróleo no presenta picos de NO_2 ni NO , los perfiles de evolución para este material son de muy poca definición y no se obtuvo deconvolución de picos satisfactoria, esto ratifica los resultados de XPS (ver Figura 23) donde no se obtuvo funcionalización tipo NO_x . Además puede ocurrir que el nitrógeno contenido en el coque de petróleo no se descompone térmicamente, lo que indicaría la alta estabilidad de las especies nitrogenadas en este material. Otra posibilidad es que no se observan especies nitrogenadas debido a la baja concentración de nitrógeno en el coque de petróleo.

En los perfiles de evolución de NO_2 de las muestras de coque de petróleo modificadas (Figura 43a) se distinguen dos grupos de temperaturas: *i)* 320-370 °C y *ii)* 510-560 °C. Los picos pertenecientes al primer grupo de temperaturas son: CN1 (322 °C), CN3 (373 °C) y CN5 (330 °C); correspondientes a los tratamientos con HNO_3 , H_2SO_4 y Mezcla, respectivamente. En base a las tendencias reportadas para los casos de CO_x y SO_x , se conoce que los grupos que se descomponen a temperaturas menores son los menos estables térmicamente y por ende los más reactivos. Entonces los grupos que originan los picos del grupo *i)* son menos estables que los del grupo *ii)* conformado por los picos: CN2 (510 °C), CN4 (568 °C), CN6 (529 °C), CN7 (546 °C) y CN9 (562 °C); correspondientes a los tratamientos con HNO_3 , H_2SO_4 , Mezcla, KMnO_4 y Fenton, respectivamente. Este tipo de compuestos más estables está presente en todos los materiales modificados. Además, de los resultados obtenidos, el tratamiento con Fenton presenta un pico a 427 °C, que no se encuentra dentro de ningún grupo, no se puede determinar con certeza si se trata de un tipo de compuesto diferente o un pico falso debido al error asociado a la técnica. Se debe recordar que los perfiles de evolución de NO_2 son de mucha menor intensidad a los analizados anteriormente de CO_2 y CO , además los resultados de XPS demuestran que se debe esperar mayor funcionalización tipo SO_x en las muestras modificadas con HNO_3 y Mezcla.

En los perfiles de evolución de NO de las muestras de coque de petróleo modificadas (Figura 43b) se distinguen tres grupos de picos con temperaturas

similares: el primero de ellos *i*) (220-280 °C), compuesto por los picos CNI (275 °C), CNIV (220 °C) y CNVI (220 °C); correspondientes a los tratamientos con HNO₃, Mezcla y KMnO₄, respectivamente. El segundo grupo de picos *ii*) (560 °C), está compuesto por los picos CNVII (559 °C) y CNVIII (560 °C), correspondientes a los tratamientos con KMnO₄ y Fenton, respectivamente. Se destaca que estos dos picos aparecen a una temperatura puntual, lo que puede deberse a la existencia de un grupo funcional específico, aunque como se menciono anteriormente esto no se puede determinar con absoluta certeza debido a la poca intensidad de los perfiles de evolución obtenidos.

A diferencia del coque de petróleo, el flexicoque desmetalizado si presenta picos de NO₂ y NO, pero no se obtuvo funcionalización tipo NO_x en el análisis mediante XPS; aunque en este caso puede ocurrir algún comportamiento similar al que presentan los grupos tioles (S-H), que no son oxigenados, por lo cual no se espera que contribuyan a la funcionalización tipo SO_x pero generan SO₂, ya que reaccionan con el oxígeno de la superficie durante el análisis. Por falta de información no se puede garantizar que en este caso ocurra el mismo fenómeno con las especies nitrogenadas, pero esta puede ser una explicación de la aparición de NO₂ y NO para el flexicoque desmetalizado.

En los perfiles de evolución de NO₂ de las muestras de flexicoque desmetalizado con y sin modificación se obtuvieron tres grupos de picos luego de la deconvolución: *i*) (300-390 °C), *ii*) (510-560 °C) y *iii*) (>700 °C). Los picos pertenecientes al grupo *i*) son: FN1 (391 °C), FN4 (308 °C), FN6 (329 °C) y FN8 (304 °C); correspondientes a flexicoque desmetalizado original y modificado con HNO₃, H₂SO₄ y Mezcla, respectivamente. Como se comentó anteriormente los grupos funcionales más estables se descomponen a temperaturas superiores, por ello los grupos *i*), *ii*) y *iii*) se encuentran en orden creciente de estabilidad. El segundo grupo *ii*) está compuesto por los picos: FN2 (563 °C), FN7 (782 °C), FN10 (513 °C) y FN11 (528 °C); correspondientes a flexicoque desmetalizado original y modificado con H₂SO₄, KMnO₄ y Fenton, respectivamente. Adicionalmente se observa otro grupo de picos

iii) conformado por: FN3 (943 °C), FN5 (782 °C) y FN9 (821 °C); correspondiente a flexicoque desmetalizado original y modificado con HNO₃ y Mezcla, respectivamente. Se destacan las diferencias en los grupos presentados en los perfiles de NO₂ de los materiales iniciales no sintéticos, esto debido a las claras diferencias demostradas en secciones anteriores. Sin embargo, los grupos no son tan diferentes en cuanto a los intervalos de temperatura, sólo que en el caso del flexicoque desmetalizado original; y modificado con HNO₃ y H₂SO₄, se presenta un grupo de especies nitrogenadas más estables (>700 °C) a diferencia del coque de petróleo.

Para los perfiles de NO de las muestras de flexicoque desmetalizado con y sin modificación se obtuvieron tres grupos de picos: *i*) (190-210 °C), compuesto por los picos: FNIII (194 °C), FNVII (197 °C) y FNIX (206 °C); correspondientes a las muestras modificadas con HNO₃, Mezcla y KMnO₄, respectivamente; *ii*) (290-370 °C), compuesto por los picos: FNI (301 °C), FNIV (289 °C), FNV (369 °C), FNVIII (312 °C) y FNXI (339 °C); correspondientes al flexicoque desmetalizado original y a los resultantes de los tratamientos con HNO₃, H₂SO₄, Mezcla y Fenton, respectivamente y *iii*) (>700 °C), compuesto por los picos: FNII (911 °C), FNVI (719 °C), FNX (722 °C) y FNXII (902 °C); correspondientes a flexicoque demetalizado original y los obtenidos de la modificación con H₂SO₄, KMnO₄ y Fenton.

De manera similar al NO₂, al comparar los grupos de temperatura obtenidos de los perfiles de NO para coque de petróleo y flexicoque desmetalizado (originales y modificados) se observa que estos difieren en los intervalos de temperatura, aunque en este caso particular se presentan algunas similitudes en cuanto al número de grupos de temperaturas (tres) y sobre todo el grupo de picos de temperatura >700 °C, formado por especies nitrogenadas de mayor estabilidad. Aunque se destaca que los tratamientos que originan este tipo de picos no son los mismos en ambos materiales.

Para las esferas de carbono se realizó un tratamiento similar al realizado anteriormente, con base en los resultados mostrados en las Figuras 43e y 43f. Se

obtuvieron tres grupos de picos de NO_2 : *i)* (280-340 °C), formado por: EN2 (340 °C), EN3 (297 °C), EN5 (278 °C) y EN7 (279 °C); correspondientes a los tratamientos con HNO_3 , H_2SO_4 , Mezcla y KMnO_4 , respectivamente; *ii)* (530-580 °C), formado por los picos: EN6 (536 °C) y EN9 (577 °C); correspondientes a los tratamientos con Mezcla y Fenton y *iii)* (>700 °C), formado por los picos: EN1 (809), EN4 (714 °C), EN8 (832 °C) y EN10 (849 °C); estos corresponden a las esferas de carbono originales y las resultantes de la modificación con: H_2SO_4 , KMnO_4 y Fenton, respectivamente. Aunque se espera que los grupos de temperatura no sean iguales, se observan ciertas similitudes en las regiones de temperatura a las cuales se presentan los intervalos para cada material carbonoso, estos resultados permiten plantear en primera instancia algunas tendencias que presentan los grupos funcionales nitrogenados.

El análisis de los perfiles de evolución de NO de las esferas de carbono con y sin modificación, resulta en tres grupos de temperaturas: *i)* (150-170 °C), formado por los picos: ENII (170 °C), ENVI (149 °C) y ENVIII (163 °C); correspondientes a los tratamientos con: HNO_3 , Mezcla y KMnO_4 , respectivamente; *ii)* ENIII (218 °C), formado por los picos: ENIII (218 °C) y ENIX (241 °C); correspondientes a los tratamientos con HNO_3 y KMnO_4 , respectivamente y *iii)* (>630 °C), formado por los picos ENI (646 °C), ENIV (636 °C), ENV (745 °C), ENVII (675 °C), ENX (652 °C), ENXI (734 °C) y ENXII (853 °C). Resulta interesante que este grupo de picos lo presentan todos los materiales modificados además del original, en especial el resultante del tratamiento con Fenton; que contiene los dos últimos picos indicados. Esto indica que las especies generadoras de NO aumentan en los tratamientos (en los casos donde se tiene aumento respecto al original), debido a funcionalización nitrogenada estable en esta matriz carbonosa. Los resultados obtenidos anteriormente demuestran que es posible el estudio de funcionalización nitrogenada en materiales carbonosos mediante TGA-MS, ya que se obtienen tendencias claramente diferenciadas, lo que permitiría la identificación de los grupos nitrogenados, según su estabilidad relativa; esto acoplado con otras técnicas.

En las figuras 44, 45 y 46 se resume de manera esquemática la discusión presentada previamente, sobre los grupos funcionales oxigenados y azufrados identificados en los materiales carbonosos originales y modificados con oxidantes en fase líquida. También se muestran los grupos nitrogenados precursores de NO y NO₂ a diferentes temperaturas.

