

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA



**ESTUDIO DE LA DERIVATIZACIÓN QUÍMICA DE GRUPOS FUNCIONALES EN
SUPERFICIES CARBONOSAS DERIVADAS DE COQUE DE PETRÓLEO**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por el Br. Wilson Argenis
González Pinto, para optar al título de
Licenciado en Química.

Caracas, octubre 2016

AGRADECIMIENTOS

A Dios Todopoderoso por cada día que he vivido y cada minuto que he dedicado a la cristalización de este esfuerzo. A los dos seres que más amo en la tierra, mis padres: Flor Pinto y Benjamín González, por su amor y apoyo incondicional, por enseñarme a través del ejemplo que se debe dar siempre lo mejor y guiarme en el sendero de la vida estando a mi lado en los buenos y en los difíciles momentos.

Un sincero agradecimiento a mi tutor Luis F. D' Elia Camacho por los valiosos conocimientos compartidos, la confianza, constancia y extensa colaboración en el desarrollo de este trabajo. Al profesor Carlos Chinaea, tutor quien impartió su enseñanza durante toda la carrera, por su paciencia y oportunidad brindada para llevar a cabo esta investigación.

A PDVSA intevep y al personal que labora en esta filial especialmente a Omar Ocanto, Juan De Jesus, Erich Salazar, Gloria García, María Jaimes y Evelyn González. De la misma manera un profundo agradecimiento a mis “madrinas empresariales” María Valera y Zogehil Puentes por haber estado siempre a la disposición para extenderme la mano cuando su ayuda fue solicitada.

Finalmente, aunque con alto grado de importancia, agradezco a mi casa de estudio, la ilustre Universidad Central de Venezuela por formarme como profesional y brindarme la oportunidad de ser parte de la gran familia Ucevista.

No hay palabras suficientes para expresar mi agradecimiento. A todos, mil gracias...

Yo Profesor Carlos Chinaa, Investigador del Laboratorio de Polímeros de la Universidad Central de Venezuela y el Dr. Luis F. D'Elia Camacho Investigador de la Gerencia Departamental de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización de PDVSA-Intevep.

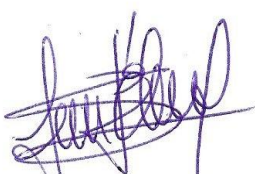
Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

**ESTUDIO DE LA DERIVATIZACIÓN QUÍMICA DE GRUPOS FUNCIONALES EN
SUPERFICIES CARBONOSAS DERIVADAS DE COQUE DE PETRÓLEO**

Que presenta el Br. Wilson Argenis González Pinto, para aspirar al título de Licenciado en Química ha sido realizado en los laboratorios de la Gerencia Departamental de Investigación Estratégica en Refinación e Industrialización de PDVSA-Intevep, bajo nuestra dirección, durante los años 2015-2016, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Octubre de 2016



Prof. Carlos Chinaa
(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: ESTUDIO DE LA DERIVATIZACIÓN QUÍMICA DE GRUPOS FUNCIONALES EN SUPERFICIES CARBONOSAS DERIVADAS DE COQUE DE PETRÓLEO, presentado por el Br. Wilson Argenis González Pinto, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por el reglamento de Trabajo Especial de Grado de la Escuela de Química.

Prof. Carlos Chinea (Escuela de Química UCV)

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

Profa. María Rodríguez
(Jurado)

Profa. Diana Carrasco
(Jurado)

RESUMEN

De acuerdo a evidencias de adsorción-desorción de nitrógeno, adsorción de dióxido de carbono, titulaciones Boehm y mediciones del pH de potencial carga cero, la activación de coque de petróleo venezolano con disoluciones de NaOH al 64 % de producción nacional genera “carbones activados” (según la temperatura y relación NaOH:Coque) con una microporosidad y mesoporosidad específica; además de grupos funcionales superficiales ácidos oxigenados y básicos (cuya identidad es un tópico de discusión). Cuando los “carbones activados” o coque venezolano son funcionalizados o derivatizados por tratamiento con H_2SO_4 , HNO_3 , $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ 3:1 al 25 %, en mayor medida para los “carbones activados”, la acidez superficial se incrementa considerablemente e inclusive la distribución de grupos oxigenados ácidos ($-\text{COOH}$, $\text{Ar}-\text{OH}$, $-\text{COOC}-$); siendo el HNO_3 el agente que más promueve modificaciones. El tratamiento con H_2SO_4 , a pesar de usar una disolución al 25 %, promueve (según análisis elemental) la incorporación de hasta 2 % másico de azufre en la matriz carbonosa, como especies $-\text{SO}_3\text{H}$. Al mezclar el H_2SO_4 con HNO_3 ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ 3:1) se generan grupos $-\text{NO}_2$ a la superficie de los materiales y de acuerdo a la espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (región N 1s) e incremento del pH de potencial carga cero a valores básicos (8,9-9,2) estos grupos desaparecen para formar grupos $-\text{NH}_2$ debido a la reducción química con polvo de hierro-ácido acético. El tratamiento con surfactante catiónico HDTMA, independientemente del material carbonoso y de acuerdo a los análisis por espectroscopía infrarroja, modifica la superficie de los materiales. Los cambios en el carácter hidrofílico-hidrofóbico de los coques de petróleo y “carbones activados” funcionalizados-derivatizados son promovidos por el incremento de la funcionalización superficial ácida (modificación química superficial en el caso del HDTMA) o la microporosidad estrecha. Dependiendo del grado de transformación química superficial o la distribución superficial de centros hidrofílicos los materiales pueden mostrar afinidad total por agua o compartida con una fase orgánica como tolueno.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN	V
1. INTRODUCCIÓN	1
2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	2
2.1. Generación de porosidad y química superficial en coque de petróleo mediante activación química con NaOH	2
2.2. Modificación química superficial del coque de petróleo y sus carbones activados por funcionalización y derivatización con ácidos minerales y surfactantes	5
3. OBJETIVOS	9
2.1. Objetivo general	9
2.2. Objetivos específicos	9
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	10
4.1. Caracterización y pre-tratamiento de la materia prima carbonosa (coque retardado venezolano)	10
4.2. Síntesis de carbón activado a partir de coque retardado venezolano por activación química con disolución de NaOH	11
4.3. Síntesis de materiales carbonosos funcionalizados-derivatizados mediante tratamiento con ácidos minerales	13
4.4. Síntesis de materiales carbonosos funcionalizados-derivatizados mediante tratamiento con surfactante catiónico	15
4.5. Caracterización de carbones activados y materiales carbonosos funcionalizados-derivatizados	17
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	21
5.1. Activación química del coque retardado venezolano con disoluciones de NaOH al 64 %	21
5.1.1. Modificación de propiedades texturales	23
5.1.2. Modificación de la química superficial con grupos oxigenados	30
5.1.3. Variación del carácter hidrofílico-hidrofóbico	35
5.2. Funcionalización y derivatización de materiales carbonosos con ácidos minerales y surfactante catiónico	38
5.2.1. Modificación de la química superficial con grupos oxigenados, azufrados y nitrogenados de “carbones activados” y coque retardado venezolano	38
5.2.2. Modificación de la química superficial con cadenas alifáticas de “carbones activados” y coque retardado venezolano	55
5.2.3. Variación del carácter hidrofílico-hidrofóbico	56
CONCLUSIONES	62
RECOMENDACIONES	64

REFERENCIAS	67
ANEXOS	72

INTRODUCCIÓN

La modificación química superficial de materiales carbonosos es un área interesante, ya que variando las propiedades superficiales se abre un abanico de aplicaciones para dichos materiales carbonosos [1]. El coque de petróleo puede ser catalogado como un material carbonoso, aproximadamente 85 % de su contenido es carbono [2]. En la República Bolivariana de Venezuela se generan 20.000 toneladas por día de coque retardado [3], por lo que su disponibilidad para ser usado como materia prima en la producción de materiales derivados representa una oportunidad que podría impactar el desarrollo del país y contribuir con la preciada Soberanía Tecnológica. En lo específico, el coque venezolano es una materia prima para la síntesis, mediante activación química, de carbón activado [4]; así como la producción de otros materiales derivados obtenidos a través del tratamiento con ácidos minerales [5-7]. En dichos procesos la temperatura de reacción y concentración de reactivos son variables determinantes para favorecer las reacciones de activación, funcionalización y derivatización química superficial [8].

La presente investigación marca un hito en el área de materiales carbonosos derivados del coque retardado venezolano pues detalla, de manera inédita, las modificaciones superficiales promovidas en “carbones activados” por la activación química de coque retardado venezolano con NaOH de producción nacional. Adicionalmente, se describen las modificaciones superficiales generadas en el coque retardado y sus “carbones activados” por tratamientos con H_2SO_4 , HNO_3 , mezclas $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ 3:1 “diluidos” y surfactantes catiónicos. La activación química con NaOH genera “carbones activados” con una microporosidad y mesoporosidad específica, además de grupos funcionales superficiales. Por otra parte, la superficie del coque retardado venezolano y sus “carbones activados” es modificada con grupos oxigenados, azufrados, nitrogenados o cadenas alifáticas según sea el tratamiento (ácidos minerales “diluidos” o surfactante catiónico), impactando el carácter hidrofílico-hidrofóbico de los materiales carbonosos, entre otras propiedades.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Generación de porosidad y química superficial en coque de petróleo mediante activación química con NaOH

La generación de porosidad y química superficial en materiales carbonosos puede llevarse a cabo a través de la activación física o activación química. En la activación física se desarrolla porosidad sin modificar la química superficial del producto [9]; por otra parte, la activación química promueve, en paralelo, cambios en las propiedades texturales-porosidad y química superficial [10,11]. En general, ambos procesos consisten en la reacción entre el sólido carbonoso precursor y el agente activante. Por ejemplo, vapor de agua, CO_2 , N_2 y aire son algunos de los agentes activantes utilizados en la activación física; por otro lado, algunos autores reportan diferentes tipos de álcalis, ácidos y sales (KOH , NaOH , ZnCl_2 , H_3PO_4 , entre otros) como agentes empleados en la activación química [4,11-13]. La activación química es extensamente empleada por las propiedades físicas y químicas generadas en el producto, específicamente grupos funcionales oxigenados en la superficie y área superficial mayor a la del precursor, características propias de sólidos carbonosos como el carbón activado [14]. De igual manera, la activación química es uno de los métodos más utilizados para el tratamiento de precursores carbonosos “refractarios” como el coque de petróleo [15]. El carbón activado puede fabricarse a partir de un sin número de materiales carbonosos, siendo el coque de petróleo la materia prima más competitiva desde la perspectiva técnica y económica [16].

Desde el punto de vista químico, el coque de petróleo es un sólido compuesto mayoritariamente por carbono [1]; no obstante, dependiendo de los crudos de los cuales se obtenga también puede contener azufre, nitrógeno, metales, entre otros [17]. Por ejemplo, el coque de petróleo venezolano es un material generado en la refinación y mejoramiento de cortes pesados, posee metales (vanadio, níquel, entre otros) [1] y es poco poroso microscópicamente hablando. Presenta una estructura amorfa desorda, formada por anillos aromáticos con heteroátomos (azufre, nitrógeno y oxígeno) [1]. Este sólido carbonoso puede obtenerse mediante diversos procesos

de producción [18, 19], los cuales dan lugar a su vez diferentes tipos de coque; en Venezuela se producen coque retardado y flexicoque [1]. Para el coque retardado venezolano se propone una estructura representativa conformada por anillos aromáticos con heteroátomos y presencia de algunas ramificaciones alifáticas [3, 20] (ver Figura A-1 de los anexos). Los anillos aromáticos ofrecen la posibilidad de que ocurran diversas reacciones que modifiquen su química superficial. Vale la pena mencionar que se han realizado varias investigaciones relacionadas con la síntesis del carbón activado a partir de coque retardado venezolano empleando KOH [21, 22]; sin embargo, son escasos los reportes en los cuales se utilice NaOH como agente activante, y más aún que empleen disoluciones de NaOH de producción nacional.

Bajo una perspectiva más específica, se ha revelado que el hidróxido de sodio sólido produce un efecto importante como agente activante [15]; modificando (según las condiciones de reacción) el área superficial y volumen microporoso de los carbones activados producidos a partir de coque de petróleo con alto contenido de azufre. El álcali empleado modifica la química de la superficie del coque, ya que incrementa el contenido de oxígeno. El análisis por espectroscopía infrarroja mostró la presencia de grupos oxigenados (C-O, C-O-C y -OH) en la superficie del carbón activado resultante, el cual a su vez es más hidrofílico que su precursor. En resumen, el NaOH produce un aumento en la porosidad del coque de petróleo, además de producir una funcionalización al generar grupos funcionales en la superficie del producto.

En otra investigación se empleó coque de brea de petróleo, NaOH sólido como agente activante, temperaturas 500-900 °C y una relación másica 1:4 coque:agente activante [23]. Los resultados mostraron que la activación eficiente se logra a temperaturas de alrededor 750 °C, proporcionando la mayor área superficial ($990 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), observándose un descenso en la activación, y por ende en el área superficial, a temperaturas cercanas a 900 °C. Es importante resaltar que la temperatura es una variable relevante para la activación, pues temperaturas extremas (superior a los

850 °C) podrían afectar al producto carbonoso, disminuyendo el área superficial del mismo, entre otras propiedades.

Adicional a lo expuesto anteriormente, otro trabajo reveló que la activación de coque de petróleo con NaOH puede generar mayor mesoporosidad en el producto, en contraste con la activación empleando KOH [24]. En efecto, las isotermas obtenidas mediante el análisis de adsorción-desorción de N₂, realizado a los carbones porosos obtenidos empleando NaOH, mostraron un codo ancho a bajas presiones relativas y un lazo de histéresis para los procesos de adsorción y desorción; mientras que al emplear KOH se evidenció un codo estrecho y la inexistencia de histéresis.

En otro trabajo de investigación se preparó carbón activado a partir de coque retardado venezolano empleando diversos agentes activantes, entre ellos NaOH y KOH, en una proporción coque:agente activante de 1:4 a 800 °C durante 30 minutos y usando un flujo de argón de 85 mL min⁻¹ [25]. Los resultados obtenidos demostraron que ambos agentes activantes aumentan el área superficial, encontrándose que este aumento es mayor al emplear KOH, los valores de área obtenidos fueron 2713 y 1456 m² g⁻¹ para KOH y NaOH, respectivamente.