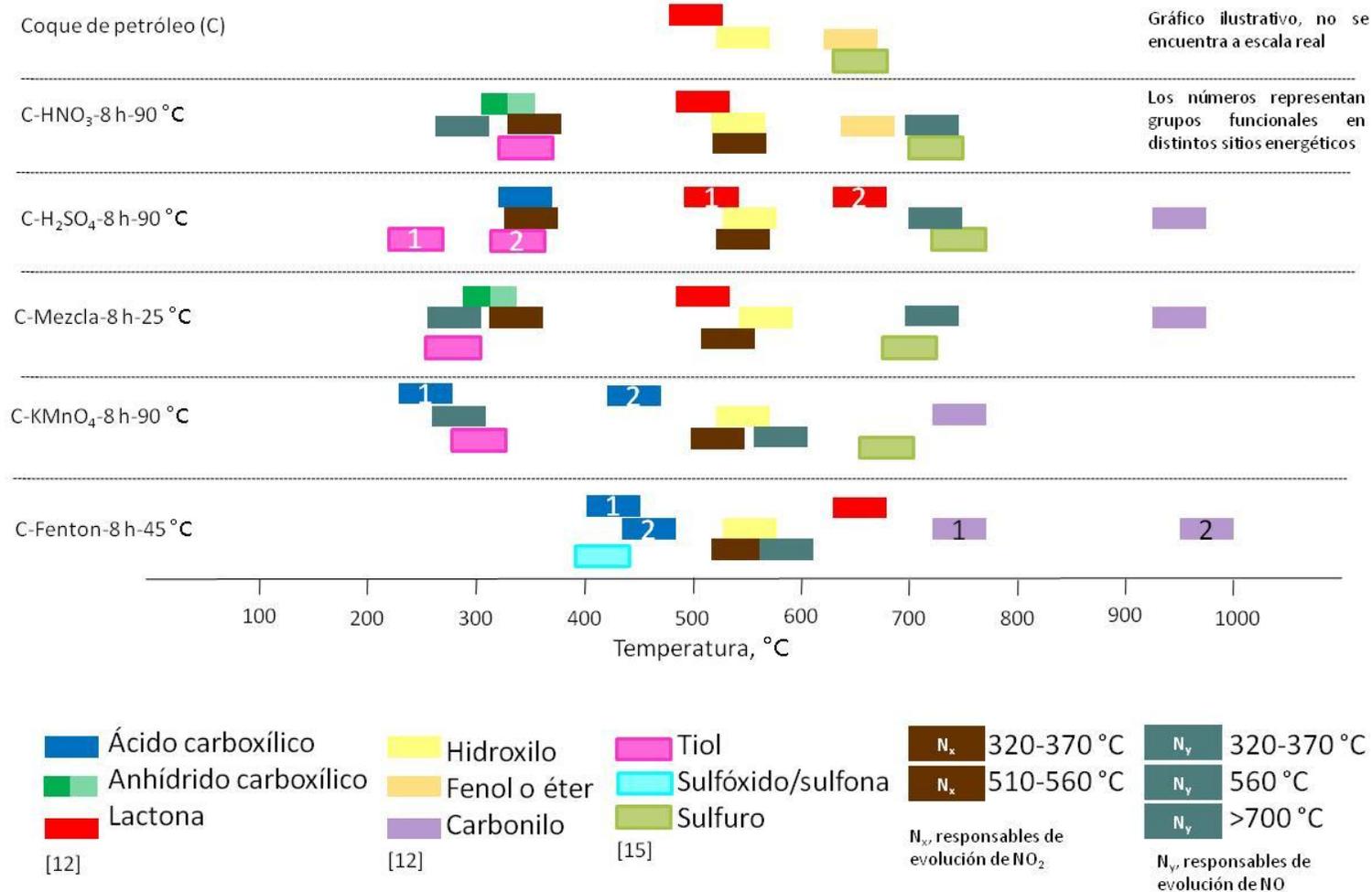


Figura 44. Grupos funcionales oxigenados y azufrados, además de especies nitrogenadas precursoras de NO y NO₂. Determinados mediante deconvolución de perfiles de CO, CO₂, SO₂, NO₂ y NO; presentes en coque de petróleo original y modificado con diferentes oxidantes por tiempos de 8 horas a distintas temperaturas

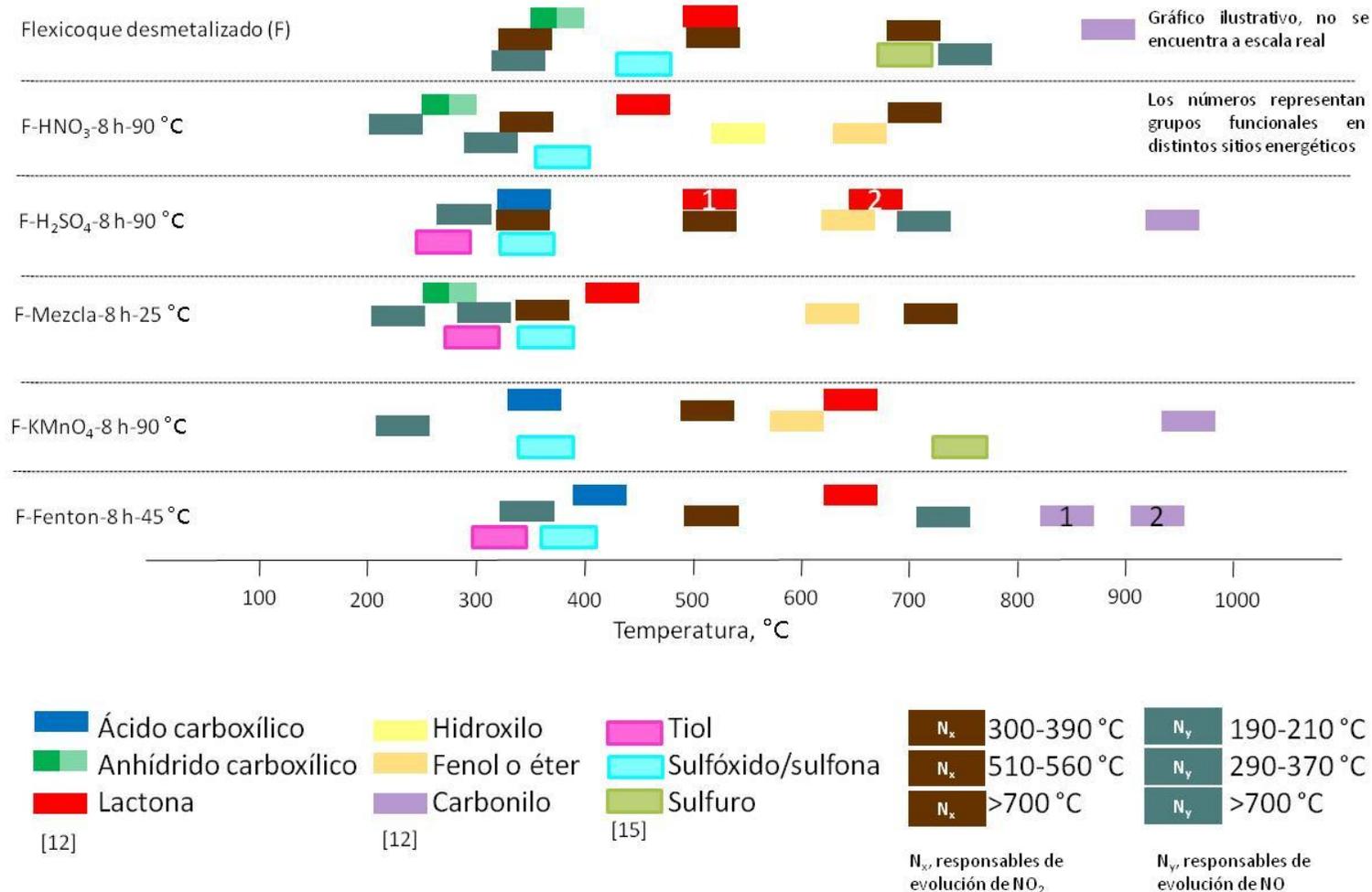


Figura 45. Grupos funcionales oxigenados y azufrados, además de especies nitrogenadas precursoras de NO y NO_2 . Determinados mediante deconvolución de perfiles de CO , CO_2 , SO_2 , NO_2 y NO ; presentes en flexicoque desmetalizado original y modificado con diferentes oxidantes por tiempos de 8 horas a distintas temperaturas

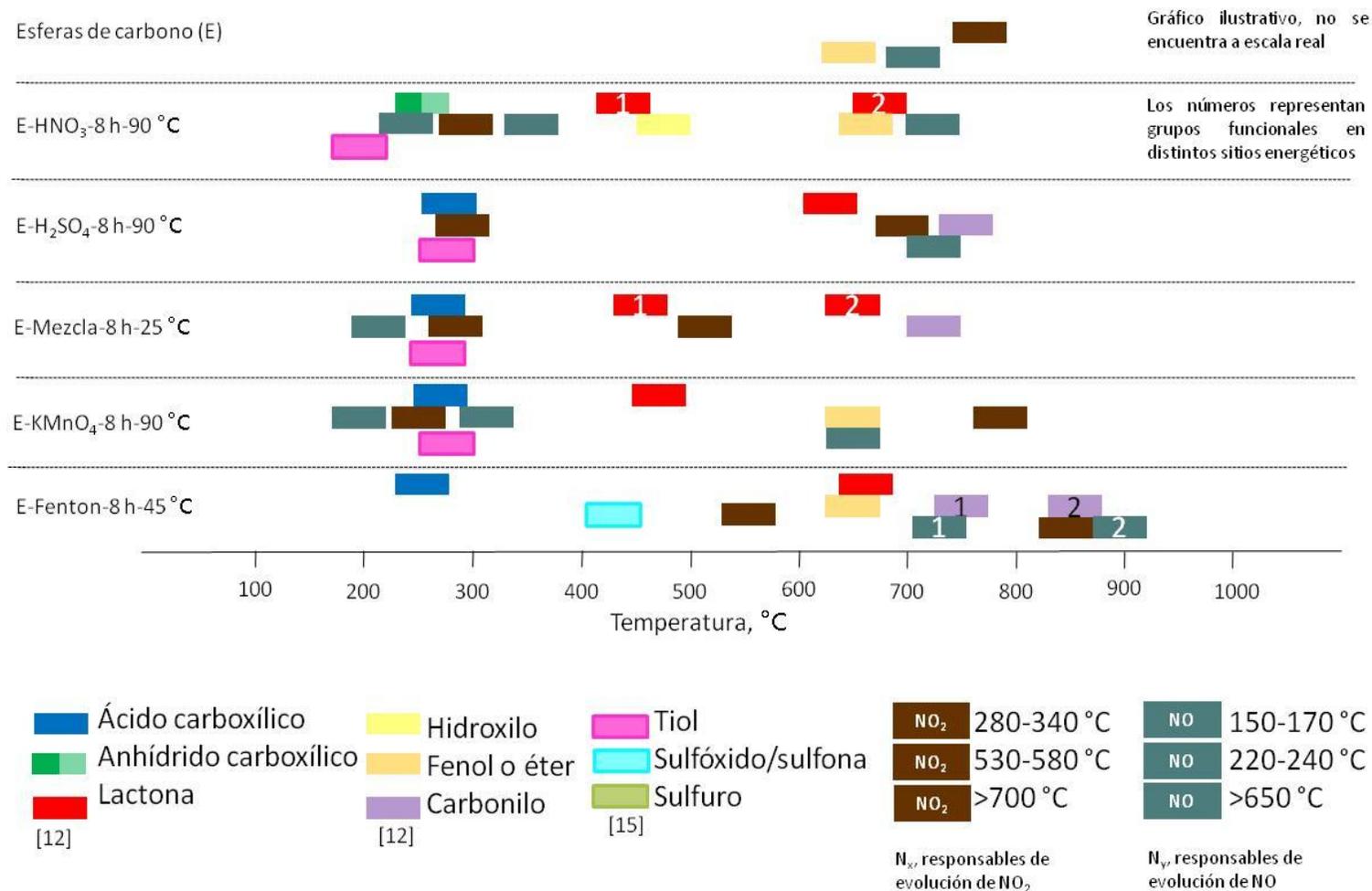


Figura 46. Grupos funcionales oxigenados y azufrados, además de especies nitrogenadas precursoras de NO y NO₂. Determinados mediante deconvolución de perfiles de CO, CO₂, SO₂, NO₂ y NO; presentes en esferas de carbono originales y modificadas con diferentes oxidantes por tiempos de 8 horas a distintas temperaturas

6. CONCLUSIONES

- El área superficial microporosa determinada mediante adsorción de CO_2 a $0\text{ }^\circ\text{C}$ en todos los materiales analizados aumentó ligeramente debido al tratamiento oxidativo, aunque el flexicoque desmetalizado y el coque de petróleo no presentan alta área superficial (56 y $91\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, respectivamente) se logra aumento de hasta 2 y 4 veces el valor del área superficial inicial. El tratamiento no tiene implicaciones considerables en los cambios de las propiedades texturales.
- La mayor funcionalización de coque de petróleo y flexicoque desmetalizado se obtiene al emplear HNO_3 70 % por 8 horas a $90\text{ }^\circ\text{C}$, seguido de mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ 3:1 y H_2SO_4 95-98 %; se obtienen resultados menos favorables con solución de KMnO_4 3 % p/v y reactivo Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). Es predominante el efecto de la composición y estructura del material inicial sobre la funcionalización obtenida, siendo más favorables el mayor contenido de hidrocarburos volátiles o “sitios activos” (presente en el coque de petróleo), los cuales permiten la iniciación de las reacciones.
- A diferencia del coque de petróleo y flexicoque desmetalizado, en las esferas de carbono el tratamiento con KMnO_4 3 % p/v por 8 horas a $90\text{ }^\circ\text{C}$, es el más efectivo en aumento de funcionalización superficial oxigenada. Se demuestra que la estructura del material inicial afecta el comportamiento hacia la oxidación. Para este caso, la relativa alta área superficial microporosa, permite mayor contacto con soluciones acuosas de oxidantes; sin embargo, el aumento en funcionalización después de los tratamientos no es tan elevado debido a la falta de sitios activos para iniciar las reacciones.
- Mediante análisis TGA-MS se determinó que los materiales modificados presentaron aumento en la cantidad de agua fisisorbida en la superficie luego del tratamiento, esto debido al aumento de la funcionalización superficial oxigenada que es afín al agua.

- El TGA-MS acompañado de un adecuado proceso de deconvolución es una técnica efectiva para el análisis del tipo de funcionalización superficial oxigenada en materiales carbonosos. Mediante esta técnica se identificaron los grupos funcionales de carbono: ácidos y anhídridos carboxílicos, lactonas, hidroxilos, fenoles o éteres y carbonilos en diferentes proporciones según el tratamiento; además de otros grupos azufrados como tioles, sulfóxidos/sulfonas y sulfuros.

7. RECOMENDACIONES

- Se recomienda normalizar las condiciones de exposición a la humedad de las muestras modificadas, para posibles aplicaciones de estos materiales.
- Para ampliar y complementar el estudio de los grupos funcionales de azufre, se recomienda el análisis de la evolución de H₂S bajo las condiciones establecidas.
- Se recomienda complementar con análisis cuantitativo TGA-MS de los perfiles de evolución obtenidos, lo cual permita la caracterización total de los materiales analizados. Además se recomienda validar mediante técnicas como XPS, FTIR u otras, la naturaleza de los sitios de anclaje (C=C, C=O u otros) de especies oxigenadas resultantes de la oxidación.
- Se recomienda ampliar el estudio TGA-MS de especies nitrogenadas, mediante el análisis de los perfiles de evolución de NO y NO₂. Adicionalmente, complementar la información con estudios en atmósferas oxidantes y reductoras (donde se pueden generar otros productos como NH₃, N₂, entre otros), para la determinación de la reactividad de grupos funcionales nitrogenados presentes en el material carbonoso y de esta manera poder definir su naturaleza química. Esta información debe ser complementada con un análisis minucioso de otras técnicas de caracterización superficial o hacer modelaje teórico de superficies que permita proponer grupos funcionales y predecir las temperaturas teóricas a las cuales se espere la evolución de los gases.
- Debido a la limitada aplicabilidad del análisis infrarrojo, empleando pastillas de KBr, por la naturaleza de los materiales carbonosos analizados, se recomienda modificar la metodología del estudio empleando otras variantes de la espectroscopía infrarroja, que resulten más eficientes para este tipo de materiales.

8. REFERENCIAS

- [1] IUPAC. Recommended Terminology for the description of carbon as a solid. *Pure Appl. Chem.* 67 (1995) No. 3 473-506
- [2] S. Salvador, J-M Commandre, B.R Stanmore. Reaction rates for the oxidation of highly sulphurised petroleum cokes: the influence of thermogravimetric conditions and some coke properties. *Fuel* 82 (2003) 715-720
- [3] K. Camejo. Estudio de los parámetros que influyen en el proceso de electrogasificación de residuos sólidos de carbono [Trabajo especial de grado para optar al título de Lic. en Química]. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela (2009) 6-8
- [4] J. Rondón. Estudio de la reactividad térmica de gasóleo de vacío proveniente del proceso de craqueo térmico moderado [Trabajo especial de grado para optar al título de Lic. en Química]. Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela (2008) 22-27
- [5] J. Gary, G. Handwerk. Petroleum Refining. Technology and economics. 52-61
- [6] Parkash S. Petroleum fuel manufacturing Handbook. *Editorial Mc. Graw Hill.* (2009) 154-156
- [7] E. Yasuda, M. Inagaki, K. Kaneko, M. Endo. Carbon Alloys. Novel Concepts to develop carbon science and technology. Elsevier Science Ltd. (2003)
- [8] D. Echevarría. XPS. Photoelectron Spectroscopy. University of Texas at El Paso. College of Science. Chemistry Department.
- [9] Lozano-Castello, Cazorla-Amorós, Linares-Solano. Usefulness of CO₂ adsorption at 273 K for the characterization of porous carbons. *Carbon* 42 (2004) 1233-1242
- [10] R. García. Caracterización textural de adsorbentes. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad de Concepción. Chile
- [11] Droggett S. Elementos de catálisis heterogénea. Secretaría General de la Organización de Estados Americanos, Programa general de Desarrollo Científico y Tecnológico. Washington, D.C. Monografía N° 26 (1983) 28,29

- [12] J. Zhou, Z. Sui, J. Zhu, P. Li, D. Chen, Y. Dai. Characterization of surface oxygen complexes on carbon nanofibers. *Carbon* 45 (2007) 785-796
- [13] M. Shafeeyan, W. Daud, A. Houshmand, A. Shamiri. A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 89 (2010) 143-151
- [14] S. Kundu, Y. Wang, W. Xia, M. Muhler. Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study. *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 16869-16878
- [15] A. Terzyk. Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 268 (2003) 301-329
- [16] D. Pavia, G. Lampman, G. Kriz. Introduction to Spectroscopy. *Editorial Thomson Learning*. 3^o ed. (2001) 13-18
- [17] B. Satishkumar, A. Govindaraj, J. Mofokeng, G. Subbanna, C. Rao. Novel experiments with carbon nanotubes: opening, filling, closing and functionalizing nanotubes. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 29 (1996) 4925-4934
- [18] J. Menéndez, J. Pis, R. Álvarez, C. Barriocanal, E. Fuente, M. Díez. Characterization of Petroleum Coke as an Additive in Metallurgical Cokemaking. Modification of Thermoplastic Properties of Coal. *Energy Fuels*. 10 (1996) 1262-1268
- [19] R. Serway, C. Moses, C. Moyer. Física Moderna. *Editorial Thomson Learning*. 3^o ed. (2005) 159-163
- [20] K. D. Vernon-Parry. Scanning Electron Microscopy: an introduction. Centre for Electronic Materials. *III-Vs Reviex* Vol.13 No. 4 (2000)
- [21] D. Skoog, F. Holler, T. Nieman. Principios de análisis instrumental. *Editorial Mc. Graw Hill*. España-Madrid, 5^{ta} ed. (2001) 245-247
- [22] G. Strukul. Catalytic oxidations with hydrogen peroxide as oxidant. *Kluwer Academic Publishers*. (1992) 97-107
- [23] I. Heard, F. Senftle. Chemical oxidation of anthracite with hydrogen peroxide via the Fenton reaction. *Fuel* Vol. 63 (1984) 221-226

- [24] S. Park. Electrochemistry of carbonaceous materials and coals. *J. Electrochem Soc.* 131 (1984) 363C-372C
- [25] L. Langley. Effect of wet chemical treatments on the distribution of surface oxides on carbonaceous materials. *Carbon* 45 (2007) 47-54
- [26] A. Dongil, B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. Surface Chemicals modifications induced on high surface area graphite and carbon nanofibers using different oxidation and functionalization treatments. *J. Colloid Interface Sci.* 355 (2011) 179-189
- [27] K. Wepasnick, B. Smith, K. Schrote, H. Wilson, S. Diegelman, D. Howard. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon* 49 (2011) 24-36
- [28] K. Hernadi, A. Siska, L. Thien-Nga, L. Forró, I. Kiricsi. Reactivity of different kinds of carbon during oxidative purification of catalytically prepared carbon nanotubes. *Solid State Ionics* 141-142 (2001) 203-209
- [29] H. Gomes, S. Miranda, M. Sampaio, A. Silva, J. Faria. Activated carbons treated with sulphuric acid: Catalysts for catalytic wet peroxide oxidation. *Catal. Today* 151 (2010) 153-158
- [30] M. Toebes, J. van Heeswijk, J. Bitter, A. van Dillen, K. de Jong. The influence on the texture and the number of oxygen-containing surface groups of carbon nanofibers. *Carbon* 42 (2004) 307-315
- [31] Q. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang. Monodispersed hard carbon spherules with uniform nanopores. *Carbon* 39 (2001) 2211-2214
- [32] Grimley Smith & Associates (GSA). Evaluation of effect of roasting on the leach efficiency and yield potential of Venezuelan flexicoke. Birmingham, Inglaterra. (2006)
- [33] V. Leon, J. Carraza. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) sensitivity factors: A general and simple approach. *Revista Técnica Intevep.* 9 (1989) 81-89
- [34] S. Goertzen, K. Thériault, A. Oickle, A. Tarasuk. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination. *Carbon* 48 (2010) 1252-1261

- [35] B. Hu, S. Yu, K. Wang, L. Liu, X. Xiu. Functional carbonaceous materials from hydrothermal carbonization of biomass: An effective chemical process. *Dalton Trans.* 40 (2008) 5414-5423
- [36] X. Liu, Z. Zhou, B. Zhang, L. Chen, F. Wang. Effect of microwave treatment on Structural changes and gasification reactivity of petroleum coke. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 9063–9068
- [37] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal. Today* 41 (1998) 207-219
- [38] J. Skubiszewska-Zieba, V. Sydoruk, V. Gun'ko, R. Ledoba. Hydrothermal modification of carbon adsorbents. *Adsorption* 17 (2011) 919-927
- [39] IUPAC. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units-Appendix II. *Pure Appl. Chem.* 46 (1976) 71-90
- [40] L. Chunlan, X. Shaoping, G. Yixiong, L. Shuqin, L. Changhou. Effect of pre-carbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH. *Carbon* 43 (2005) 2295-2301

ANEXOS

Tabla A1. Contenido de C, H y S de materiales carbonosos originales y modificados con diferentes oxidantes, tiempos y temperaturas de reacción

Material	Contenido, %p		
	C	H	S
Flexicoque desmetalizado	81,58	1,28	2,59
F-HNO ₃ -2 h-25 °C	81,71	1	2,39
F-HNO ₃ -8 h-25 °C	82,71	1,45	2,32
F-HNO ₃ -2 h-90 °C	78,89	1,41	1,97
F-HNO ₃ -8 h-90 °C	73,69	1,29	1,66
F-H ₂ SO ₄ -2 h-25 °C	87,31	1,56	3,52
F-H ₂ SO ₄ -8 h-25 °C	82,7	1,5	3,73
F-H ₂ SO ₄ -2 h-90 °C	77,59	1,55	4,33
F-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C	77,17	1,38	4,49
F-Mezcla-2 h-25 °C	72,7	1,31	3,23
F-KMnO ₄ -2 h-25 °C	87,38	1,47	2,5
F-KMnO ₄ -2 h-90 °C	87,52	1,01	2,66
F-KMnO ₄ -8 h-90 °C	86,89	1,2	2,61
F-Fenton-2 h-45 °C	82,54	1,3	2,08
F-Fenton-8 h-45 °C	78,22	1,54	2,14
Coque de petróleo	89,49	4,51	4,76
C-HNO ₃ -2 h-25 °C	65,23	2,94	3,37
C-HNO ₃ -8 h-25 °C	64,25	3,25	3,34
C-HNO ₃ -2 h-90 °C	55,83	2,56	2,7
C-HNO ₃ -8 h-90 °C	55,21	2,84	2,95
C-H ₂ SO ₄ -2 h-25 °C	65,49	3,7	-
C-H ₂ SO ₄ -8 h-25 °C	69,51	3,56	7,15
C-H ₂ SO ₄ -2 h-90 °C	55,3	3,83	8,85
C-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C	58,27	3,68	8,17
C-Mezcla-2 h-25 °C	66,56	3,37	4,38
C-Mezcla-8 h-25 °C	67,46	3,12	3,72
C-KMnO ₄ -2 h-25 °C	86,14	3,9	3,62
C-KMnO ₄ -8 h-25 °C	86,47	4,04	4,81
C-KMnO ₄ -2 h-90 °C	87,56	4,24	4,42
C-KMnO ₄ -8 h-90 °C	89,51	4,28	5,26
C-Fenton-2 h-45 °C	91,07	3,95	4,73
C-Fenton-8 h-45 °C	87,15	4,25	4,86
Esferas de carbono	81,77	2,03	0,07
E-HNO ₃ -8 h-90 °C	66,47	2,9	0,08
E-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C	72,44	1,85	3,48
E-Mezcla-8 h-25 °C	78,39	2,8	0,39
E-KMnO ₄ -8 h-90 °C	69,9	1,7	1,57
E-Fenton-8 h-45 °C	75,52	2,26	0,32