Adicionalmente, se ha llevado a cabo el proceso de activación del coque de petróleo empleando hidróxido de sodio como agente activante en proporciones sólido precursor:agente activante 1:3 a diferentes temperaturas de activación (600-900 °C) durante 2 horas y usando gas nitrógeno como gas inerte [26]. Se demostró que la mayor proporción de microporos se generó cuando la temperatura de activación fue de 700 °C, mientras que a 900 °C el material carbonoso producido posee la más baja área superficial específica debido al consumo de la matriz carbonosa y por ende destrucción de poros a alta temperatura.

Como se señaló, en todas las investigaciones mencionadas, la temperatura, tiempo de reacción, relación agente activante:sólido precursor y atmósfera de reacción son parámetros de vital importancia que definen la reacción y características del producto deseado. En general, el efecto de la temperatura y relación del agente

activante: sólido en la generación de porosidad y modificación química superficial son las más influyentes. Es importante resaltar, que el uso de disoluciones de NaOH de producción nacional como agente activante no ha sido reportada, así como tampoco se conoce a profundidad el efecto de dicho agente activante cuando se emplea una materia prima carbonosa como el coque retardado venezolano.

2.2. Modificación química superficial del coque petróleo y sus carbones activados por funcionalización y derivatización con ácidos minerales y surfactantes

La funcionalización que se genera en el carbón activado, producto del proceso de activación, o de un material carbonoso en general podría no ser suficiente según las aplicaciones específicas; siendo necesario cambiar las propiedades químicas superficiales del material carbonoso por medio de reacciones de derivatización, empleando por ejemplo agentes modificadores ácidos. En un estudio se preparó carbón activado utilizando hidróxido de potasio a partir de coque de petróleo a 800 °C durante 1 hora [27], luego de la activación fue llevada a cabo la sulfonación del material carbonoso por medio del tratamiento con H₂SO₄ concentrado (98 %) a 200 °C en atmósfera inerte durante 10 horas. Los resultados obtenidos demostraron la presencia de tres sitios con grupos funcionales de acidez Brönsted: -OH, -COOH y -SO₃H.

Similarmente, en otro estudio se realizó un proceso de sulfonación empleando ácido sulfúrico concentrado en proporciones sólido: líquido 1g:100mL a 120 °C con agitación constante durante 8 horas [26]. Los resultados revelaron que mientras mayor es el contenido de grupos -OH en la superficie del carbón activado, producido a partir del coque de petróleo, la incorporación de grupos ácidos sulfónicos es mayor.

Análogamente a la investigación reseñada, en otro estudio se reporta el uso de agentes oxidantes (HNO₃, H₂SO₄ y H₂SO₄:HNO₃ 3:1 al 50 %) para modificar la superficie de flexicoque desmetalizado y coque retardado venezolano con grupos

funcionales oxigenados [28]. El tratamiento de oxidación de los materiales de carbono consistió en un reflujo de 50 g de material inicial con temperaturas de reacción de 25 y 90 °C, así como tiempos de 2 y 6 horas. Los resultados demostraron que todos los tratamientos con los agentes oxidantes aumentaron la cantidad de sitios ácidos presentes en la superficie de los sólidos, en comparación con el material original. Sin embargo, el agente químico que produce más sitios ácidos en los materiales es el HNO_3 , seguido de la mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ 3:1 y por último el H_2SO_4 . Todos los agentes oxidantes aumentaron la relación superficial O/C en el material carbonoso, mientras que la proporción N/C y S/C fue incrementada en el tratamiento con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ 3:1 y H_2SO_4 , respectivamente. Se concluye que la temperatura es la variable que causa un efecto predominante para modificar la superficie de los sólidos carbonosos, siendo para este caso particular 90 °C el valor en el que se obtiene la mayor funcionalización.

En el mismo orden de ideas en otro trabajo se realizó un tratamiento oxidativo a coque de petróleo, flexicoque desmetalizado y esferas de carbono, empleando diversos agentes oxidantes: HNO_3 70 %, H_2SO_4 95-98 %, KMnO_4 3 %, $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ 3:1, entre otros; variando la temperatura y el tiempo de reacción [29]. Los resultados obtenidos permitieron concluir que el tratamiento con HNO_3 produce una importante modificación superficial oxigenada al incorporar en mayor proporción grupos funcionales ácidos carboxílicos, además de una proporción equilibrada de otros grupos tales como: lactonas, hidroxilos, fenoles o éteres. Por otra parte, el H_2SO_4 produjo un aumento en la relación superficial S/C, debido a la incorporación de grupos sulfonados a la muestra; además se generan grupos funcionales hidroxilo, así como cerca de un 10 % de la proporción de ácido carboxílico y carbonilo. Al emplear la mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ 3:1, se incorporó azufre y nitrógeno a la superficie del coque, generando además un 50 % de grupos hidroxilo y 37 % de grupos ácidos carboxílicos, siendo 0° C y 8 horas de reacción las condiciones más adecuadas para este agente modificador. Para los otros agentes modificadores (HNO_3 y H_2SO_4) la temperatura de 90 °C y 8 horas de reacción resultaron ser las condiciones óptimas, en vista de que proporcionaron mayor modificación superficial de los materiales

carbonosos. De los resultados anteriores se destaca la aparición de grupos ácidos carboxílicos en la mayoría de los tratamientos oxidativos en la superficie del coque de petróleo, así como también la desaparición de grupos hidroxilos 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.

En otro estudio, grupos nitro ($-\text{NO}_2$) fueron incorporados sobre una matriz carbonosa (carbón activado) por medio de la reacción de nitración. Los investigadores demostraron que para llevar a cabo la incorporación óptima de grupos nitro es necesario mezclar ácido nítrico con ácido sulfúrico [30]. También se ha reportado que los tratamientos con mezclas $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ 3:1 promueve la formación de otras especies oxidadas en materiales como nanotubos de carbonos, esta oxidación aumenta “la solubilidad” del producto [31]. Una vez nitrado el material carbonoso se reporta que empleando polvo de hierro es posible reducir los grupos nitro a aminas primarias [30]. El contenido de nitrógeno en la superficie se incrementó desde 0 a 1,4 % después de la modificación. En este estudio los investigadores comprobaron que el agente reductor constituye un reactivo de vital importancia, siendo el polvo de hierro adecuado desde un punto de vista químico y técnico, ya que sería posible separar el remanente del medio de reacción (haciendo uso, por ejemplo, de un imán).

La superficie del carbón activado puede ser “redefinida” a catiónica o aniónica si es tratada con un surfactante [32]. El grupo hidrofóbico del surfactante es adsorbido sobre la superficie del material carbonoso y la cabeza hidrofílica es dirigida hacia la fase acuosa. Con base a esto, algunos investigadores evaluaron las características de adsorción de arsénico (V) modificando el carbón activado, preparado a partir del carbón vegetal, con un surfactante catiónico (bromuro de hexadeciltrimetil amonio, HDTMA). Para ello una cierta cantidad de carbón activado fue mezclada con la disolución de HDTMA y agitada por 12 horas aproximadamente, posteriormente el producto obtenido fue filtrado y secado por 5 horas. Los resultados experimentales demostraron que la introducción de un grupo funcional catiónico sobre la superficie de carbón activado proporciona un sitio de adsorción para el arsénico (V).

En el mismo orden de ideas, otra investigación reportó el efecto en la adsorción de oro contenido en una disolución de dicianoaurato de potasio ($\text{KAu}(\text{CN})_2$) sobre carbón activado granular modificado con un surfactante catiónico [33]. Se determinó que las mejores condiciones de impregnación del surfactante en carbón activado fueron de 3 horas de contacto y una relación de 1 g de carbón activado por cada 100 mL de solución acuosa a 25 °C; adicionalmente, se obtuvo que la adsorción de oro en carbón activado es favorecida por la impregnación del adsorbente con el surfactante.

En conclusión, la funcionalización y derivatización superficial de materiales carbonosos es dependiente de las condiciones de reacción, en especial la temperatura y agente modificador empleando (ácidos, surfactantes, entre otros). Los tratamientos al carbón activado producido a partir de coque retardado venezolano y el coque con ácidos minerales “diluidos” o surfactantes no han sido reportados; lo cual convierte a esta investigación en un trabajo pionero.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo general

Establecer los factores que afectan la derivatización química superficial, con grupos ácidos, básicos y sus derivados de cadena alifáticas, de materiales carbonosos producidos a partir de coque retardado venezolano para contribuir con la definición de estrategias novedosas de valorización del coque de petróleo.

3.2. Objetivos específicos

1. Estudiar el efecto de la temperatura y concentración de NaOH como agente activante en la producción de carbón activado, a partir de coque retardado venezolano, con propiedades que permitan su modificación superficial con grupos aminos, ácido sulfónicos, ácido carboxílicos y sus derivados de cadenas alifáticas.
2. Evaluar las variables que impactan la derivatización química superficial de carbón activado preparado a partir de coque retardado, mediante la exploración de diversas condiciones de reacción (temperatura de reacción, naturaleza y concentración del agente modificador), para promover la modificación superficial a grupos aminos, ácido sulfónicos, ácido carboxílicos y sus derivados de cadena alifática.
3. Evaluar variables que impactan la derivatización química superficial de coque retardado, mediante la exploración de diversas condiciones de reacción (temperatura de reacción, naturaleza y concentración del agente modificador) para promover la modificación a grupos amino, ácido sulfónicos, ácido carboxílicos y sus derivados de cadena alifática.
4. Definir las propiedades texturales y químicas más relevantes de los productos obtenidos, mediante la caracterización empleando técnicas como: adsorción de CO₂ y N₂, XPS, FTIR, titulaciones *Boehm*, análisis elemental, MEB, EDX, para proponer rutas de derivatización superficial adaptadas a las propiedades específicas de la materia prima carbonosa.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Caracterización y pre-tratamiento de la materia prima carbonosa (coque retardado venezolano)

Se empleó una muestra representativa de coque retardado venezolano proveniente del Complejo de Mejoradores “José Antonio Anzoátegui”, específicamente del mejorador PetroCedeño. Este coque contiene carbono, hidrógeno, azufre, nitrógeno y oxígeno; así como trazas de metales: níquel, vanadio, entre otros. En la Tabla 1 se muestran algunos valores asociados a la composición química del coque retardado venezolano, los cuales coinciden con los datos de caracterización reportados en otras investigaciones [1, 3, 22, 25, 34].

Tabla 1. Composición química másica del coque retardado venezolano proveniente del mejorador PetroCedeño

	Composición, %p/p
Carbono	87,88
Azufre	4,97
Hidrógeno	3,72
Nitrógeno	2,50
Oxígeno	0,93
Vanadio	0,24
Níquel	0,05
Potasio	< 0,001

La muestra de coque retardado fue pre-tratada realizando un secado a 120 °C durante 16 horas en una estufa (Yamato, DKN900). Posteriormente se realizó un proceso de molienda gruesa y tamizado, empleando un molino que posee dos mandíbulas de acero ajustables para la trituración del material y una tamizadora analítica, respectivamente. En el tamizado se seleccionó un rango de diámetro de partículas entre 53 y 530 μm , fracción mayoritaria en el proceso de molienda y la usada en la síntesis de carbón activado así como en la funcionalización-derivatización de materiales carbonosos derivados.

4.2. Síntesis de carbón activado a partir de coque retardado venezolano por activación química con disoluciones de NaOH

La activación química se llevó a cabo a través de una adaptación del procedimiento reportado [21, 23], que involucraba, entre otros aspectos, la selección de parámetros de reacción ajustada a las necesidades experimentales. Se mezcló físicamente el coque retardado (Cp) (descrito en el apartado 4.1.) con una disolución de NaOH al 64 % p/v (Petroquímica de Venezuela (PEQUIVEN)), para alcanzar las proporciones másicas Cp:NaOH 1:1 y 1:4. Para la mezcla Cp:NaOH 1:1 se adicionaron lentamente, y bajo agitación mecánica con una varilla de vidrio, 94 mL de NaOH a 60 g de coque retardado; mientras que para la mezcla Cp:NaOH 1:4 se mezclaron 198 mL de NaOH con 30 g de coque retardado.

Seguidamente cada mezcla (1:1 ó 1:4) fue rota-evaporada con la finalidad de eliminar el agua. La rota-evaporación se llevó a cabo a 80 °C y 40 mbar de presión (30 mmHg) durante 2 y 3 horas para Cp:NaOH 1:1 y 1:4, respectivamente. El procedimiento finalizó cuando no se observó vapor de agua condensando en el equipo; en este momento inmediatamente la presión del sistema se aumentó hasta 760 mmHg y la pasta obtenida fue transferida en caliente a una canoa de alúmina.

La canoa de alúmina se introdujo en un horno de activación tubular de alúmina con entrada de gas inerte, y el proceso de activación fue evaluado a dos temperaturas de activación: 500 y 800 °C, usando 100 mL min⁻¹ de argón como atmósfera de reacción. Para alcanzar las temperaturas se aplicó un programa de calentamiento compuesto de tres pasos consecutivos: (i) Evaporación del agua residual a 120 °C en la mezcla (NaOH-Coque); (ii) Fusión del NaOH en la mezcla a 318 °C y (iii) Activación del coque con NaOH a las temperaturas deseadas (500 y 800 °C) durante 1 hora (en la Figura B-1 de los anexos se muestra gráficamente el programa de calentamiento empleado en el proceso de activación). Culminado el proceso de activación, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente durante 16 horas manteniendo el flujo de argón, luego se procedió a lavar el “carbón activado” obtenido con una disolución acuosa de HCl 20 % (para neutralizar el exceso de

NaOH que no reaccionó o cualquier otro producto alcalino formado) y finalmente se hizo un lavado exhaustivo con agua desionizada hasta un valor de $\text{pH} \approx 7$ de las aguas de lavados. El lavado del “carbón activado” con agua desionizada se llevó a cabo en un equipo de extracción *Soxhlet* [35], para evitar el uso excesivo de agua de lavado y optimizar la purificación del material, durante 4 días (8 horas diarias para un total de 32 horas). El agua desionizada se reemplazó diariamente empleando 125 mL de agua por día, y el pH de las aguas de lavado se midió al culminar cada jornada de 8 horas (se alcanzó $\text{pH} \approx 7$ en las aguas de lavado al cuarto día). Finalizado el tiempo de lavado se filtró por succión el “carbón activado” y se procedió a secar el mismo en una estufa a 120 °C durante 16 horas. Se emplean las notaciones CA/R/T para denotar al “carbón activado” obtenido usando una relación Cp:NaOH (R) 1:1 ó 1:4 y una temperatura (T) de 500 ó 800 °C; por ejemplo, CA/1:4/800 es el “carbón activado” obtenido para una relación 1:4 a 800 °C. La Tabla 2 resume las condiciones usadas en la activación química, con disoluciones de NaOH, de coque retardado venezolano para obtener “carbones activados”.