Los tratamientos de las muestras se encuentran indicados como: X-Oxidante-Tiempo-Temperatura, donde X=F, C ó E (Flexicoque desmetalizado, Coque de petróleo o Esferas de carbono)

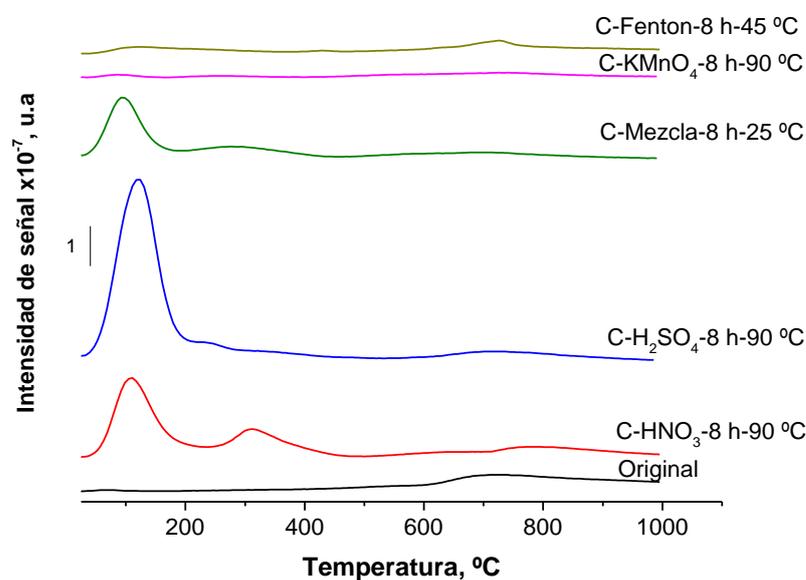


Figura A1. Perfiles de evolución de H_2O ($m/z=18$), determinado mediante TGA-MS, de coque de petróleo original y modificado con diferentes oxidantes y temperaturas por 8 horas

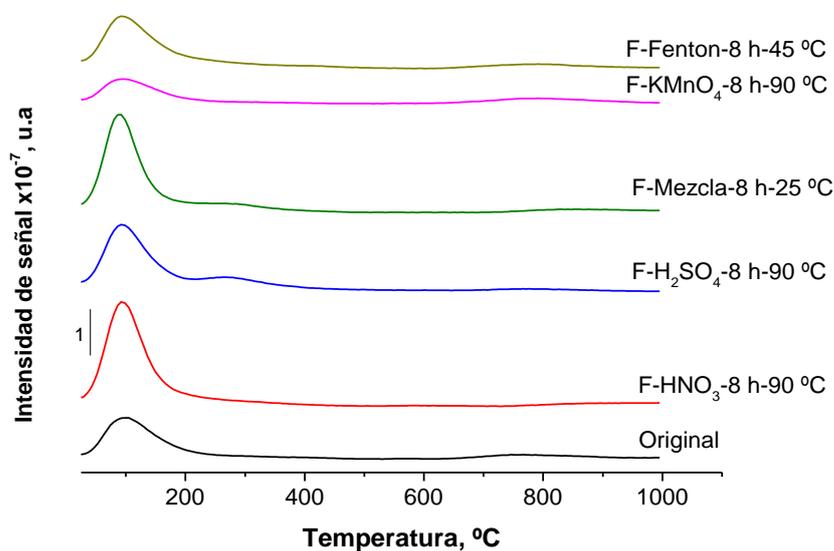


Figura A2. Perfiles de evolución de H_2O ($m/z=18$), determinado mediante TGA-MS, de flexicoque desmetalizado original y modificado con diferentes oxidantes y temperaturas por 8 horas

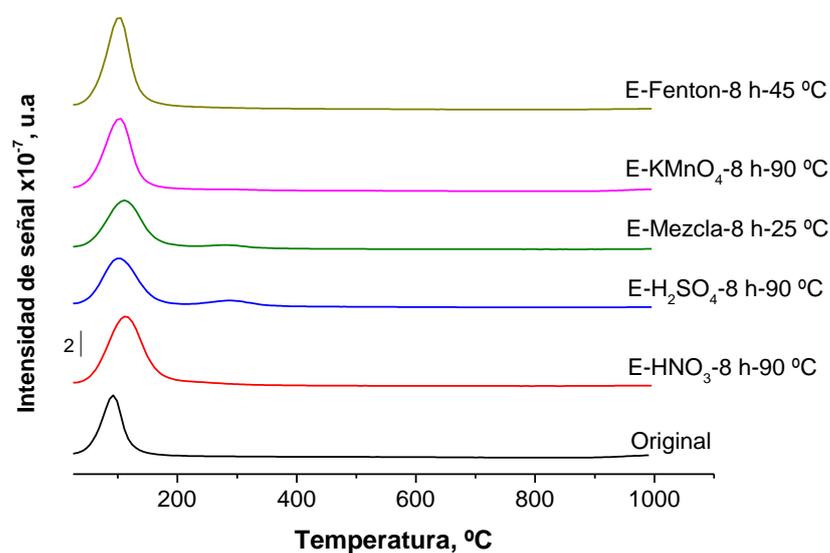


Figura A3. Perfiles de evolución de H₂O ($m/z=18$), determinado mediante TGA-MS, de esferas de carbono originales y modificadas con diferentes oxidantes y temperaturas por 8 horas

Tabla A2. Información descriptiva de perfiles de evolución de CO₂ y CO de materiales carbonosos presentados en Figura A4

Perfil de evolución	Gráfico correspondiente en Figura A4	Material
CO ₂	1	F-HNO ₃ -8 h-90 °C
	2	F-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C
	3	F-Mezcla-8 h-25 °C
	4	F-KMnO ₄ -8 h-90 °C
	5	F-Fenton-8 h-45 °C
CO	6	F-HNO ₃ -8 h-90 °C
	7	F-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C
	8	F-Mezcla-8 h-25 °C
	9	F-KMnO ₄ -8 h-90 °C
	10	F-Fenton-8 h-45 °C
CO ₂	11	E-HNO ₃ -8 h-90 °C
	12	E-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C
	13	E-Mezcla-8 h-25 °C
	14	E-KMnO ₄ -8 h-90 °C
	15	E-Fenton-8 h-45 °C
CO	16	E-HNO ₃ -8 h-90 °C
	17	E-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C
	18	E-Mezcla-8 h-25 °C
	19	E-KMnO ₄ -8 h-90 °C
	20	E-Fenton-8 h-45 °C

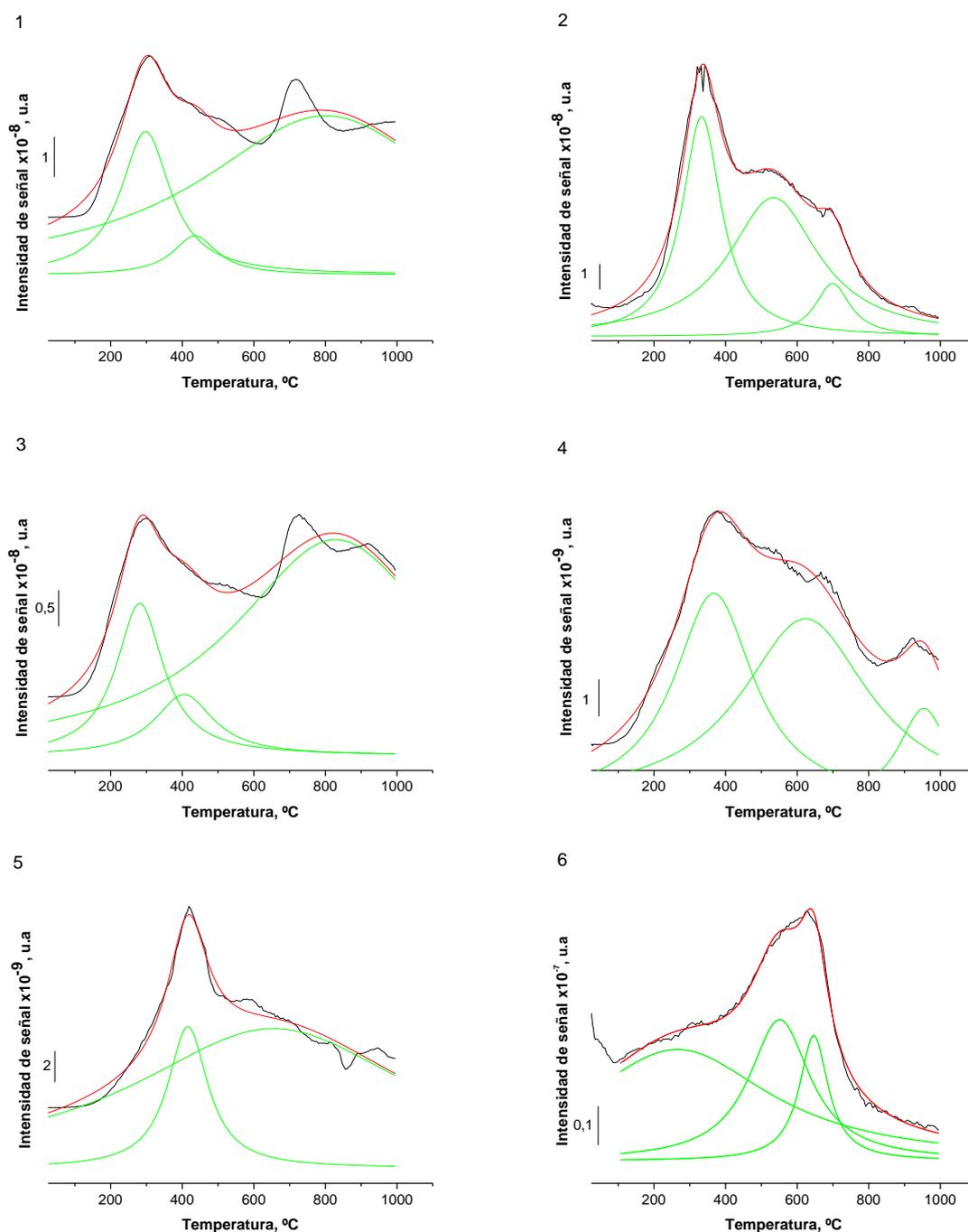


Figura A4. Perfiles de evolución de CO₂ y CO (TGA-MS) (negro), picos resultantes de la deconvolución (verde) y ajuste (rojo) de flexicoque desmetalizado y esferas de carbono modificadas con diferentes oxidantes y temperaturas por 8 horas