Tabla 2. Condiciones de activación química de coque retardado venezolano empleando disoluciones de NaOH 64 %

“Carbón activado”	Temperatura de activación, °C	Cp:NaOH	Masa de Cp, g	Volumen de NaOH, mL
CA/1:1/500	500	1:1	60	94
CA/1:1/800	800			
CA/1:4/500	500	1:4	30	198
CA/1:4/800	800			

Tiempo de aplicación de la temperatura de activación = 1 hora/ Flujo de argón = 100 mL min⁻¹

4.3. Síntesis de materiales carbonosos funcionalizados-derivatizados mediante tratamiento con ácidos minerales

Los tratamientos llevados a cabo para la obtención de grupos funcionales superficiales (ácidos carboxílicos, ácido sulfónico, aminas primarias, entre otros) sobre los materiales carbonosos se basan en una selección de parámetros de los procedimientos reportados [28-30]. Se colocaron en reflujo 5 g del material carbonoso de partida (coque retardado o “carbón activado” (preparado según procedimiento descrito en el apartado 4.2)) con 50 mL de los agentes modificadores ácidos por separado: (i) HNO_3 25 %; (ii) H_2SO_4 25-28 % y (iii) $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ 3:1. Las reacciones se llevaron a cabo, durante 20 horas, a 90 °C para (i) y (ii), mientras que a 25 °C para (iii). Para el tratamiento con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ 3:1 el sistema debió ajustarse para manejar el desprendimiento de gases y calor, así como la preparación de la mezcla reactiva. Para ello se prepararon 50 mL de mezcla de ácidos H_2SO_4 25-28 % y HNO_3 25 % en relación 3:1, la disolución $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ 3:1 se colocó en un embudo de adición de 100 mL y se reservó, seguidamente 5 g del material carbonoso se colocaron en un vaso de precipitado ubicado dentro de un vaso *Dewar*, contentivo de una mezcla hielo-sal, y se procedió a la adición de la mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ 3:1 al material carbonoso gota a gota por un tiempo de 20 minutos aproximadamente (se mantuvo en agitación durante la adición). Una vez finalizada la adición de la mezcla ácida se dejó evolucionar el sistema a la temperatura ambiente (25 °C), y se comenzó a contar el tiempo de reacción (20 horas). Es importante mencionar que para todos los tratamientos ácidos en reflujo, a la salida del condensador del sistema se colocó una trampa de gases que consistió en un burbujeador sumergido en una disolución de NaOH al 10 %.

El sólido obtenido por tratamiento con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ 3:1 se sometió a un proceso de reducción para la derivatización de los grupos nitro a aminas primarias, según reporte existente [31]. Inicialmente 250 mL de agua desionizada y 10 mL ácido acético concentrado fueron mezclados en un balón de reacción de 500 mL, y luego se agregaron 5 g de polvo de hierro (precursor del agente reductor). La mezcla fue llevada a reflujo continuo (pre-reacción) durante 15 minutos a 60 °C con agitación

constante para favorecer la formación del agente reductor de hierro: acetato ferroso ($\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$); posteriormente se agregaron 3 g del producto carbonoso modificado (contentivo hipotéticamente de grupos nitro) y se inició la reacción de reducción en reflujo a 60 °C durante 1 hora. Finalizada la reacción el sistema se dejó enfriar a temperatura ambiente (25°C).

Los materiales obtenidos (modificados) se filtraron por succión y se lavaron con agua desionizada, empleando un equipo de extracción *Soxhlet* hasta obtener $\text{pH} \approx 7$ en las aguas de lavado, siguiendo un procedimiento idéntico al descrito en la sección 4.2 para los “carbones activados” sintetizados. Finalmente, los materiales se secaron en una estufa por 16 horas a 120 °C y se almacenaron en envases cerrados.

Se empleó la notación Cp/A para las muestras de coque retardado (Cp) obtenidas por tratamiento con los agentes (A); por ejemplo, Cp/ $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3\text{-Fe}$ se refiere al material derivado del coque retardado obtenido por tratamiento con la mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$, seguido del tratamiento con el reductor de hierro (Fe). Una notación equivalente fue usada para los “carbones activados” modificados CA/R/T/A; por ejemplo, CA/1:4/800/ $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3\text{-Fe}$ se refiere al “carbón activado”, preparado usando una relación Cp:NaOH (R) 1:4 y una temperatura (T) de 800 °C, tratado con la mezcla $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{SO}_4$ 3:1 y el reductor de hierro (Fe).

La Tabla 3 resume las condiciones usadas para la funcionalización-derivatización con ácidos minerales al 25 % y reductor de hierro, para coque retardado venezolano y sus “carbones activados”.

Tabla 3. Condiciones de funcionalización y derivatización de materiales carbonosos empleando ácidos minerales al 25% y reductor de hierro

Material funcionalizado-derivatizado	Agente ^a	Temperatura de reacción, °C	Tiempo de reacción, h
Cp/H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	90	20
Cp/HNO ₃	HNO ₃		
Cp/H ₂ SO ₄ :HNO ₃	H ₂ SO ₄ :HNO ₃ 3:1	25	20
Cp/H ₂ SO ₄ :HNO ₃ -Fe	Reductor de hierro (Fe)=Fe(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	60	1 ^b
CA/1:1/500/H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	90	20
CA/1:4/500/H ₂ SO ₄			
CA/1:1/800/H ₂ SO ₄			
CA/1:4/800/H ₂ SO ₄			
CA/1:1/500/HNO ₃	HNO ₃	90	20
CA/1:4/500/HNO ₃			
CA/1:1/800/HNO ₃			
CA/1:4/800/HNO ₃			
CA/1:1/500/H ₂ SO ₄ :HNO ₃	H ₂ SO ₄ :HNO ₃ 3:1	25	20
CA/1:4/500/H ₂ SO ₄ :HNO ₃			
CA/1:1/800/H ₂ SO ₄ :HNO ₃			
CA/1:4/800/H ₂ SO ₄ :HNO ₃			
CA/1:1/500/ H ₂ SO ₄ :HNO ₃ -Fe	Reductor de hierro (Fe) Fe(C ₂ H ₃ O ₂) ₂	60	1 ^b
CA/1:4/500/H ₂ SO ₄ :HNO ₃ -Fe			
CA/1:1/800/H ₂ SO ₄ :HNO ₃ -Fe			
CA/1:4/800/H ₂ SO ₄ :HNO ₃ -Fe			

^aEn todos los casos, a excepción del caso de reducción con Fe, se usó una relación material carbonoso:ácido 1g:10mL. Para la reducción, la proporción másica material carbonoso:polvo de hierro fue 1:5/ ^bTiempo del proceso de reducción del material carbonoso previamente tratado con la mezcla H₂SO₄:HNO₃ 3:1.

4.4. Síntesis de materiales carbonosos funcionalizados-derivatizados mediante tratamiento con surfactante catiónico

Antes de iniciar las síntesis se realizaron ensayos de turbidimetría, empleando un turbidímetro (Turbiscan Lab Expert), para determinar la concentración del surfactante en la que los materiales carbonosos (coque retardado venezolano y los indicados en las Tablas 2 y 3) formaban dispersiones estables y homogéneas en

disoluciones de diferentes concentraciones de HDTMA. El grado de dispersión (G_{Disp}) del material carbonoso en la disolución de HDTMA se define como el inverso del porcentaje de transmitancia medido por el equipo. La medición del equipo (transmitancia, G_{Disp} se puede calcular) se corresponde con la concentración del surfactante en la cual el material carbonoso se dispersó uniformemente en la disolución contenida en la celda de turbidimetría, luego de una inspección visual antes y después de la medición.

Se prepararon soluciones de HDTMA a diferentes concentraciones (0,9CMC; 0,7CMC; 0,6CMC; 0,5CMC; 0,25CMC; 0,12CMC y 0,06CMC, siendo $CMC = 0,3353 \text{ g L}^{-1}$ la concentración micelar crítica del HDTMA [32]), y los materiales carbonosos se dispersaron en las disoluciones por separado. En lo específico, se mezclaron (con agitación vigorosa empleando un rotor mecánico) 0,4 g del sólido carbonoso con 30 mL de la disolución de HDTMA durante 1 minuto. Finalizada la agitación se transfirió la mezcla a la celda de medición y rápidamente se introdujo en el equipo para dar inicio a la medida, la cual fue llevada a cabo a 25 °C durante 15 minutos; y haciendo incidir el láser del equipo a 30 mm de altura, respecto a la base de la celda medición. Esta altura se definió después de llevar a cabo un estudio en el que se varió la incidencia del láser 10-30 mm, además de un barrido completo del haz en toda la altura de la celda; siendo 30 mm una altura representativa de la medición.

Una vez definidas las concentraciones del surfactante idóneas para dispersar uniformemente cada material carbonoso y evitar excesos del surfactante sobre la superficie de los sólidos, se procedió a tratar los materiales carbonosos con la respectiva disolución de HDTMA mediante un procedimiento similar al reportado [32, 33]. Se mezclaron 4 g del material carbonoso con 200 mL de la disolución de HDTMA, a una concentración específica y dependiente de cada material carbonoso, a temperatura ambiente durante 8 horas. Transcurrido este tiempo, la mezcla fue filtrada por succión, el producto obtenido se secó en una estufa a 120 °C durante 16 horas y finalmente almacenado para su posterior caracterización. La notación

empleada para los productos es C/HDTMA, donde C se refiere al material carbonoso (coque de petróleo, coque de petróleo modificado o “carbón activado”; ver Tablas 2 y 3). Por ejemplo, CA/1:4/800/HDTMA se refiere al “carbón activado” (CA) (preparado usando una relación Cp:NaOH 1:4 y una temperatura de 800 °C) tratado con el HDTMA. La Tabla 4 resumen las muestras de coque retardado, coques modificados y “carbones activados” obtenidos después del tratamiento con disoluciones de HDTMA a diferentes concentraciones.

Tabla 4 Condiciones de funcionalización y derivatización de materiales carbonosos con HDTMA a diferentes concentraciones

Material funcionalizado-derivatizado	Concentración del HDTMA ^a
Cp/HDTMA	
Cp/H ₂ SO ₄ /HDTMA ^b	0,5 CMC*
Cp/HNO ₃ /HDTMA ^b	
CA/1:1/500/HDTMA	0,6 CMC*
CA/1:4/500/HDTMA	0,7 CMC*
CA/1:1/800/HDTMA	
CA/1:4/800/HDTMA	0,9 CMC*

^aVariable para cada material, de acuerdo a las características superficiales (químicas y físicas)/

^bCoque retardado tratado con agentes modificadores ácidos y posteriormente con HDTMA/ *CMC del surfactante=0,3353 g L⁻¹[32]/ Temperatura de reacción=25°C/ Tiempo de reacción=8horas/Proporción material carbonoso:surfactante= 4g:200mL

Las Figuras B-2 a B-5 de los anexos resumen esquemáticamente los procedimientos descritos para llevar a cabo las modificaciones superficiales químicas de los sólidos carbonosos.

4.5. Caracterización de carbones activados y materiales carbonosos funcionalizados-derivatizados

Identificación y cuantificación de grupos funcionales con acidez *Brönsted* por medio de Titulaciones *Boehm* y determinación del pH al potencial carga cero.

En líneas generales el procedimiento empleado para las titulaciones *Boehm*, titulaciones por retroceso, fue similar al reportado [36]. Estas titulaciones constan de

tres pasos: Paso I. Neutralización de los sitios ácidos del material carbonoso empleando disoluciones alcalinas (NaOH , NaHCO_3 ó Na_2CO_3 , según sea el caso); Paso II. Neutralización del álcali, empleando exceso de ácido, que no reaccionó con los sitios ácidos del Paso I y Paso III. Titulación del exceso de ácido que no reaccionó con el álcali del Paso II (En la Figura B-6 de los anexos se muestra esquemáticamente la secuencia de los pasos). De las titulaciones *Boehm*, por duplicado, se obtuvo el volumen de NaOH gastado para neutralizar los moles de HCl que no reaccionaron en el Paso II, posteriormente mediante cálculos matemáticos se determinó la funcionalidad superficial ácida. Para la determinación de la funcionalidad superficial básica se siguió un procedimiento similar al descrito anteriormente (sólo que se invirtió el orden de adición: primero ácido y luego base, ver anexo Figura B-6). Las disoluciones fueron estandarizadas antes de realizar las titulaciones [37]. En el Anexo C se muestra el detalle del procedimiento matemático utilizado para determinar la acidez superficial de una de las muestras.

El potencial carga cero (pH_{PCC} , valor del pH en el cual la carga neta superficial del material es cero) de los materiales se obtuvo al graficar el pH final de disoluciones de HCl ó NaOH , después de estar en contacto con los materiales carbonosos por 48 horas, en función del pH inicial de dichas disoluciones (seis en total, $\text{pH inicial}=2\text{-}12$). El punto en el cual la bisectriz corta la curva de pH final vs. pH inicial es el pH_{PCC} de los materiales carbonosos. Esta medición permite confirmar, entre otros aspectos, el comportamiento ácido-básico mostrado por las superficies de los materiales. En la Figura B-7 de los anexos se muestra esquemáticamente el procedimiento llevado a cabo para la determinación del pH_{PCC} .

Determinación del área superficial y características texturales mediante la adsorción de CO_2 y la adsorción-desorción de N_2 . Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 a -196°C y adsorción de CO_2 a 0°C se obtuvieron en un Micromeritics Tristar y Micromeritics ASAP 2020, respectivamente. Antes de cada medición, la muestra fue pre-tratada mediante un calentamiento a 150°C durante 20 horas a 10^{-6} y 10^{-2} mbar para CO_2 y N_2 , respectivamente. A través del empleo de la

ecuación de *Dubinin-Radushkevich* (D-R) y el modelo *Brunauer Emmett Teller* (BET) se determinaron las áreas superficiales por CO₂ y N₂, respectivamente [38].

Evaluación del carácter hidrofílico-hidrofóbico, mediante turbidimetría, y partición en dos fases inmiscibles. La evaluación de la variación de la hidrofilidad-hidrofobicidad de los materiales carbonosos se efectuó mediante ensayos de turbidimetría, siguiendo un procedimiento similar al descrito en el apartado 4.4. Específicamente se determinó el grado de dispersión de los materiales carbonosos en agua desionizada después de 15 minutos de medición ($G_{\text{Disp-15}}$, el inverso del porcentaje de transmitancia medidos por el equipo a los 15 minutos). La partición de los materiales carbonosos entre agua y tolueno (líquidos inmiscibles) se evaluó colocando inicialmente el material en una cantidad de agua desionizada, luego se adicionó una cantidad de tolueno y finalmente se observó la partición de dichos materiales carbonosos entre el agua y el tolueno (En las Figuras B-8 y B-9 de los anexos se muestra el procedimiento experimental llevado a cabo para la evaluación del carácter hidrofílico-hidrofóbico y la partición en fases inmiscibles de los materiales, respectivamente).