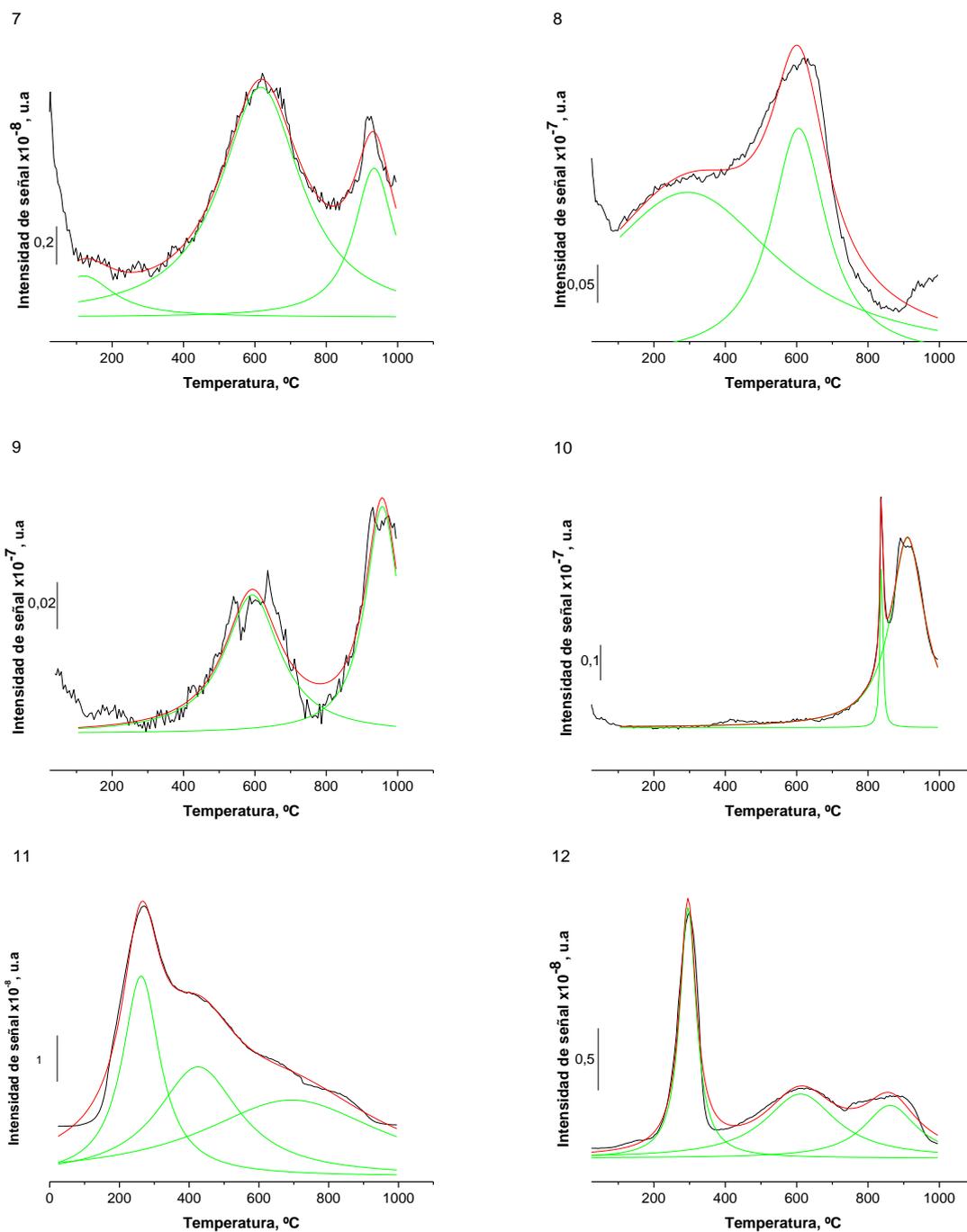


Figura A4. Perfiles de evolución de CO_2 y CO (TGA-MS) (negro), picos resultantes de la deconvolución (verde) y ajuste (rojo) de flexicoque desmetalizado y esferas de carbono modificadas con diferentes oxidantes y temperaturas por 8 horas, continuación

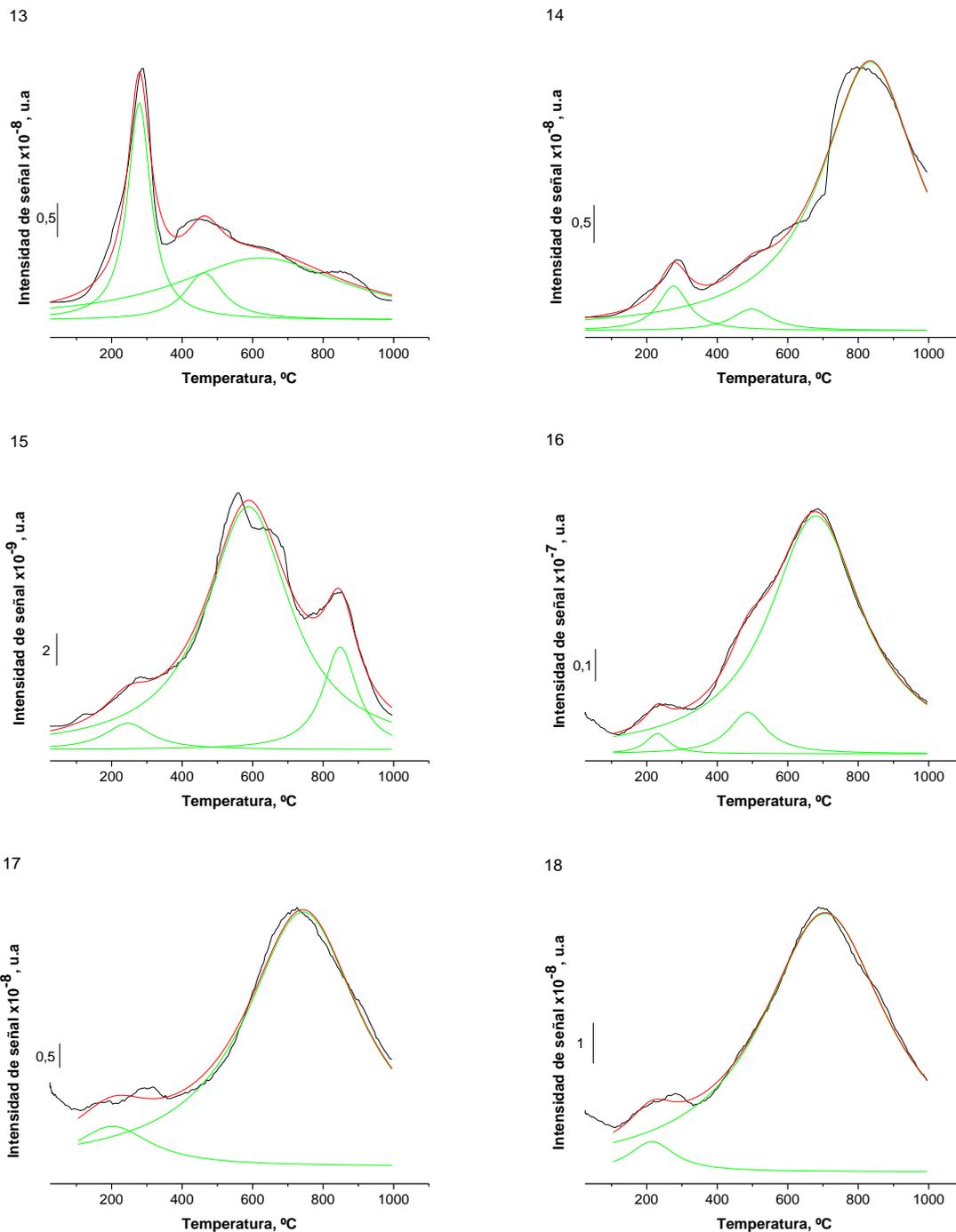


Figura A4. Perfiles de evolución de CO₂ y CO (TGA-MS) (negro), picos resultantes de la deconvolución (verde) y ajuste (rojo) de flexicoque desmetalizado y esferas de carbono modificadas con diferentes oxidantes y temperaturas por 8 horas, continuación

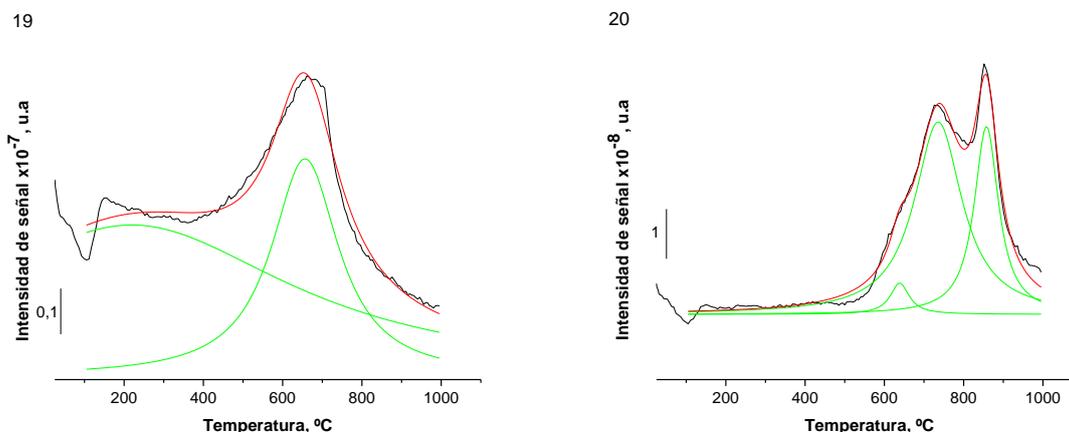


Figura A4. Perfiles de evolución de CO₂ y CO (TGA-MS) (negro), picos resultantes de la deconvolución (verde) y ajuste (rojo) de flexicoque desmetalizado y esferas de carbono modificadas con diferentes oxidantes y temperaturas por 8 horas, continuación

Tabla A3. Información descriptiva de perfiles de evolución de SO₂ de materiales carbonosos presentados en Figura A5

Gráfico correspondiente en Figura A5	Material
1	Coque de petróleo
2	C-HNO ₃ -8 h-90 °C
3	C-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C
4	C-Mezcla-8 h-25 °C
5	C-KMnO ₄ -8 h-90 °C
6	C-Fenton-8 h-45 °C
7	Flexicoque desmetalizado
8	F-HNO ₃ -8 h-90 °C
9	F-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C
10	F-Mezcla-8 h-25 °C
11	F-KMnO ₄ -8 h-90 °C
12	F-Fenton-8 h-45 °C
13	Esferas de carbono
14	E-HNO ₃ -8 h-90 °C
15	E-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C
16	E-Mezcla-8 h-25 °C
17	E-KMnO ₄ -8 h-90 °C
18	E-Fenton-8 h-45 °C