Composición elemental de carbono y azufre mediante análisis orgánico. La determinación de carbono y azufre se efectuó en un analizador elemental LECO SC 600. Los gases CO₂ y SO_x obtenidos fueron analizados mediante detección infrarroja, lo que permite determinar el contenido de carbono y azufre en las muestras (En la Figura B-10 de los anexos se muestra un esquema experimental que describe el procedimiento seguido).

Evaluación química superficial de grupos funcionales mediante la espectroscopía fotoeléctrica de rayos X y espectroscopía de infrarrojo. Los estudios de espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS) se realizaron en un instrumento SPECS dotado con un sistema de vacío. Se obtiene, mediante el uso del software CASAXPS, un gráfico de la cantidad de fotoelectrones procedentes de los orbitales de los átomos en función de la energía; de esta manera es posible evaluar las especies superficiales presentes en los materiales carbonosos, por

ejemplo nitrógeno orgánico, grupos $-\text{NO}_2$, entre otros [39, 40]. Los espectros infrarrojo (IR) (transmitancia en función de la longitud de onda) fueron obtenidos en el intervalo $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ con 40 barridos y resolución de 4 cm^{-1} , y así asignar las bandas de los grupos funcionales presentes en los materiales carbonosos; por ejemplo: $-\text{SO}_3\text{H}$, surfactante HDTMA, entre otros [41, 42] (en las Figuras B-11 y B-12 de los anexos se describe el esquema experimental seguido para los análisis de XPS e IR).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Activación química del coque retardado venezolano con disoluciones de NaOH al 64 %

Para solventar las limitaciones operacionales de compra de NaOH sólido, se empleó una disolución de este reactivo al 64 % de producción nacional para la activación del coque retardado venezolano, lo cual podría implicar modificaciones o adaptaciones en las operaciones unitarias de un potencial proceso venezolano de manufactura de carbones activados. Antes de iniciar la activación, la cantidad de agua en la mezcla o suspensión Cp:NaOH debe ser removida eficientemente; sin modificar las propiedades químicas del NaOH (por ejemplo formación de carbonatos u otras especies) y evitando pérdidas de NaOH por evaporación. La evaporación del agua en exceso se llevó a cabo a 80 °C y 30 mmHg, dichas condiciones fueron seleccionadas considerando el diagrama de presiones de vapor en función de la temperatura para una disolución de hidróxido de sodio al 64 % (Figura D-1 de los anexos). Es importante mencionar que la evaporación del agua en la mezcla debe hacerse en vacío, ya que llevar a cabo el procedimiento en un horno saturado con gas inerte promueve la formación de una capa sólida superficial, quedando el agua retenida en la parte inferior del recipiente (posiblemente debido a la formación de carbonatos). Bajo las condiciones de temperatura y presión reducida seleccionadas sólo se evaporó el agua, el NaOH se mantuvo en estado líquido (fundido) y las proporciones de la mezcla Cp:NaOH permanecieron invariables.

Por otra parte, durante el proceso de activación es importante tener una mezcla Cp:NaOH completamente libre de agua o humedad, ya que el vapor de agua también podría actuar como un agente activante [4] y su presencia imposibilitaría definir el efecto específico del NaOH en la activación (de allí la necesidad del primer paso en el programa de temperatura mostrado en la Figura B-1). Así mismo, el contacto íntimo entre el NaOH y Cp es uno de los factores determinantes para que ambas especies reaccionen entre sí durante la activación, por tal motivo fue establecido el segundo paso (fusión del NaOH). Finalmente, se ha reportado que a

800 °C y proporción agente coque:activante 1:4 se producen cambios contundentes en las propiedades texturales de los productos [10, 25, 26], mientras que a 500 °C se generan modificaciones químicas superficiales importantes a la misma proporción [22]. El emplear la relación másica 1:1 podría implicar una disminución del costo operacional (consumo de agente activante, entre otros) y obtener materiales carbonosos con ligeras modificaciones físicas y químicas útiles para ciertas aplicaciones [15]. Por las razones antes mencionadas se definieron los parámetros del paso de activación, es decir el tercer paso mostrado en la Figura B-1. Otros parámetros estrictamente controlados durante la activación fueron el tiempo de activación y el flujo de gas inerte (atmósfera de reacción) a objeto de obtener reproducibilidad en los resultados, el paso de activación debe llevarse a cabo en hornos libres de entrada de oxígeno para impedir la combustión y pérdida total o parcial del material carbonoso por reacciones indeseadas.

Al finalizar el tiempo de activación se mantuvo el flujo de gas inerte dentro del horno durante todo el enfriamiento del producto para prevenir la generación de especies que afecten al mismo y no obedezcan al proceso de activación per se. Bajo estas condiciones, se constató la formación de carbonato de sodio como producto colateral de la activación, debido a la presencia de un sólido blanco en la superficie del material carbonoso obtenido; verificado mediante un análisis por microscopía de barrido electrónico, Energía dispersiva de rayos x (resultados no mostrados) y efervescencia durante la neutralización al agregar disolución de HCl 25 % (este fenómeno fue mucho más evidente para los sólidos carbonosos preparados a 800 °C).

5.1.1. Modificación de propiedades texturales

En la Figura 1 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N₂ y adsorción de CO₂ obtenidas para todos los “carbones activados” preparados luego de someter, por separado, las mezclas Cp:NaOH 1:1 y 1:4 a 500 y 800 °C (con fines comparativos se incluye la isoterma para el Cp original). En general, de la figura se

pueden destacar: (i) La forma cóncava de todas las isothermas de los “carbones activados” al eje de la presión relativa ($p/p^0 < 0,2$ y $p/p^0 < 0,015$ para la adsorción de N_2 y CO_2 , respectivamente) y (ii) Para todos los “carbones activados”, la cantidad de volumen adsorbido de N_2 ó CO_2 es mayor, respecto al C_p .

En la Figura 1a se puede observar, para el conjunto de isothermas de los “carbones activados”, a presiones relativas bajas ($p/p^0 < 0,2$) “un codo” que refleja el llenado de microporos estrechos y la fuerte interacción entre las paredes del poro y el nitrógeno adsorbido. La forma cóncava a dichas presiones relativas se debe a la formación de una monocapa de moléculas de nitrógeno, a partir de 0,2 (final de la zona cóncava) se evidencia el inicio de una región cuasi-lineal que usualmente representa la formación completa de la monocapa e inicio de la formación de multicapas. La forma de las isothermas en todo el rango de presión relativa es característica del tipo IIb [38]. Una vez los poros están totalmente llenos se alcanza la condensación capilar y la adsorción continua sobre la superficie externa, para luego iniciar el proceso de desorción. Usualmente la desorción es lo opuesto a la adsorción y en algunos casos toma lugar a una presión relativa más baja (respecto a la adsorción), mostrando una histéresis. En lo específico, se observa un lazo de histéresis de tipo H_4 (de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [38, 44]) en cuya desorción se aproxima a un “plateau” a presiones relativas entre 0,45 y 1.

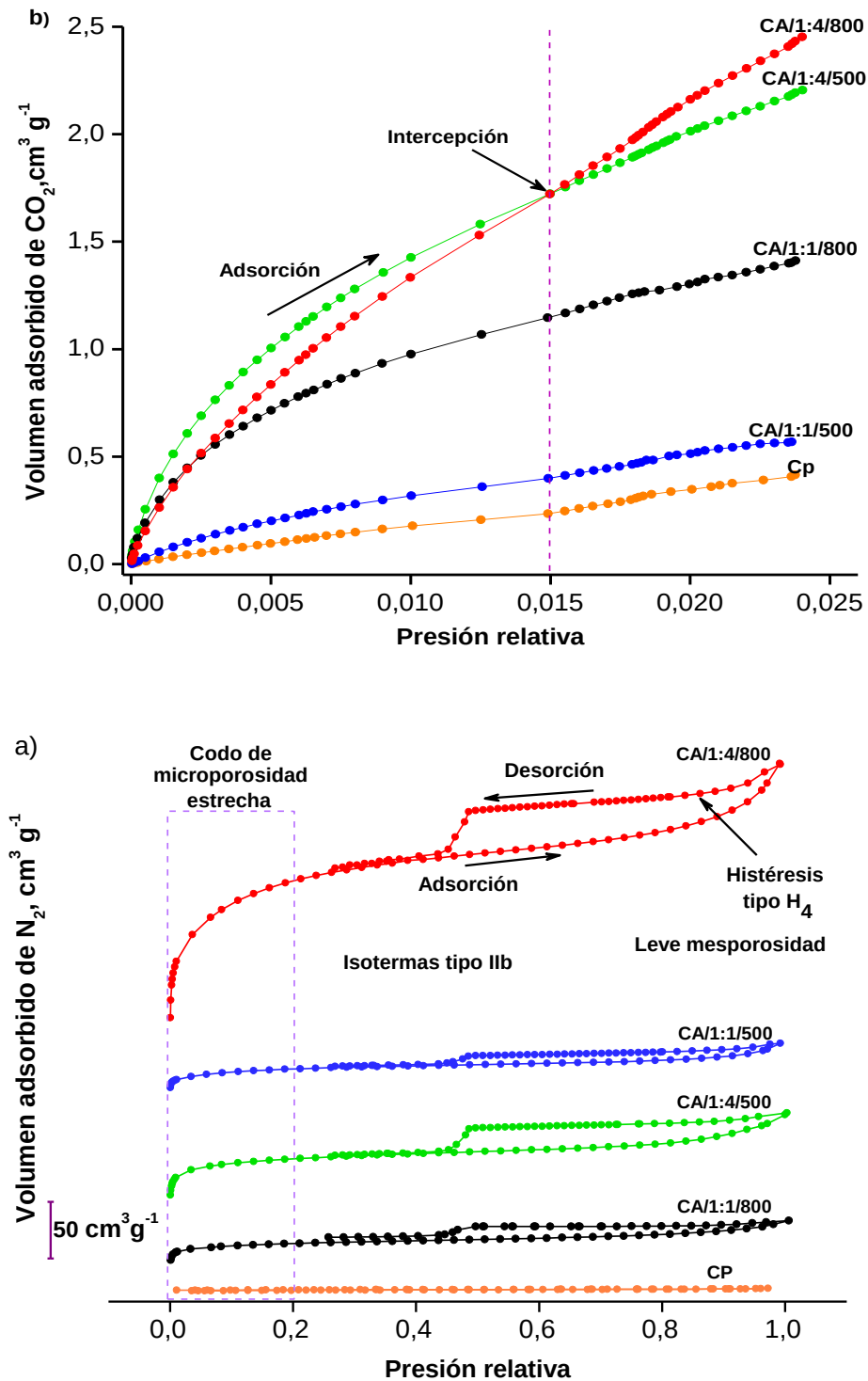


Figura 1. Isotermas para los “carbones activados” obtenidos, a diferentes condiciones, por activación química de coque retardado con disoluciones de NaOH 64 %: a) Adsorción-desorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ y b) Adsorción de CO_2 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$

Este tipo de lazos (Histéresis H_4) es típico para materiales con microporos en forma de grietas, y dicho “*plateau*” indica un leve desarrollo de mesoporos en los materiales carbonosos [38], lo cual da lugar a que el proceso de adsorción se lleve a cabo con la formación de un menisco vertical plano y en la desorción tome forma cilíndrica [44]. A presiones relativas de 0,25 la desorción finalizó debido al desalojo de todas las moléculas de nitrógeno adsorbidas. Los resultados, en cuanto a la forma de las isothermas atribuidas a las propiedades texturales, son análogos a los obtenidos en otra investigación similar [24]; sin embargo, dicho estudio sólo reporta datos para sólidos obtenidos empleando proporción másica Coque:NaOH 1:3 en las reacciones de activación.

A pesar de las características similares que guardan las isothermas mostradas en la Figura 1a, se evidencian para cada una de ellas particularidades importantes cuyo estudio ofrece información trascendental sobre las propiedades texturales de cada material carbonoso, atribuido a los parámetros de las reacciones de activación. Cuando la proporción Cp:NaOH fue 1:1 el codo de microporosidad estrecha y el volumen adsorbido fueron comparables al aumentar la temperatura de activación de 500 a 800 °C (muestras CA/1:1/500 y CA/1:1/800). No obstante, cuando la cantidad de agente activante se incrementa (Cp:NaOH 1:4) y se varía la temperatura de activación en los mismos valores mencionados (muestras CA/1:4/500 y CA/1:4/800), las diferencias entre estos dos casos es mucho más importante (respecto al caso Cp:NaOH 1:1): el volumen adsorbido se incrementa drásticamente y el codo de microporosidad estrecha se vuelve más ancho. De lo expuesto anteriormente se evidencia que el efecto de la temperatura de activación en la forma y tamaño de los poros fue más pronunciado al ser mayor la cantidad de NaOH. En efecto, la muestra CA/1:4/800 presentó el codo de microporosidad estrecha y el lazo de histéresis más “amplios”, en contraste con las otras muestras. Como era de esperarse, el Cp no muestra una adsorción considerable de nitrógeno, por lo que se considera un material de poca porosidad (respecto a los demás materiales).

Un análisis más específico sobre la microporosidad de los materiales puede obtenerse mediante la adsorción física de CO_2 a 0 °C, a presiones relativas bajas

(entre 0 y 0,025) [38]. En la Figura 1b se muestran sólo las isothermas de adsorción de CO_2 , puesto que la importancia en el análisis de microporosidad radica en el llenado de los poros. Específicamente, se puede evidenciar que las isothermas obtenidas para los materiales preparados usando la proporción Cp:NaOH 1:4 a 500 y 800 °C (muestras CA/1:4/500 y CA/1:4/800) presentaron mayor volumen adsorbido en todo el rango de presión relativa estudiado, en contraste con los demás sólidos analizados. La muestra CA/1:4/500 exhibió el codo más ancho a presiones relativas inferiores a 0,015; mientras que a presiones relativas superiores la muestra CA/1:4/800 presentó el mayor volumen adsorbido. A una presión relativa de 0,015 ambas isothermas se interceptaron, lo cual puede estar relacionado con el tamaño de los microporos de las dos muestras (tal y como lo han sugerido las isothermas de adsorción-desorción de N_2 , la muestra CA/1:4/800 tiene más pronunciada la generación de mesoporosidad y por ende poros más grandes respecto a CA/1:4/500). En todo el rango evaluado Cp exhibió menor volumen adsorbido de CO_2 (comparado con los “carbones activados”), confirmando que la activación química generó cambios texturales y que el Cp es un material con cierta microporosidad estrecha.

El análisis cualitativo sobre las propiedades texturales efectuado anteriormente (basado en las isothermas mostradas en la Figura 1) puede reportarse cuantitativamente, mediante el cálculo de los valores de área y volumen de poros. En la Figura 2 se presentan los valores de las áreas superficiales obtenidas mediante los métodos BET y D-R [38] para la adsorción de N_2 y CO_2 , respectivamente; inserto se presentan los datos para los volúmenes de poros: microporosidad estrecha (diámetro de poros (d) < 0,7 nm) [45], microporosidad ($0,7 < d < 1,8$ nm) [45] y mesoporosidad ($d > 1,8$ nm) [46] (en la Tabla E-1 de los anexos se reportan los datos específicos). En general, se puede destacar el incremento considerable de las áreas superficiales y los volúmenes de poros, debido a la reacción de activación (con fines comparativos se incluyen los valores para Cp).

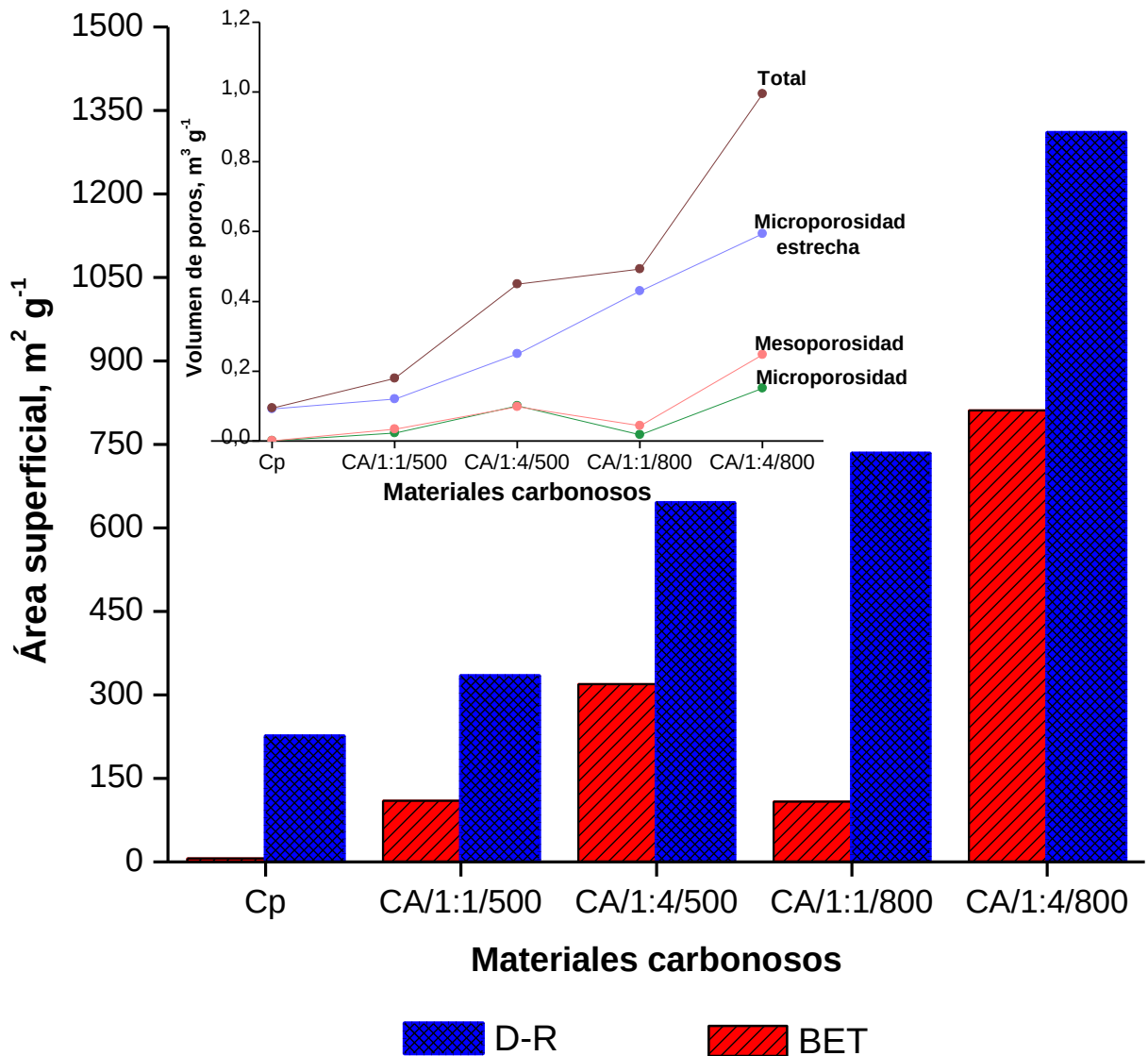
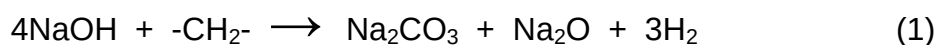


Figura 2. Propiedades texturales y porosidad de los materiales carbonosos obtenidos por activación de coque de petróleo con disolución de NaOH 64 %, a diferentes proporciones másicas (1:1 y 1:4) y temperaturas (500 y 800 °C)

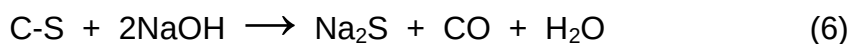
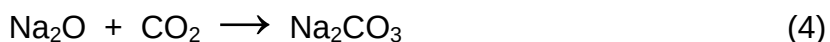
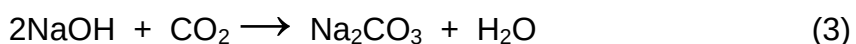
En general, las activaciones químicas llevadas a cabo a las condiciones exploradas, promueven mayoritariamente la formación de microporosidad estrecha y en menor proporción mesoporos y microporos, según: microporos estrechos > mesoporos > microporos (considerando los tamaños de poros mencionados). En lo específico, para la activación a la proporción Cp:NaOH 1:4 y 500 °C se produjeron mayoritariamente microporos estrechos (volumen de poro = 0,250 cm³ g⁻¹), al

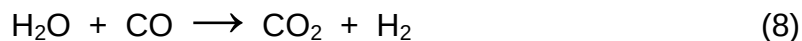
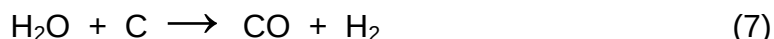
incrementar la temperatura hasta 800 °C estos microporos estrechos se “agrandaron” (reflejando un aumento en el área superficial D-R de 645 a 1310 m² g⁻¹ y del área superficial BET de 319 a 811 m² g⁻¹), y además se continuó promoviendo la generación de microporosidad estrecha en el material (0,250 y 0,595 cm³ g⁻¹ a 500 y 800 °C, respectivamente). Nótese que para la muestra CA/1:4/800 se obtuvo el mayor desarrollo de mesoporosidad (0,248 m³ g⁻¹), respecto a los otros materiales carbonosos lo cual es consistente con la forma de histéresis obtenida (tipo H₄, desarrollo de leve mesoporosidad).

Desde un punto de vista químico o “mecanístico” se cree que a 500 °C el NaOH reacciona con los grupos metilos y metilenos del coque de petróleo, iniciándose así la generación de porosidad, en especial la microporosidad estrecha, según la ecuación (reportada para el KOH y que pareciera igualmente aplicable para el NaOH) [26]:



La ecuación 1 pareciera representar el único mecanismo de generación de poros posible a 500 °C, ya que bajo estas condiciones es prácticamente imposible que ocurra la gasificación del material como otro posible mecanismo de generación de poros en el coque retardado venezolano [3, 4]. Al incrementar la temperatura hasta 800 °C a la misma proporción másica se promovieron, además de la ecuación 1, otro conjunto de posibles reacciones responsables, directa e indirectamente, de la modificación de las propiedades texturales del coque retardado (reportadas para el KOH que parecieran ser aplicables al NaOH [26, 47]):





De acuerdo a la variedad de reacciones químicas que ocurren a las diferentes temperaturas de activación estudiadas se espera que la producción de carbonato de sodio sea mayor a 800 °C (mayor activación), lo cual justifica la observación experimental, relacionada con la mayor efervescencia al realizar la neutralización con HCl 20 % de los materiales carbonosos obtenidos a esta temperatura.

Como se mencionó, al realizar el proceso de activación usando la proporción Cp:NaOH 1:1 el efecto de la temperatura de activación no es tan determinante, en contraste con la proporción 1:4. Al estar presente la misma proporción másica de Cp y NaOH a 500 °C, se lleva a cabo de manera limitada (cierta generación microporos estrechos) la reacción descrita por la ecuación 1. Observando la estequiometría de dicha ecuación es claro que el NaOH es el reactivo limitante de la reacción (cuando la relación es 1:1) por lo cual este reaccionó con parte de los grupos $-\text{CH}_2-$, permaneciendo el resto de dichos grupos en el material carbonoso. Al aumentar la cantidad de agente activante (relación 1:4) y llevar a cabo la activación a 500 °C, los grupos $-\text{CH}_2-$ pasaron a ser “centros limitantes de reacción”, consumiéndose en su totalidad estos grupos (la relación atómica H/C del coque de petróleo es “baja” e igual a 0,5, según contenido másico mostrado en la Tabla 1), por tanto se observa un aumento en el volumen de microporosidad estrecha de 0,121 a 0,250 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ para CA/1:1/500 y CA/1:4/500, respectivamente.

Por otra parte, con el aumento de la temperatura a 800 °C, manteniendo la proporción 1:1, ocurre la reacción mostrada en la ecuación 1, pero no se llevan a cabo el resto de las reacciones (ecuaciones 2-8) debido al agotamiento del agente activante, por tanto se favorece el desarrollo de microporosidad estrecha como se muestra en la Figura 2 y Tabla E-1). Es importante mencionar que las ecuaciones químicas 1-8 no son las únicas reacciones que podrían estar involucradas, ya que también se evidenció la generación de sustancias húmicas producidas igualmente

por la acción del agente activante (no se incluyen posibles reacciones debido a que se desconocen las estructuras químicas de las sustancias y que escapan del objetivo del presente trabajo).

Es evidente que la temperatura, así como las proporciones másicas en las cuales se encuentren los reactivos, son parámetros que modificaron las propiedades texturales del coque retardado venezolano, a 500 °C el “mecanismo” de reacción que explica el fenómeno de generación de porosidad es diferente al propuesto para 800 °C. La variación de las proporciones másicas Cp:NaOH promueven diferentes cambios en las propiedades, siendo el efecto de la temperatura en la generación de porosidad menos trascendental al estar presente baja cantidad de NaOH. Por el contrario, al aumentar la concentración del agente activante los cambios al variar la temperatura son más importantes, evidenciados en primer instancia por las diferentes formas de las isothermas y reflejado cuantitativamente en los valores de áreas D-R y BET, así como en los volúmenes de poros (microporosidad estrecha, microporosidad y mesoporosidad).

5.1.2. Modificación de la química superficial con grupos oxigenados

Se ha reportado que en la superficie de los carbones activados producidos mediante activación química se encuentran presentes grupos funcionales oxigenados [10, 27, 38] (La Figura F-1 de los anexos muestra la variedad de grupos oxigenados posiblemente existentes en materiales carbonosos). Particularmente, la funcionalización superficial oxigenada (CO_x), en especial la ácida, de los “carbones activados” obtenidos a partir del coque retardado venezolano mediante activación química se determinó a partir de las titulaciones *Boehm*. Se cuantifican los grupos funcionales superficiales ácidos y básicos, siendo posible determinar la cantidad de grupos ácidos (ácidos carboxílicos (-COOH), lactonas (-COOC-) y fenoles (Ar-OH)) y grupos básicos (pirona (Pir) y cromeno (Cro), regiones ricas en electrones π , entre otros). Es importante resaltar, que no toda la funcionalización oxigenada es de naturaleza ácida o básica, también se pueden encontrar grupos neutros, e inclusive

oxígeno “intercalado” en los planos grafiticos del material carbonoso. La cantidad de grupos funcionales ácidos fue determinada sobre la base que el NaOH neutraliza todos los grupos funcionales ácidos, el Na_2CO_3 neutraliza grupos (-COOC-) y (-COOH), mientras que el NaHCO_3 sólo reacciona con los grupos (-COOH) [22, 36].

La Figura 3 muestra el efecto de la temperatura de activación y las proporciones másicas Cp:NaOH sobre la funcionalización superficial (FS) de los “carbones activados” preparados, en lo específico la funcionalización superficial ácida (FSA) (grupos -COOH, -COOC- y Ar-OH) y la funcionalización superficial básica (FSB) (grupos Pir, Cro, entre otros) (se incluye Cp como referencia). Adicionalmente se muestran los valores de pH en el cual la carga neta total (externa e interna) de la superficie del material carbonoso es neutra, o potencial de carga cero (pH_{PCC}) [48].

Los resultados mostrados en la Figura 3a sugieren que la funcionalización superficial ácida y la funcionalización superficial básica de los “carbones activados” son mayores en comparación con Cp. Por su parte los valores de pH_{PCC} determinados para los “carbones activados” fueron menores a 7,0; es decir superficies más ácidas. Particularmente puede destacarse que la cantidad total de grupos ácidos decrece al aumentar la temperatura de activación de 500 a 800 °C a la mayor concentración de agente activante (proporción Cp:NaOH 1:4), mientras que para la relación Cp:NaOH 1:1 la FSA aumenta al incrementar la temperatura. Cuando se emplean condiciones “drásticas de activación” (Cp:NaOH 1:4 y 800 °C) se promueve el consumo de matriz carbonosa y por ende los grupos funcionales, esto explica la disminución de los mismos. El comportamiento es contrario en condiciones de “menos severidad” (Cp:NaOH 1:1, 500-800 °C) donde los grupos funcionales permanecen en el sólido aún a una temperatura de 800 °C, se ha mencionado que a relaciones Cp:NaOH 1:1 el consumo de la matriz carbonosa, y por ende los grupos funcionales, es limitada por la cantidad de agente activante.