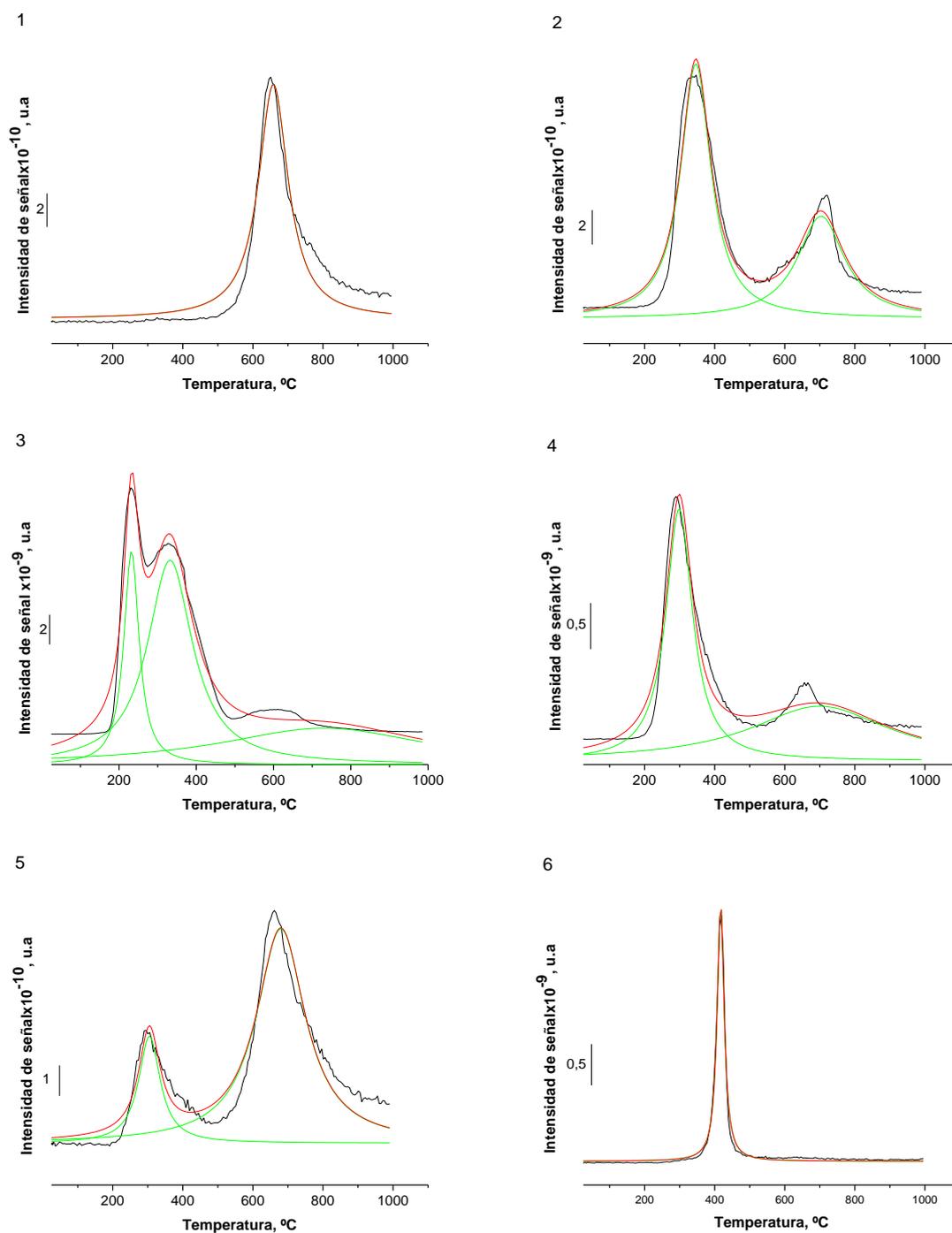


Figura A5. Perfiles de evolución de SO₂ (TGA-MS) (negro), picos resultantes de la deconvolución (verde) y ajuste (rojo) de materiales carbonosos originales y modificados con diferentes oxidantes y temperaturas por 8 horas

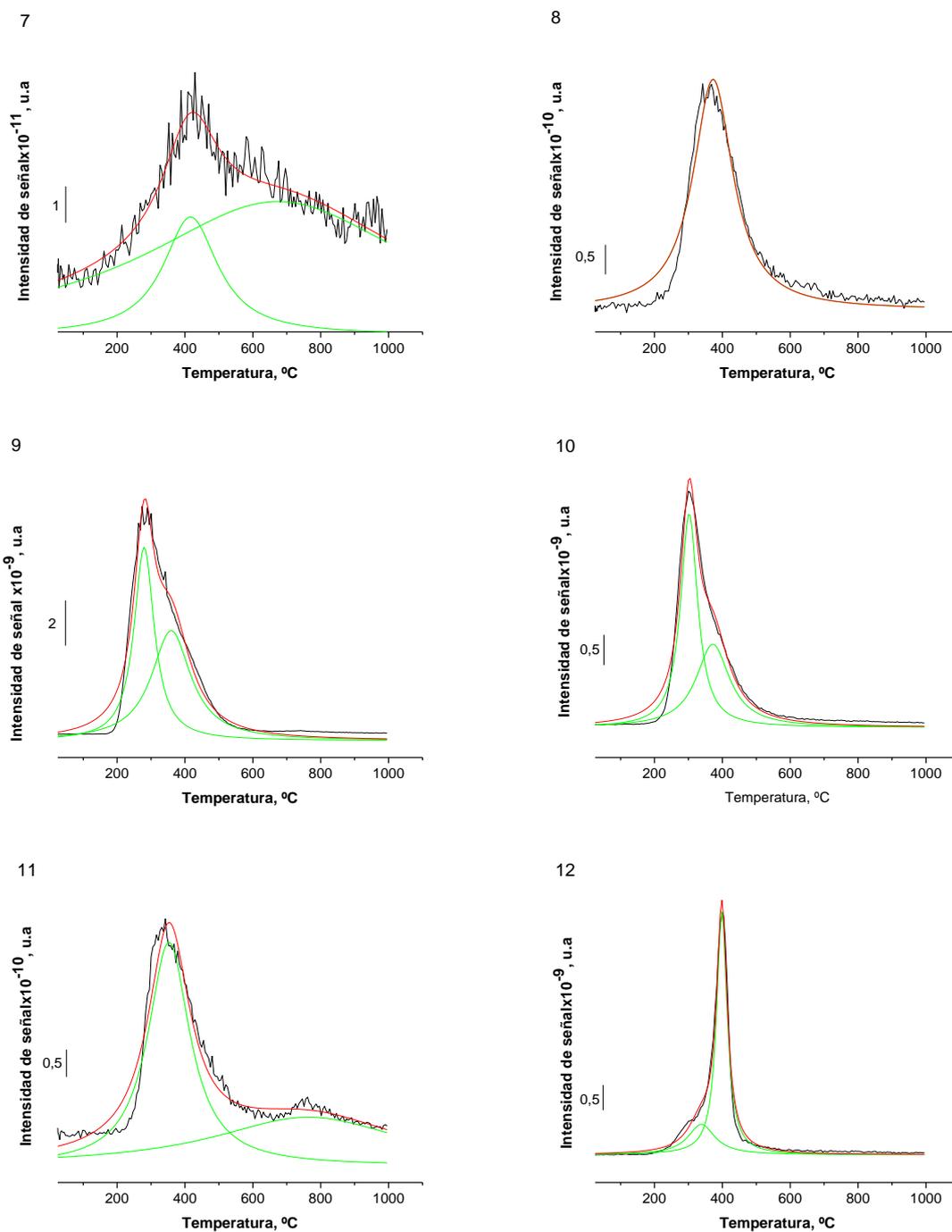


Figura A5. Perfiles de evolución de SO₂ (TGA-MS) (negro), picos resultantes de la deconvolución (verde) y ajuste (rojo) de materiales carbonosos originales y modificados con diferentes oxidantes y temperaturas por 8 horas, continuación

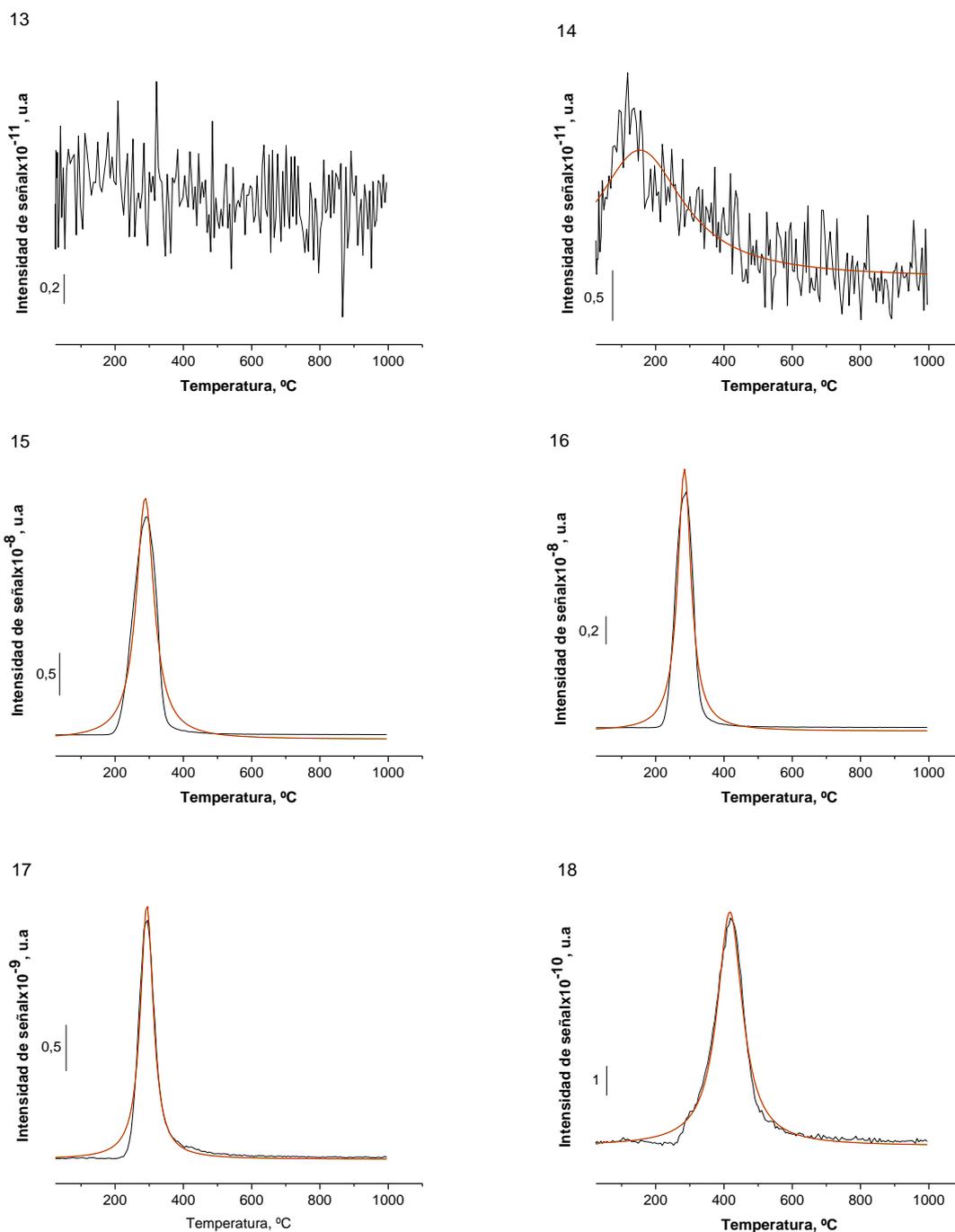


Figura A5. Perfiles de evolución de SO_2 (TGA-MS) (negro), picos resultantes de la deconvolución (verde) y ajuste (rojo) de materiales carbonosos originales y modificados con diferentes oxidantes y temperaturas por 8 horas, continuación

Tabla A4. Información descriptiva de perfiles de evolución de NO₂ y NO de materiales carbonosos presentados en Figura A6

Perfil de evolución	Gráfico correspondiente en Figura A6	Material
NO ₂	1	Coque de petróleo
	2	C-HNO ₃ -8 h-90 °C
	3	C-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C
	4	C-Mezcla-8 h-25 °C
	5	C-KMnO ₄ -8 h-90 °C
	6	C-Fenton-8 h-45 °C
NO	7	Coque de petróleo
	8	C-HNO ₃ -8 h-90 °C
	9	C-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C
	10	C-Mezcla-8 h-25 °C
	11	C-KMnO ₄ -8 h-90 °C
	12	C-Fenton-8 h-45 °C
NO ₂	13	Flexicoque desmetalizado
	14	F-HNO ₃ -8 h-90 °C
	15	F-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C
	16	F-Mezcla-8 h-25 °C
	17	F-KMnO ₄ -8 h-90 °C
	18	F-Fenton-8 h-45 °C
NO	19	Flexicoque desmetalizado
	20	F-HNO ₃ -8 h-90 °C
	21	F-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C
	22	F-Mezcla-8 h-25 °C
	23	F-KMnO ₄ -8 h-90 °C
	24	F-Fenton-8 h-45 °C
NO ₂	25	Esferas de carbono
	26	E-HNO ₃ -8 h-90 °C
	27	E-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C
	28	E-Mezcla-8 h-25 °C
	29	E-KMnO ₄ -8 h-90 °C
	30	E-Fenton-8 h-45 °C
NO	31	Esferas de carbono
	32	E-HNO ₃ -8 h-90 °C
	33	E-H ₂ SO ₄ -8 h-90 °C
	34	E-Mezcla-8 h-25 °C
	35	E-KMnO ₄ -8 h-90 °C
	36	E-Fenton-8 h-45 °C