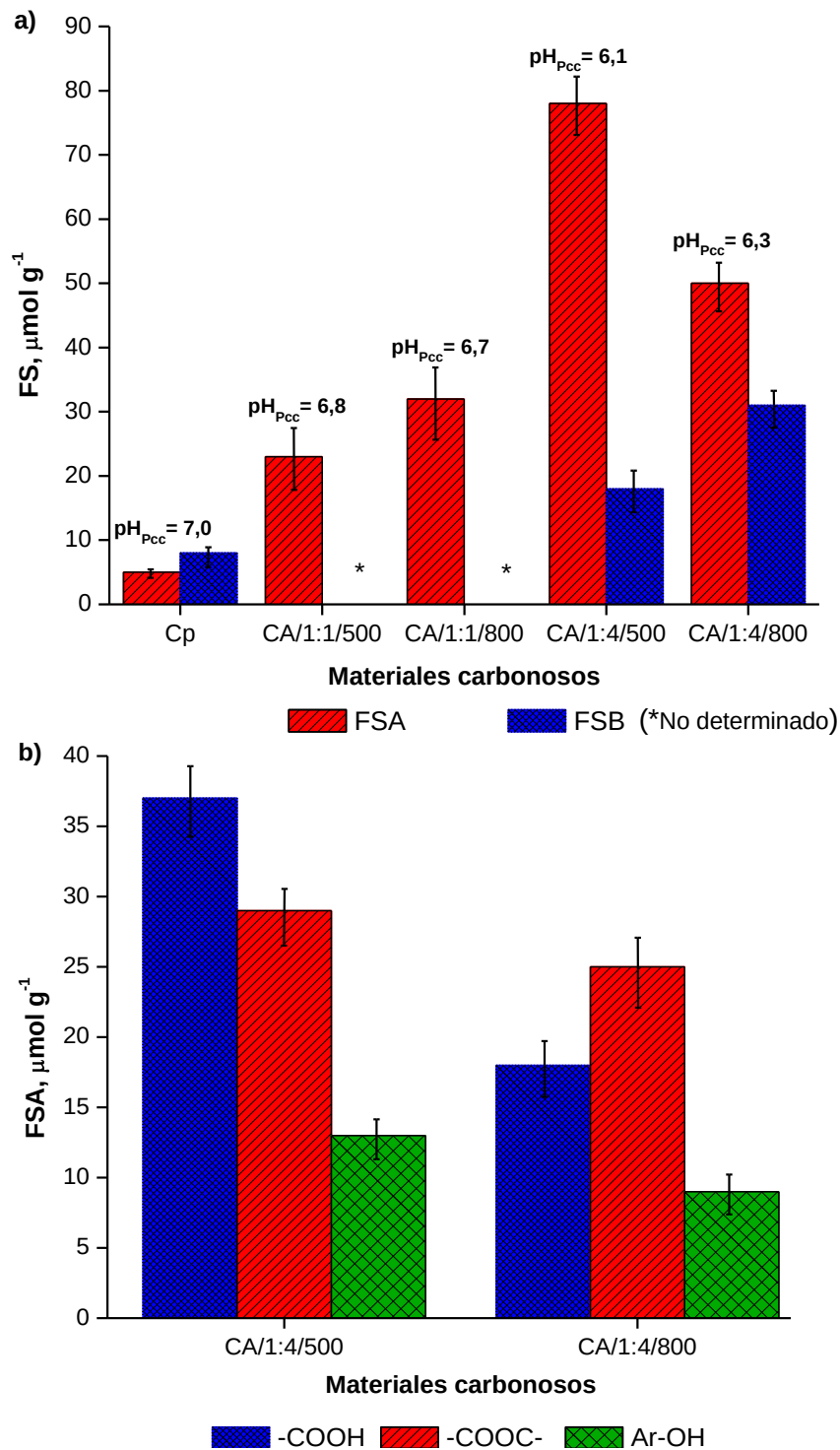


Figura 3. Variación de la funcionalización superficial de los “carbones activados” preparados por activación química de coque retardado venezolano con disoluciones de NaOH 64 %: a) Funcionalización ácida (FSA), funcionalización básica (FSB) y potencial de carga cero (pH_{Pcc}) y b) Distribución de grupos funcionales ácidos

Las barras de error (desviaciones estándar) para los valores asociados a las muestras CA/1:4/500 y CA/1:4/800 se encuentran claramente diferenciadas, mientras que las mismas para las muestras CA/1:1/500 y CA/1:1/800 se solapan. Por otra parte, los valores de pH_{PCC} para CA/1:1/500 y CA/1:1/800 (6,8 y 6,7 respectivamente) indican una “baja” funcionalización (similar al valor de pH_{PCC} del $\text{Cp} \approx 7,0$), por ende los resultados de la determinación cuantitativa de grupos funcionales ácidos específicos (mediante titulaciones con Na_2CO_3 y NaHCO_3) arrojarían valores también solapados dentro de las desviaciones estándar de las medidas. Una situación análoga podría ocurrir con la FSB, al estar por debajo de la FSA (hecho corroborado por los valores de pH_{PCC} obtenidos menores a 7,0; lo que demuestra que el carácter de la superficie es principalmente ácido). Con base a las evidencias descritas, no se determinaron los valores de FSB y la distribución de grupos ácidos específicos para las muestras CA/1:1/500 y CA/1:1/800, por lo que se seleccionaron los sólidos CA/1:4/800 y CA/1:4/500 para estudiar con más detalle aspectos de la naturaleza química superficial de los sólidos generados. Es importante mencionar que todos los materiales se analizaron mediante espectroscopía de infrarrojo; sin embargo, los espectros para los “carbones activados” no se muestran ya que mediante esta técnica no se observaron mayores diferencias debido a la baja funcionalización y a lo opaco de dichos sólidos carbonosos (una de las limitaciones para el análisis de materiales opacos por infrarrojo).

La Figura 3b especifica la cantidad e identidad de los grupos funcionales ácidos que se generaron en la superficie de CA/1:4/500 y CA/1:4/800. Para CA/1:4/500 se obtuvo el siguiente orden según la cantidad de cada tipo de funcionalización: $-\text{COOH} > -\text{COOC}- > \text{Ar-OH}$; mientras que para CA/1:4/800 el siguiente: $-\text{COOC}- > -\text{COOH} > \text{Ar-OH}$. El incremento de los grupos funcionales ácidos (en especial $-\text{COOH}$) es mayor para las muestras obtenidas a 500°C que para 800°C , a la misma proporción másica 1:4; debido a la descomposición térmica de los grupos ácidos la cual procede a medida que se incrementa la temperatura, siendo más impactante a 800°C [22]. Los grupos ácidos menos afectados por las condiciones de activación

fueron los fenoles (Ar-OH), y en menor grado las lactonas -COOC-, permaneciendo las cantidades de los mismos invariables (dentro de la desviación estándar de las medidas), mientras que la influencia de la temperatura de activación en la descomposición de los grupos ácidos carboxílicos fue más contundente (en contraste con los otros grupos), al decrecer considerablemente su contenido cuando se aumenta la temperatura. Se ha reportado que los grupos funcionales fenoles descomponen a mayor temperatura que los grupos lactonas, siendo los grupos carboxilos los térmicamente más sensibles a la descomposición [22]. A pesar de que los grupos funcionales pudieron descomponerse por las altas temperaturas durante el proceso de activación, a 800 °C aún se encuentran presentes en CA/1:4/800 ciertas cantidades de los grupos -COOH, -COOC- y Ar-OH. La generación de estos grupos funcionales pudo ocurrir durante el enfriamiento progresivo del horno de activación, donde cantidades pequeñas del agente activante (en contraste con la cantidad antes de iniciar la activación) pudieron permanecer presentes en la mezcla Cp:NaOH, promoviendo ligeras funcionalizaciones.

En cuanto al carácter básico de la superficie de los “carbones activados” y el Cp, este puede ser debido a los grupos tipo Pir y Cro que se descomponen a altas temperaturas; adicionalmente este carácter básico podría estar relacionado con las regiones ricas en electrones π de los planos gráficos [49]. En la Figura 3a se observa que al aumentar la temperatura de 500 a 800 °C a la proporción 1:4 el contenido de grupos básicos también incrementa, respecto al Cp. Estos grupos requirieron mayor temperatura de activación para su generación ya que sólo al calentarse por encima de 500 °C se alcanzaron las condiciones de reacción adecuadas para favorecer la generación de estas especies básicas (cuya temperatura de descomposición es mayor que la de las especies ácidas mencionadas anteriormente).

Finalmente, los valores de pH_{PCC} determinados específicamente para los sólidos CA/1:4/500 y CA/1:4/800 son 6,3 y 6,1, respectivamente; siendo los más bajos obtenidos en contraste con las otras muestras. Estos datos proporcionan

información trascendental relacionada a la carga neta total de los grupos de la superficie del material carbonoso, develando específicamente que a valores de pH superiores a los antes mencionados los sólidos desarrollarían carga negativa en su superficie mientras que valores de pH menores desarrollarían carga positiva, lo cual es determinante para ciertas aplicaciones que ameritan una superficie de carbono con cargas específicas.

La activación química de coque de petróleo con disoluciones de NaOH 64 % promueven cambios en la funcionalización superficial de los “carbones activados”, siendo estos cambios dependientes de la temperatura y proporción Cp:NaOH. En la medida que la cantidad de agente activante es mayor (Cp:NaOH 1:4) un aumento de la temperatura (800 °C) disminuye la cantidad de grupos funcionales ácidos y aumenta los grupos básicos. Mientras que para una relación Cp:NaOH 1:1 el aumento de la temperatura promueve un incremento de grupos funcionales ácidos, y la generación de grupos básicos se cree que es despreciable. La distribución de grupos funcionales ácidos (-COOH, -COOC-, Ar-OH) es igualmente dependiente de la temperatura para los materiales obtenidos usando una proporción Cp:NaOH 1:1, en general los grupos -COOH son lo más sensibles a la descomposición térmica (disminuyen cuando se aumenta la temperatura de activación). En cuanto al carácter básico este puede ser debido a los grupos tipo Pir y Cro y las regiones ricas en electrones π de los planos grafíticos.

5.1.3. Variación del carácter hidrofílico-hidrofóbico

Los cambios relacionados con el carácter hidrofílico-hidrofóbico de los materiales carbonosos fueron evaluados mediante turbidimetría y partición en dos fases como se describió en la sección 4.4 del desarrollo experimental (para la primera técnica se asume que los tamaños de partículas no tienen efecto sobre los resultados). La Figura 4 muestra imágenes de cómo la partición de los sólidos carbonosos, entre el agua y el tolueno, varía según la FSA; así como también la posible correlación de

este comportamiento con el grado de dispersión en agua y este a su vez con las áreas superficiales específicas D-R y BET.

Las fotografías indican la afinidad total del Cp por el tolueno mientras que los “carbones activados” exhiben afinidad por ambos líquidos, siendo importante resaltar que la partición en agua puede estar influenciada por los cambios de área y funcionalización superficial promovidos en los “carbones activados”. Se evidencia el aumento del grado de dispersión ($G_{\text{Dips-15}}$) a medida que incrementa el área superficial, lo cual pareciera indicar la existencia de una correlación entre estos factores; adicionalmente, se aprecia también la variación del grado de dispersión según la funcionalización ácida de los materiales. Es posible establecer una mejor correlación lineal para el área superficial D-R ($R^2 = 0,909$), que con el área superficial BET ($R^2 = 0,583$), lo que sugiere que los microporos estrechos parecieran participar de manera más efectiva en la dispersión de partículas de “carbón activado” en agua, posiblemente motivado al llenado de los mismo por la fuerte capilaridad. En general puede verse que también hay una variación de la dispersión según la funcionalización del material por lo cual puede definirse que al menos dos factores afectan la dispersión: área de microporosidad estrecha y funcionalización superficial; no obstante, definir cuál de los dos domina el proceso no es posible ya que para la mayoría de los materiales ambos factores varían simultáneamente. Una vez conocido el comportamiento de los materiales en agua o su dispersión, la adición de tolueno provoca la partición de los mismos en ambas fases inmiscibles. En esta mezcla de líquidos se evidenció que los sólidos de escasa área y funcionalización superficial se separaron de la fase acuosa dirigiéndose completamente hacia la fase orgánica. Por su parte, los “carbones activados” que presentaron mayores áreas y funcionalización superficial mostraron partición entre el tolueno y el agua (afinidad por ambos líquidos).

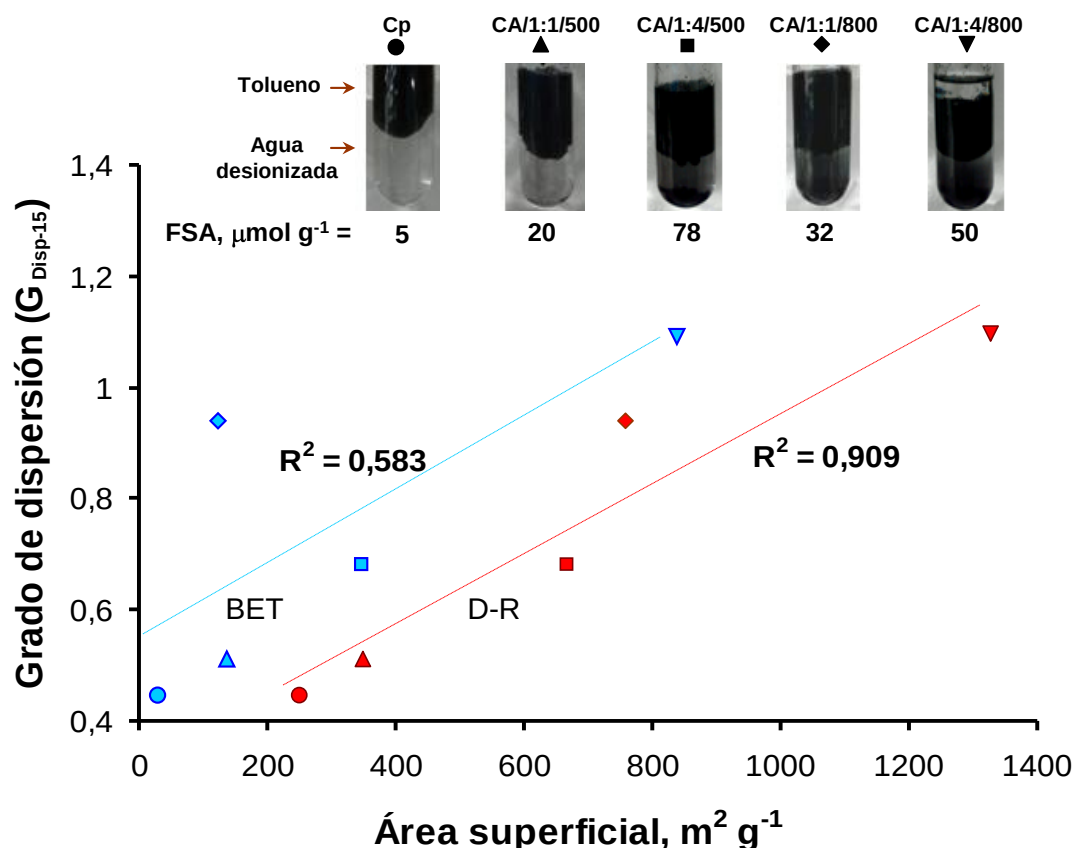


Figura 4. Variación del grado de dispersión ($G_{\text{Disp-15}}$) en función de las áreas superficiales D-R y BET, y variación de la partición agua-tolueno con la FSA de los “carbones activados” producidos por activación química de coque retardado con disoluciones de NaOH 64 %

Específicamente, Cp y CA/1:1/500 normalmente prefiere dirigirse y permanecer en la fase orgánica mientras que el resto (de mayor área y con más cantidades de grupos funcionales en la superficie) posee afinidad por ambas fases, encontrándose el caso excepcional para CA/1:4/800 de microporosidad estrecha y funcionalización superficial relativamente elevadas, el cual exhibió particular afinidad por la interfaz entre ambos líquidos que puede estar atribuida a los microporos estrechos y la heterogénea distribución superficial de grupos funcionales (efecto similar reportado para nanofibras de carbono modificadas, donde la heterogeneidad química superficial juega rol fundamental [50]). En efecto, el área superficial y la funcionalización de este sólido pueden ser responsables del comportamiento dual y la afinidad por la interfaz.