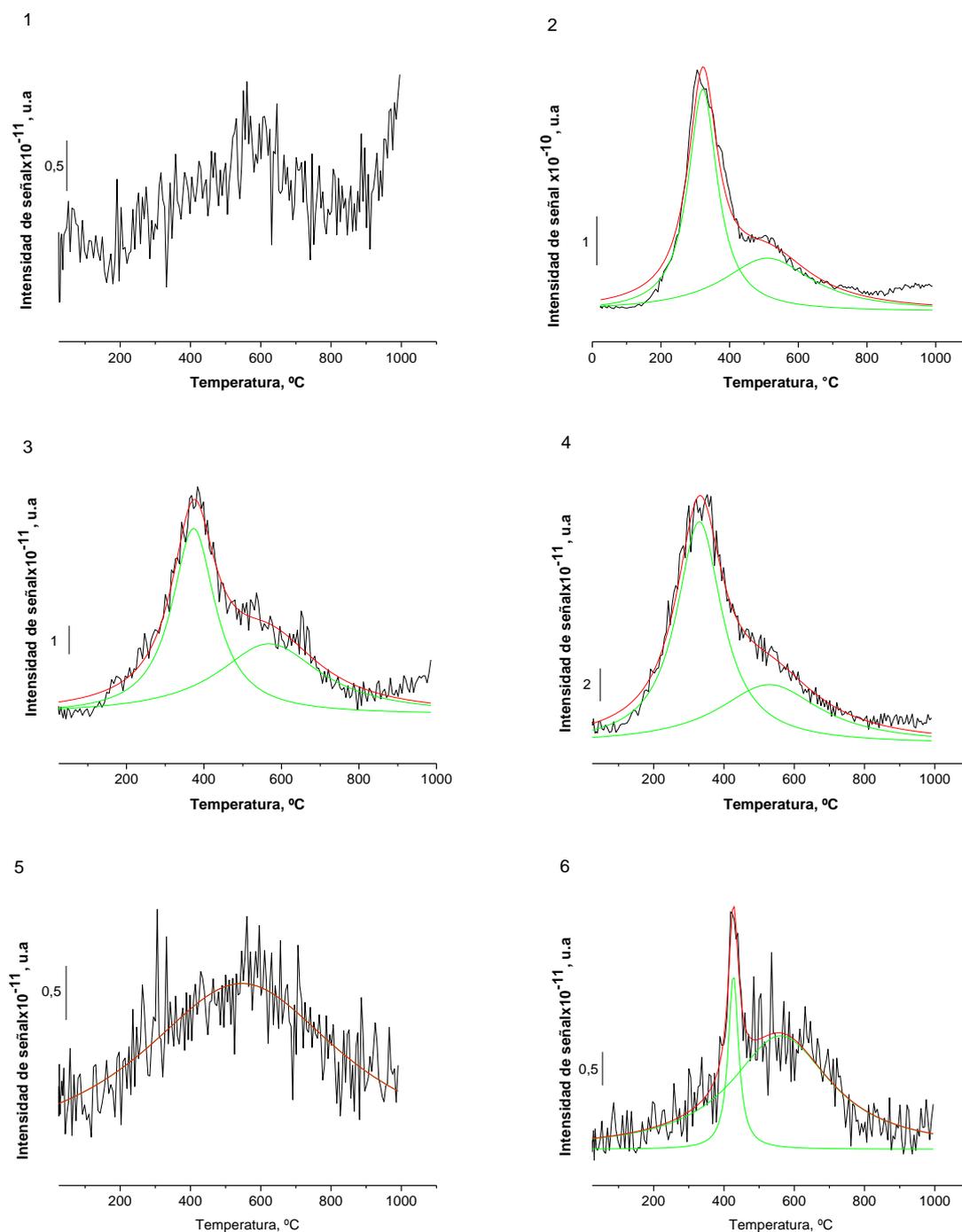


Figura A6. Perfiles de evolución de NO_2 y NO (TGA-MS) (negro), picos resultantes de la deconvolución (verde) y ajuste (rojo) de materiales carbonosos originales y modificados con diferentes oxidantes y temperaturas por 8 horas

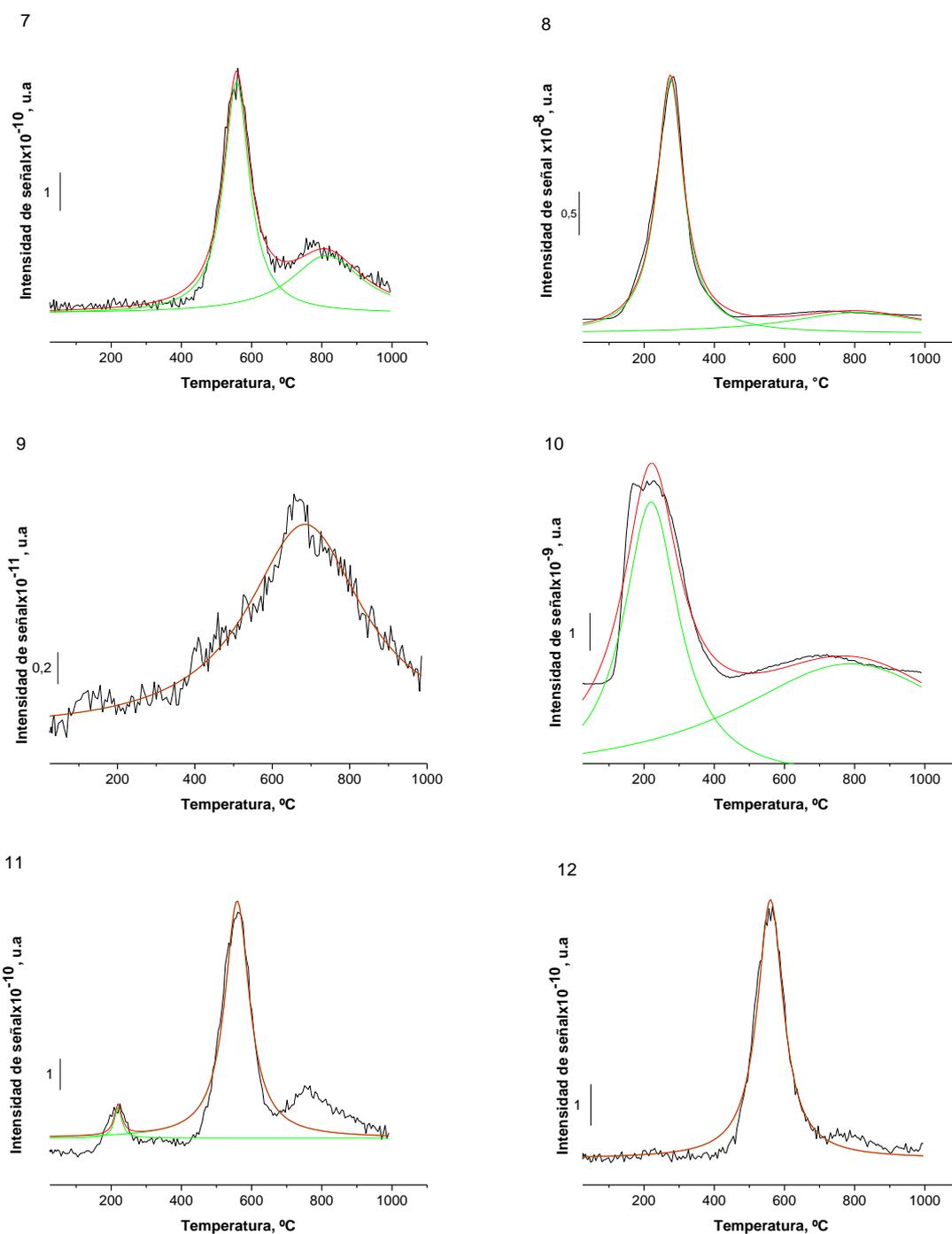


Figura A6. Perfiles de evolución de NO₂ y NO (TGA-MS) (negro), picos resultantes de la deconvolución (verde) y ajuste (rojo) de materiales carbonosos originales y modificados con diferentes oxidantes y temperaturas por 8 horas, continuación

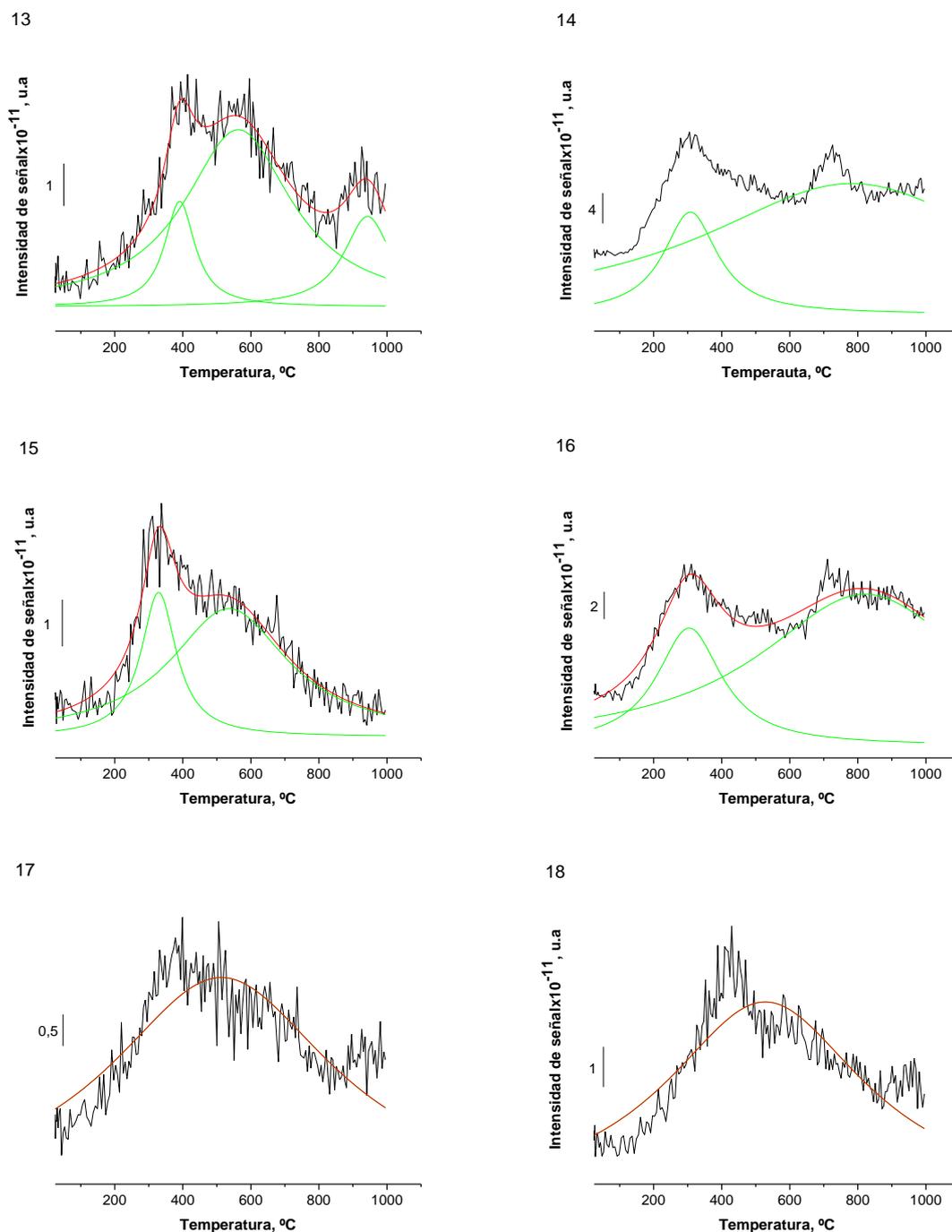


Figura A6. Perfiles de evolución de NO₂ y NO (TGA-MS) (negro), picos resultantes de la deconvolución (verde) y ajuste (rojo) de materiales carbonosos originales y modificados con diferentes oxidantes y temperaturas por 8 horas, continuación