De todo lo expuesto anteriormente es evidente que los materiales carbonosos sintetizados son más afines al agua, en contraste con Cp, debido a los tratamientos aplicados para su producción; sin embargo, gran parte del sólido permaneció en la fase orgánica lo cual puede ser debido (a pesar de las modificaciones texturales) a la “baja” funcionalización de estas muestras. La superficie de las partículas de los materiales puede no estar cubierta por completo de grupos funcionales, permaneciendo espacios superficiales libres o hidrofóbicos, ocasionando que dichos sólidos no presenten absoluta afinidad por el agua.

5.2. Funcionalización y derivatización de materiales carbonosos con ácidos minerales y surfactante catiónico

5.2.1 Modificación de la química superficial con grupos oxigenados, azufrados y nitrogenados de “carbones activados” y coque retardado venezolano

Tal como se señaló en la sección 4.3, la concentración de los agentes ácidos modificadores (HNO_3 , H_2SO_4 y $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$) y la proporción material carbonoso:agente empleada para llevar a cabo las transformaciones químicas de las superficies del Cp y de los “carbones activados” fueron 25 % y 1g:10mL, respectivamente. Estos parámetros fueron establecidos para realizar comparaciones y tendencias entre las investigaciones previas [28, 29], en las cuales se efectuaron estudios con agentes químicos al 50 % y “concentrados”. Llevar a cabo los tratamientos a las condiciones indicadas podría representar una importante disminución del costo operacional del proceso, así como una reducción de la generación de cantidades de desechos y sub-productos contaminantes. Por lo antes dicho, posiblemente el escalamiento industrial podría ser aplicable a pesar de obtener productos relativamente menos funcionalizados (respecto a los obtenidos con agentes más concentrados); sin embargo, para ciertas aplicaciones puede ser adecuado materiales carbonosos cuya superficie no esté “saturada” o completamente cubierta de grupos funcionales. En el mismo orden de ideas es importante destacar que la temperatura de reacción representa un factor

predominante en el proceso de modificación química superficial. Se ha reportado que los agentes HNO_3 y H_2SO_4 promueven la mayor funcionalización ácida total en Cp a 90 °C, mientras que la mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ efectúa modificaciones de alta funcionalización a 25 °C [28, 29].

Durante el proceso de modificación empleando HNO_3 al 25 % se evidenció la formación de dióxido de nitrógeno (NO_2) como producto colateral de la reacción (emanación de gases de color marrón del balón de reflujo). Por otra parte, el sólido obtenido mediante el tratamiento con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ se sometió a otro proceso de modificación química empleando una mezcla reactiva de polvo de hierro y disolución de ácido acético; estas dos especies al reaccionar (60 °C durante 20 minutos) generan acetato ferroso, responsable de llevar a cabo dicha modificación, y la evolución de burbujas (presuntamente hidrógeno). Por otra parte al emplear la extracción *Soxhlet* para el lavado de los materiales se observó una coloración amarillo-pardo intensa en las aguas lavado para todos los materiales, lo cual podría indicar la existencia de alguna especie orgánica ácida o sustancias húmicas (ácido húmico o ácido fúlvico, solubles en álcali e insoluble en ácido) [43].

De acuerdo a otras investigaciones similares llevadas a cabo sobre coque de petróleo venezolano [28, 29], el tratamiento con los agentes ácidos: HNO_3 , H_2SO_4 y $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ no promueve cambios apreciables en las propiedades texturales del coque (aún cuando dichos tratamientos fueron “agresivos” al usar agentes ácidos más concentrados, por lo cual se espera que al 25 % las modificaciones texturales sean aún menor). Con base en lo expuesto anteriormente no se efectuaron estudios sobre los cambios en las propiedades texturales de los materiales carbonosos tratados químicamente; sin embargo, es importante aclarar que independientemente de lo mencionado, al momento de definir una aplicación específica para los materiales el conocimiento de las propiedades texturales podría ser determinante, sobre todo para los materiales que ya tenían una porosidad desarrollada antes del tratamiento con ácidos (“carbones activados”).

De todos los “carbones activados” sintetizados anteriormente se seleccionaron las muestras CA/1:4/500 y CA/1:4/800 para el estudio de las modificaciones químicas superficiales, en vista de que estos poseen la mayor cantidad de grupos funcionales y área superficial, en contraste con las demás muestras a analizar en este apartado (aquellas derivadas directamente del Cp).

La Figura 5 muestra el efecto de los diversos agentes modificadores ácidos al 25 % sobre la variación de la FSA de los “carbones activados” y coque retardado. Adicionalmente se presentan en el inserto de la figura los valores de pH_{PCC} para cada material carbonoso (en ambos casos se incluye Cp como referencia, así como los “carbones activados” sin tratar). En general, los resultados evidencian claramente, que las reacciones de modificación química superficial aumentan la acidez de los materiales. Adicionalmente, pareciera que el efecto es más pronunciado para los “carbones activados”, inclusive para el más activado, que para el coque retardado. En términos de la “fuerza” para promover la generación de grupos funcionales sobre Cp y “carbones activados”, los agentes pueden clasificarse según el siguiente orden: $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$; proporcionando en todos los casos características ácidas a la superficie lo cual queda sustentado por los valores de pH_{PCC} menores a 7,0 (y estos a su vez menores que los valores obtenidos para los respectivos sólidos de referencia). Es importante acotar que durante el proceso de las titulaciones *Boehm*, en el paso I de neutralización de grupos funcionales, sólo para las muestras tratadas con HNO_3 la disolución de NaOH tenía una ligera coloración amarillenta, presuntamente por la presencia de sustancias húmicas generadas en la oxidación. Esto ha sido observado en otros estudios [28, 29], e indica que los valores de acidez podrían estar siendo ligeramente sobre-estimados; sin embargo, lo anterior no resta validez al estudio ya que el mismo se centra en un análisis comparativo de tendencias y no absolutista de los valores alcanzados. De ser necesario la determinación absoluta de la acidez para las muestras tratadas con HNO_3 lo antes mencionado debe ser considerado, y estudiar la posible incorporación de un paso de purificación de sustancias húmicas antes de iniciar la titulación *Boehm*.

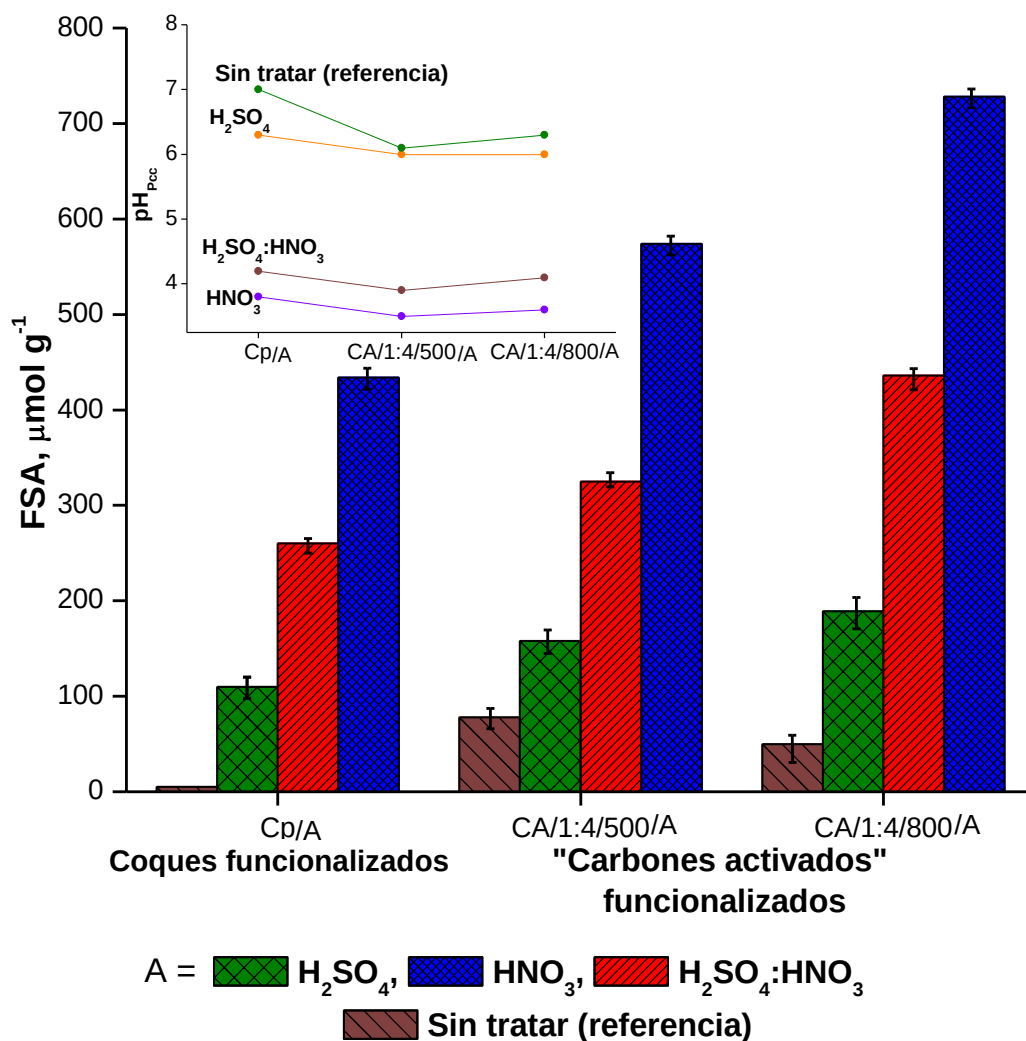


Figura 5. Variación de la funcionalización superficial ácida y pH de potencial carga cero de coque retardado y "carbones activados" modificados químicamente con soluciones de H_2SO_4 , HNO_3 y $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (3:1) 25 %

Los resultados, en cuanto al orden de la "fuerza" para promover incrementos de FSA, fueron similares a lo reportado previamente para modificaciones de coque retardado con ácidos concentrados y a 50 % [28, 29]. Usando ácidos concentrados, se reportan valores entre 2600 y 1900 $\mu\text{mol g}^{-1}$ para FSA, mientras que para ácidos al 50 % valores entre 1300 y 430 $\mu\text{mol g}^{-1}$ para HNO_3 y H_2SO_4 respectivamente. Evidentemente, la cantidad de grupos funcionales ácidos presentes en la superficie de estos sólidos es mayor, comparado con lo obtenido en esta investigación usando ácidos al 25 % para modificar el coque retardado (450-100 $\mu\text{mol g}^{-1}$). Lo importante

es que inclusive usando disoluciones al 25 % se promueven importantes cambios químicos superficiales en el coque retardado y “carbones activados”.

En lo específico, según los valores de pH_{PCC} para los sólidos tratados con H_2SO_4 (cerca de 7,0) y la FSA pareciera indicar la “baja”, más no despreciable, funcionalización promovida por este agente oxidante. Para este caso particular, la concentración de H_2SO_4 es un factor de vital importancia en la producción de los derivados sulfonados ya que la presencia de agua hace menos efectiva la reacción [51]; sin embargo, esto no indica que no se lleve a cabo dicha reacción sobre la cual se discutirá más adelante. Debido a lo mencionado y que posiblemente los valores de funcionalidad ácida específica por grupo funcional podrían estar dentro de los errores de la técnica, se decidió no estudiar la especificidad cualitativa de grupos funcionales ácidos para la muestra tratada con H_2SO_4 . Para este tipo de tratamiento se espera que la mayor funcionalización introducida sea de alta acidez ($-\text{COOH}$), inclusive grupos $-\text{HSO}_3$, por lo que la titulación con NaOH (y no con Na_2CO_3 o NaHCO_3) podría ser suficiente para caracterizar los cambios de acidez superficial después del tratamiento.

Para el estudio de las transformaciones químicas superficiales de los materiales carbonosos tratados con HNO_3 y H_2SO_4 no se efectuó la determinación de la FSB total, ya que no se espera tener presente grupos funcionales básicos debido a que todos los tratamientos se realizaron en medio ácido. Sin embargo, para los sólidos tratados con $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ sí se les determinó la FSB, las razones y resultados se expondrán más adelante.

La Figura 6 detalla las cantidades e identidades de los grupos funcionales ácidos que se generaron en la superficie de Cp, CA/1:4/500 y CA/1:4/800 tratados con HNO_3 y $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (los valores referenciales de los sólidos sin tratar puede consultarse la Figura 3b). Para todos los materiales carbonosos tratados con HNO_3 se obtuvo el siguiente orden, según el tipo de funcionalización: $-\text{COOH} > -\text{COOC}- > \text{Ar}-\text{OH}$. Por otra parte, para todos los sólidos tratados con $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (3:1), los

grupos -COOH son los mayoritariamente presentes, y en menor cantidad los grupos -COOC- y Ar-OH ($-\text{COOH} > \text{Ar-OH} \geq -\text{COOC}-$). Es importante mencionar que la cantidad de grupos funcionales -COOH es mayor al emplear HNO_3 que al utilizar $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$, similar a lo reportado en otras investigaciones sobre carbones activados empleando HNO_3 5 y 6 M [52, 53]. Finalmente, es posible confirmar que en general las modificaciones superficiales, en especial la generación de grupos -COOH es más favorecida para los “carbones activados”; tal vez el hecho de que los materiales tengan más área específica y funcionalización superficial promueve un mejor contacto agente-material carbonoso, como consecuencia los compuestos oxigenados existentes son igualmente transformados.