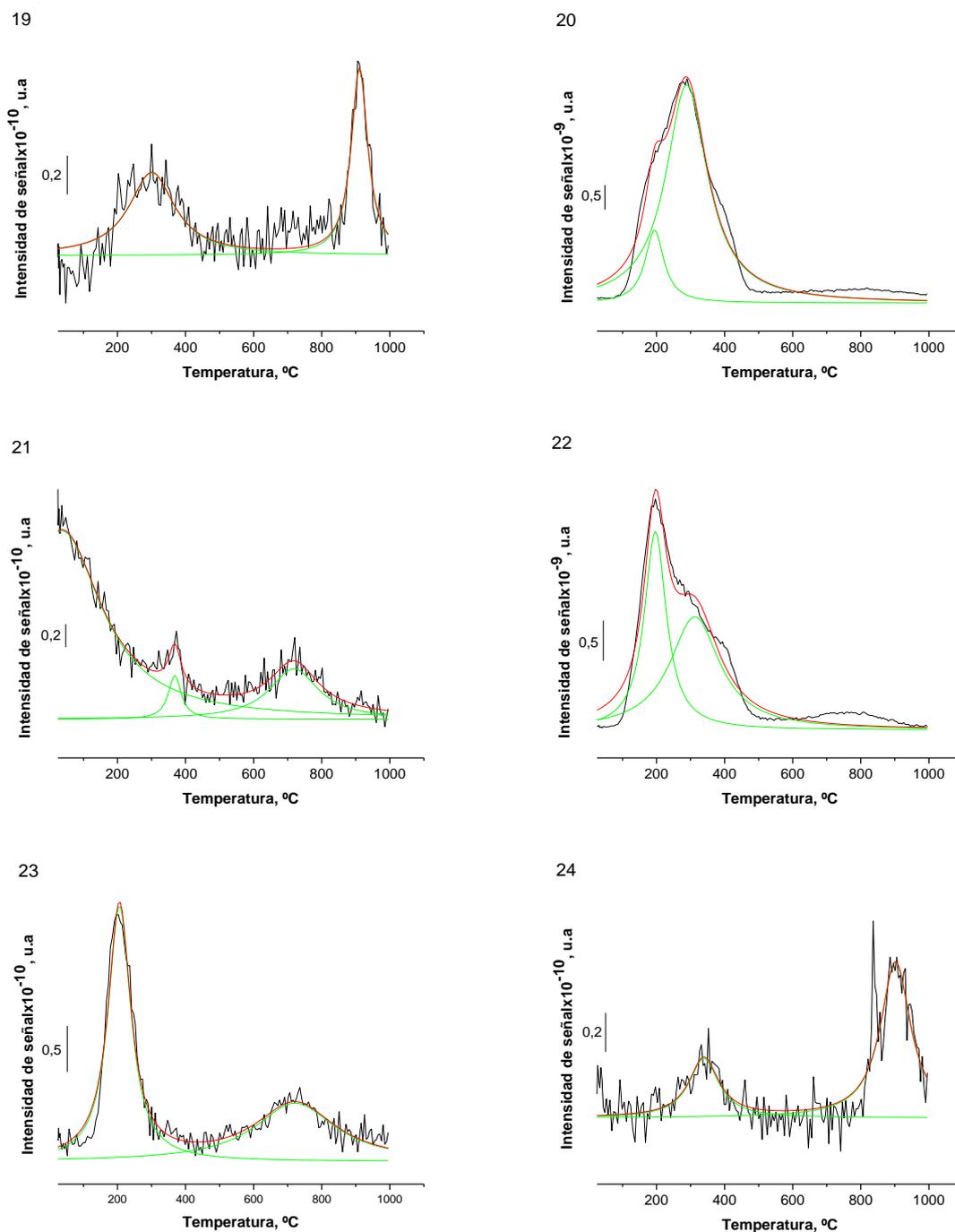


Figura A6. Perfiles de evolución de NO_2 y NO (TGA-MS) (negro), picos resultantes de la deconvolución (verde) y ajuste (rojo) de materiales carbonosos originales y modificados con diferentes oxidantes y temperaturas por 8 horas, continuación

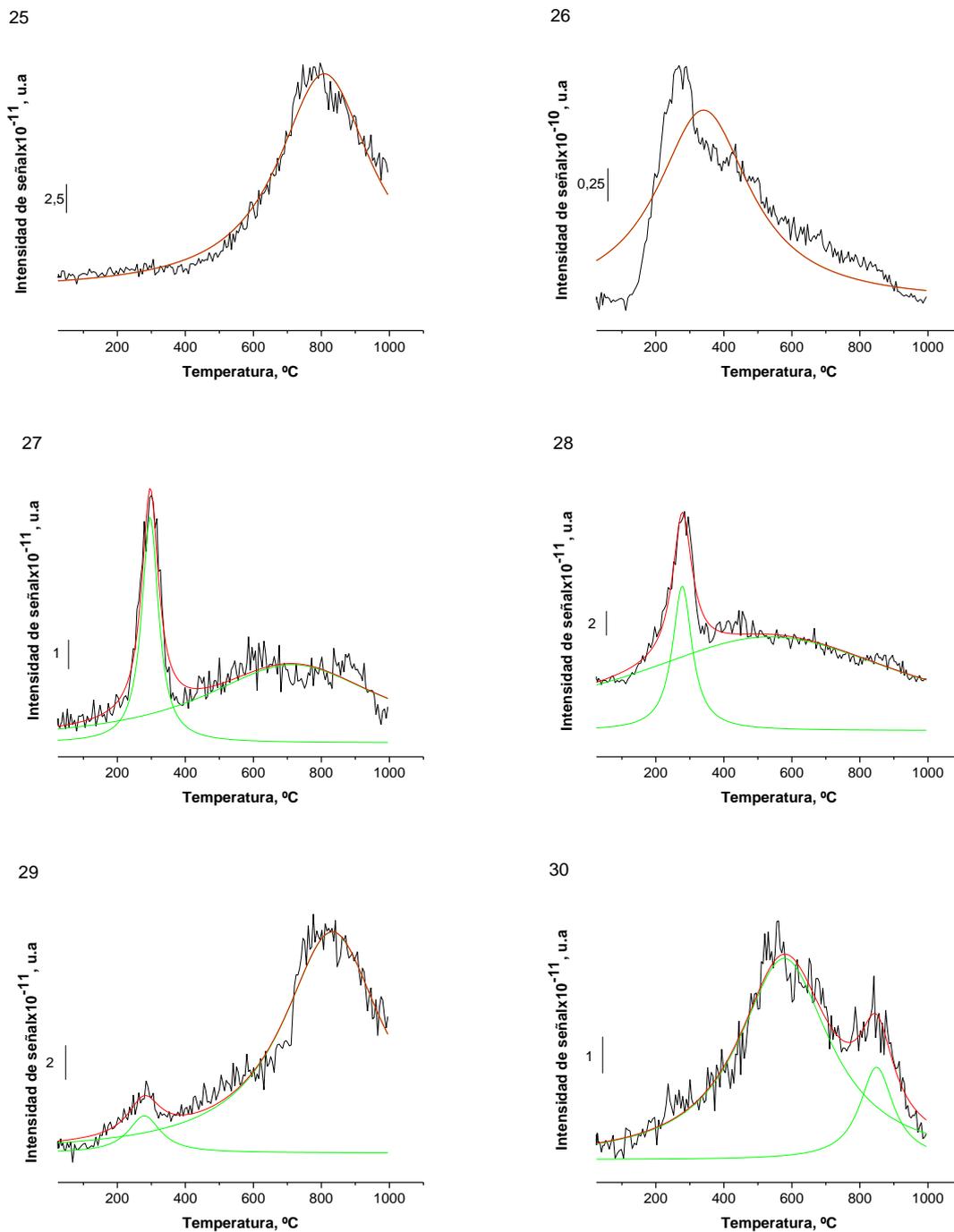


Figura A6. Perfiles de evolución de NO₂ y NO (TGA-MS) (negro), picos resultantes de la deconvolución (verde) y ajuste (rojo) de materiales carbonosos originales y modificados con diferentes oxidantes y temperaturas por 8 horas, continuación

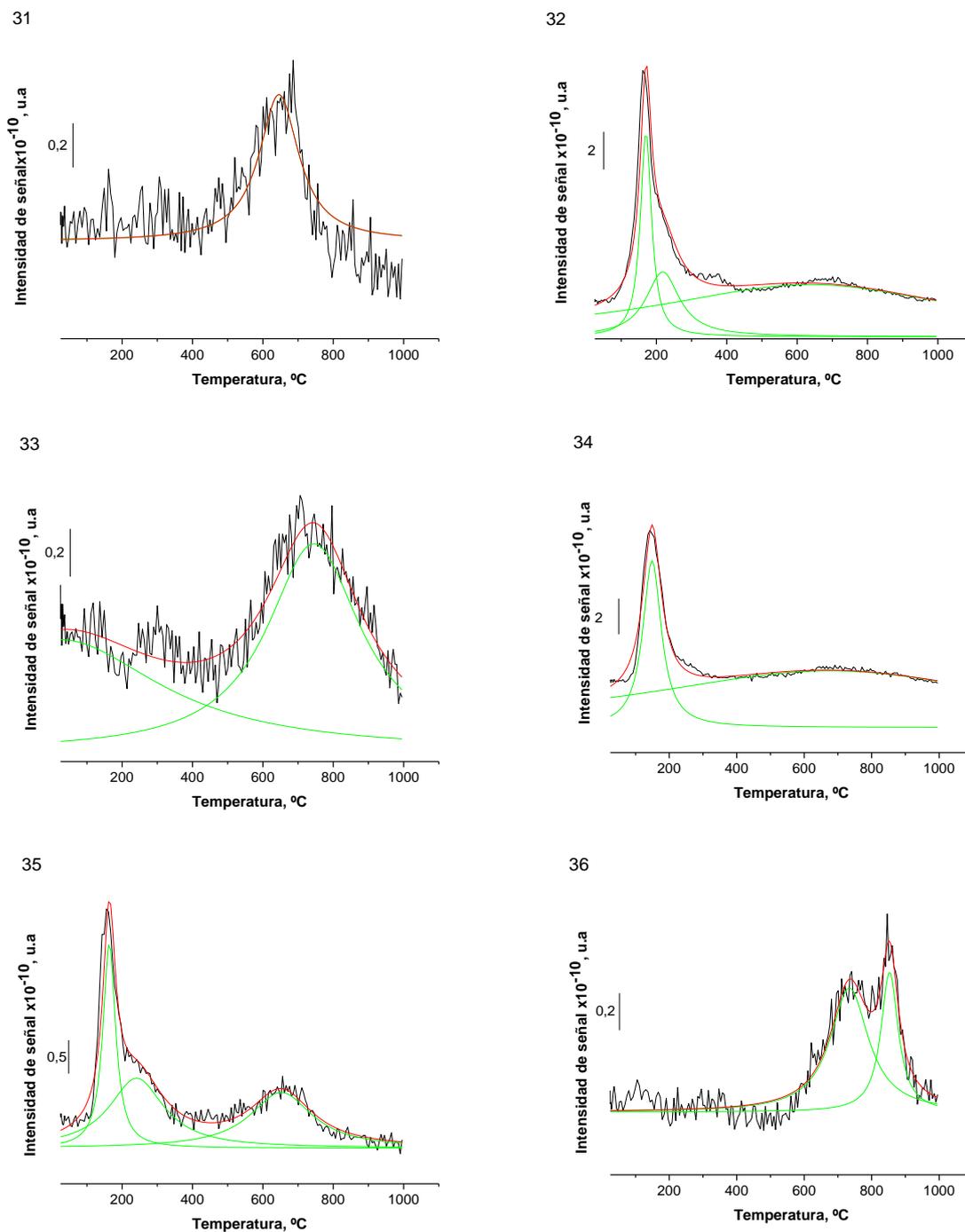


Figura A6. Perfiles de evolución de NO_2 y NO (TGA-MS) (negro), picos resultantes de la deconvolución (verde) y ajuste (rojo) de materiales carbonosos originales y modificados con diferentes oxidantes y temperaturas por 8 horas, continuación