La presencia de los grupos funcionales oxigenados en los materiales carbonosos al emplear HNO_3 se atribuye a la oxidación de la superficie, debido a la relativamente alta acidez del grupo -COOH, este grupo merece particular atención pues su mayoritaria presencia puede deberse a varios factores. Uno de ellos es la reacción de oxidación de las cadenas alquílicas mayores que el metilo, estas cadenas son transformadas durante las oxidaciones y pueden generar derivados de ácidos carboxílicos [51]. Adicionalmente, de acuerdo a la Figura 2 los “carbones activados poseen mayor área superficial en comparación con Cp y según los resultados de la Figura 3b en dichos carbones antes de tratar con HNO_3 se encuentran presentes grupos -COOH (37 y 18 $\mu\text{mol g}^{-1}$ para CA/1:4/500 y CA/1:4/800, respectivamente). Por otro lado, la oxidación de los carbonos primarios también genera ácidos carboxílicos [51]. Todas estas contribuciones a la formación de los grupos -COOH se llevan a cabo en los “carbones activados” mientras que para el Cp, al no existir funcionalización previa, se obtienen menores cantidades de dicho grupo funcional.

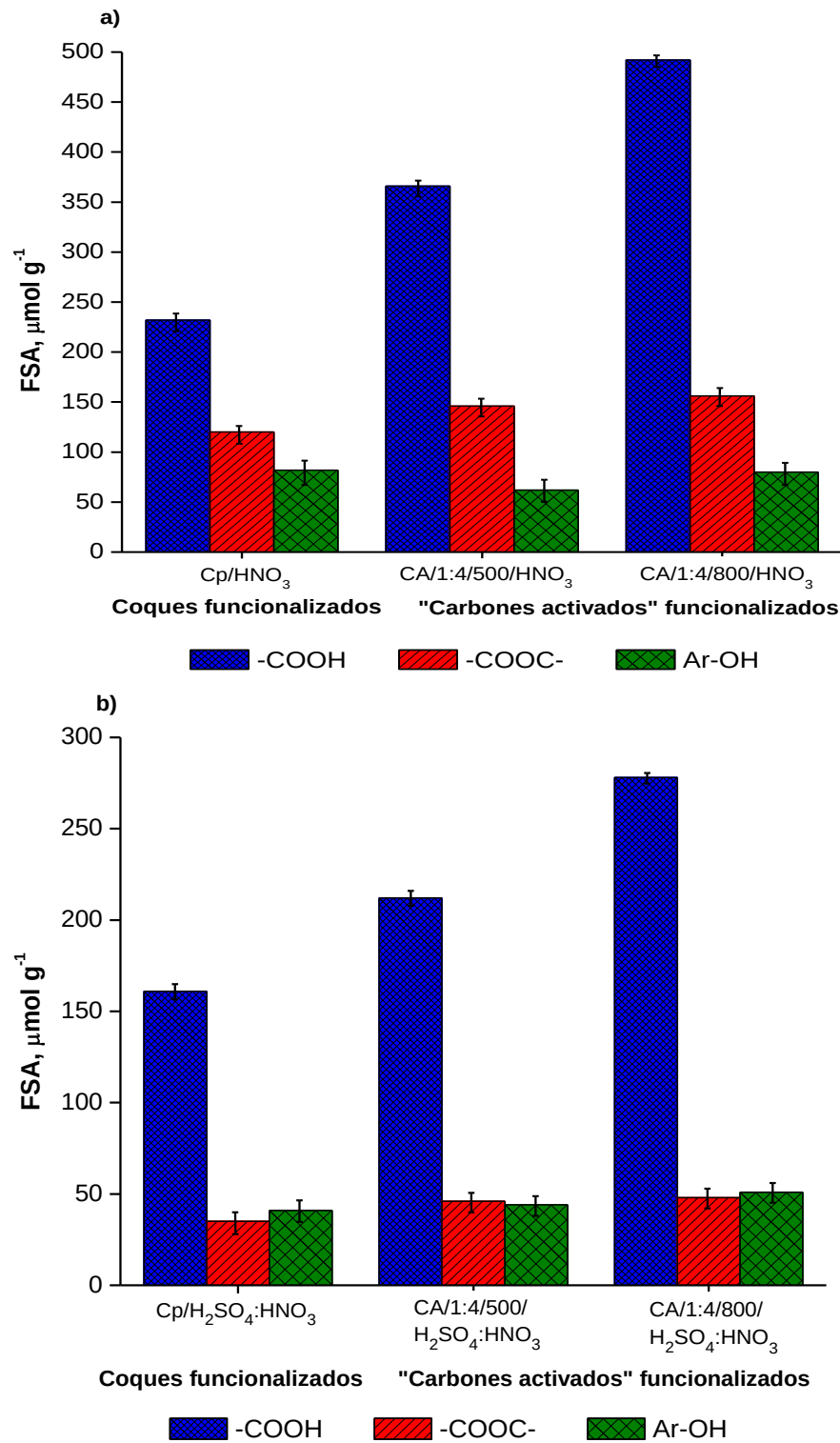


Figura 6. Distribución de la funcionalización superficial ácida, según grupo funcional específico, de coques y "carbones activados" modificados mediante tratamiento con agentes ácidos al 25 %: a) HNO₃ y b) H₂SO₄:HNO₃ (3:1)

Por su parte, el tratamiento con la mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (3:1) promovió menor cantidad de grupos funcionales ácidos que el agente modificador HNO_3 . Los resultados determinados para ambos agentes activantes demuestran que la mezcla de ácidos al 25 % no promueve todas las reacciones de oxidación a la misma intensidad como las llevadas a cabo por el agente modificador HNO_3 . En efecto, inicialmente al mezclar los ácidos estos reaccionan para formar iones nitronio, por lo cual el HNO_3 (en menor proporción que el H_2SO_4) se ve comprometido para promover la formación de esta especie ($2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 \leftrightarrow 2\text{HSO}_4^- + \text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+$); de esta manera la oxidación de cadenas alquílicas o carbonos primarios se ve disminuida siendo posiblemente la hidrólisis de los grupos $-\text{COOC}-$ la reacción llevada a cabo para la formación de los grupos $-\text{COOH}$.

El ion nitronio es una especie electrofílica que podría reaccionar con el sistema π de los anillos aromáticos existentes en el coque y “carbones activados” para llevar a cabo la nitración por sustitución electrofílica aromática [54-56], por lo cual es posible que se promueva la generación de grupos $-\text{NO}_2$ (no detectados por las titulaciones *Boehm* y cuya presencia será develada posteriormente). Cuando las muestras tratadas con la mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (3:1) son sometidas a un “proceso de reducción” pueden modificarse los grupos $-\text{NO}_2$ a grupos básicos como las aminas primarias [51]. Específicamente, al emplear polvo de hierro en ácido acético se favorece la formación del acetato ferroso ($\text{Fe} + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_{2(g)}$), esta especie es la responsable de llevar a cabo el proceso de reducción de los grupos $-\text{NO}_2$ a $-\text{NH}_2$, entre otras reacciones de reducción que serán mencionadas posteriormente. La Figura 7 muestra la cantidad de grupos básicos presentes en los sólidos carbonosos, así como los valores de pH de potencial de carga cero, luego del proceso de reducción aplicado a los materiales previamente tratados con el agente modificador $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (con fines referenciales se exhiben los valores para las muestras sin tratar y las tratadas con mezcla $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$, materiales con la hipotética presencia superficial de grupos $-\text{NO}_2$). Se evidencia claramente que el tratamiento con el agente $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3\text{-Fe}$ produjo cantidades considerables de grupos básicos en la superficie de los materiales carbonosos, en contraste con el

agente $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ y los materiales sin tratar, siendo necesario resaltar que tal como se esperaba la cantidad de grupos básicos en la superficie de los materiales tratados con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ es muy baja o casi despreciable. Por su parte, todos los valores de pH_{PCC} determinados para las muestras tratadas con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3\text{-Fe}$ son mayores a 7,0, lo que demuestra que el carácter de la superficie es principalmente básico. Indudablemente al aplicar el tratamiento de reducción con hierro sobre los materiales que posiblemente poseen grupos $-\text{NO}_2$, el pH_{PCC} cambia drásticamente de valores ácidos a básicos (en la figura se indican los valores de pH_{PCC} sobre los materiales tratados con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ señalados con una flecha roja), lo cual sugiere además que los grupos funcionales ácidos ya existentes pueden haberse neutralizado o reducido a otros grupos funcionales.

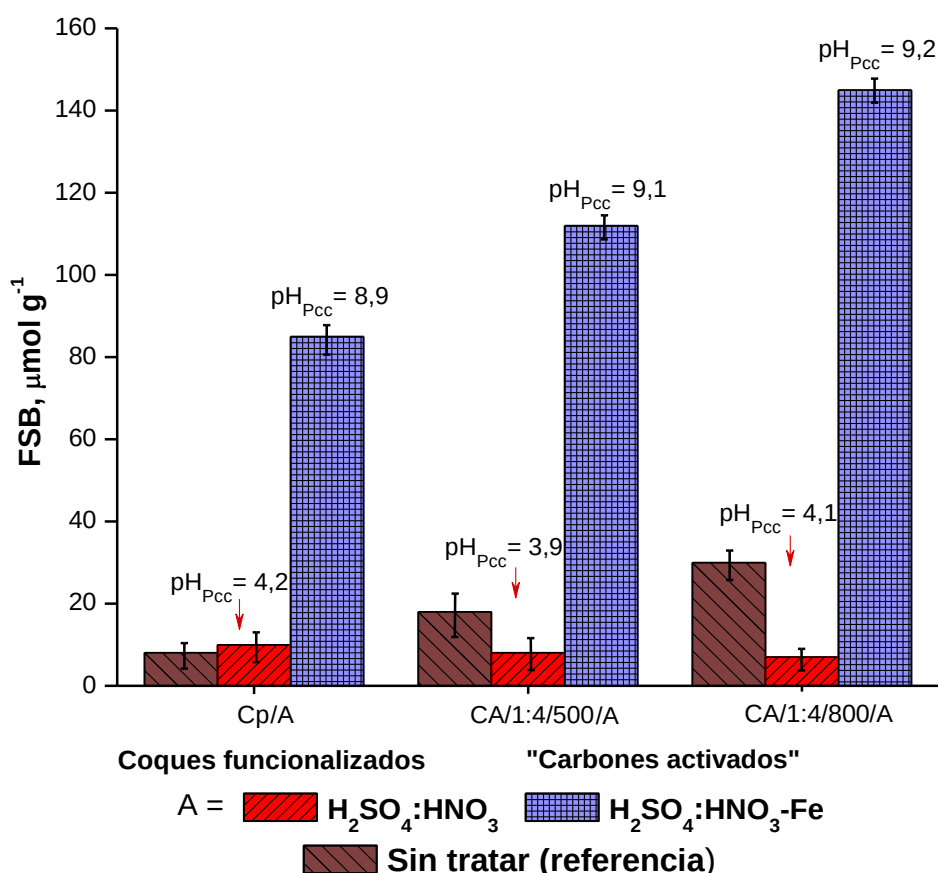


Figura 7. Variación de la funcionalización superficial básica total y pH de potencial carga cero de los sólidos carbonosos modificados químicamente con disoluciones de $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ (3:1) 25 % y posterior reducción con especie de hierro

Es importante mencionar que otra posible causa del cambio tan drástico en la basicidad se deba a la presencia de óxidos metálicos [4, 57], debido a que aún permanezca en los materiales óxido de hierro (la presencia de óxidos de vanadio o níquel provenientes del coque retardado es posible; sin embargo, se cree que debido a sus bajas cantidades su efecto podría despreciarse) formado por la presencia del precursor y que no fue eliminado a pesar de la exhaustiva metodología de purificación seguida según el método ya descrito en el apartado 4.3. Por lo antes expuesto, los valores de FSB y pH_{Pcc} podrían estar siendo sobre-estimados para este caso particular.

En la Tabla E-2 de los anexos se muestra la asignación de grupos funcionales de interés en este estudio, según las bandas obtenidas en los espectros infrarrojos de los sólidos analizados (Las Figuras G-1 a G-3 de los anexos muestran los espectros infrarrojos para los sólidos). Es importante destacar que normalmente todas las bandas de este tipo de materiales son de poca intensidad, y que las asignaciones se efectuaron considerando la literatura especializada en sólidos carbonosos [30, 42]. Se agrupan los grupos funcionales en un rango de longitudes de onda en las cuales se encuentran las bandas de estas especies, considerando sólo las bandas “más evidentes” o “menos controversiales” para la asignación, ya que es bien sabido que el uso del infrarrojo con el método de pastillas se encuentra limitado para muestras opacas por la baja magnitud de las bandas y predominancia del fondo. Los resultados corroboran que en el coque de petróleo retardado no se encuentran presentes grupos funcionales, pero al tratarlo con los diferentes agentes modificadores se promueve la aparición de diversos grupos en este material.

Mediante espectroscopía fotoeléctrica de rayos x puede efectuarse un análisis más contundente por ejemplo, sobre el efecto sufrido por los grupos $-\text{NO}_2$ de los materiales carbonosos. En la Figura 8 se presentan los espectros XPS en la región N (1s) de las muestras tratadas con $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ y con $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3\text{-Fe}$ (se incluye Cp sin tratar como referencia, no se incluyen los espectros de los carbones activados sin tratar ya que poseen picos similares a Cp en la región N (1s)). A pesar

de que diversos estudios realizan análisis sobre elementos como carbono y oxígeno por XPS [42], en la presente investigación no se estudian estos elementos ya que por otras técnicas se tiene la confirmación de la presencia de grupos funcionales que involucran al carbono y oxígeno; adicionalmente, es preciso mencionar que la técnica XPS no resulta del todo confiable para el análisis de estos elementos en específico, ya que la misma puede ser limitada por el carbono adventicio. En general todos los espectros de XPS presentaron un pico con energía de ligadura 400 eV (asociado principalmente a nitrógeno pirrólico, piridínico o mezcla de ambos [42], adicional a ello las muestras tratadas con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ poseen otro pico definido con energía de ligadura 406 eV (asociado al nitrógeno de los grupos $-\text{NO}_2$ [39, 40]) el cual es casi inexistente en las muestras reducidas o tratadas posteriormente con polvo de hierro-ácido acético.

Los resultados comprueban claramente que la mayor cantidad de los grupos $-\text{NO}_2$ no se encuentran presentes en los materiales carbonosos reducidos o tratados con disolución ácida de hierro debido a su reducción a grupos aminas primarias; sin embargo, los picos de los grupos $-\text{NH}_2$ (energía de ligadura de 400 eV [39, 40]) no pueden ser detectados por su solapamiento con la señal del grupos pirrólico-piridínico existente en la materia prima (Cp).

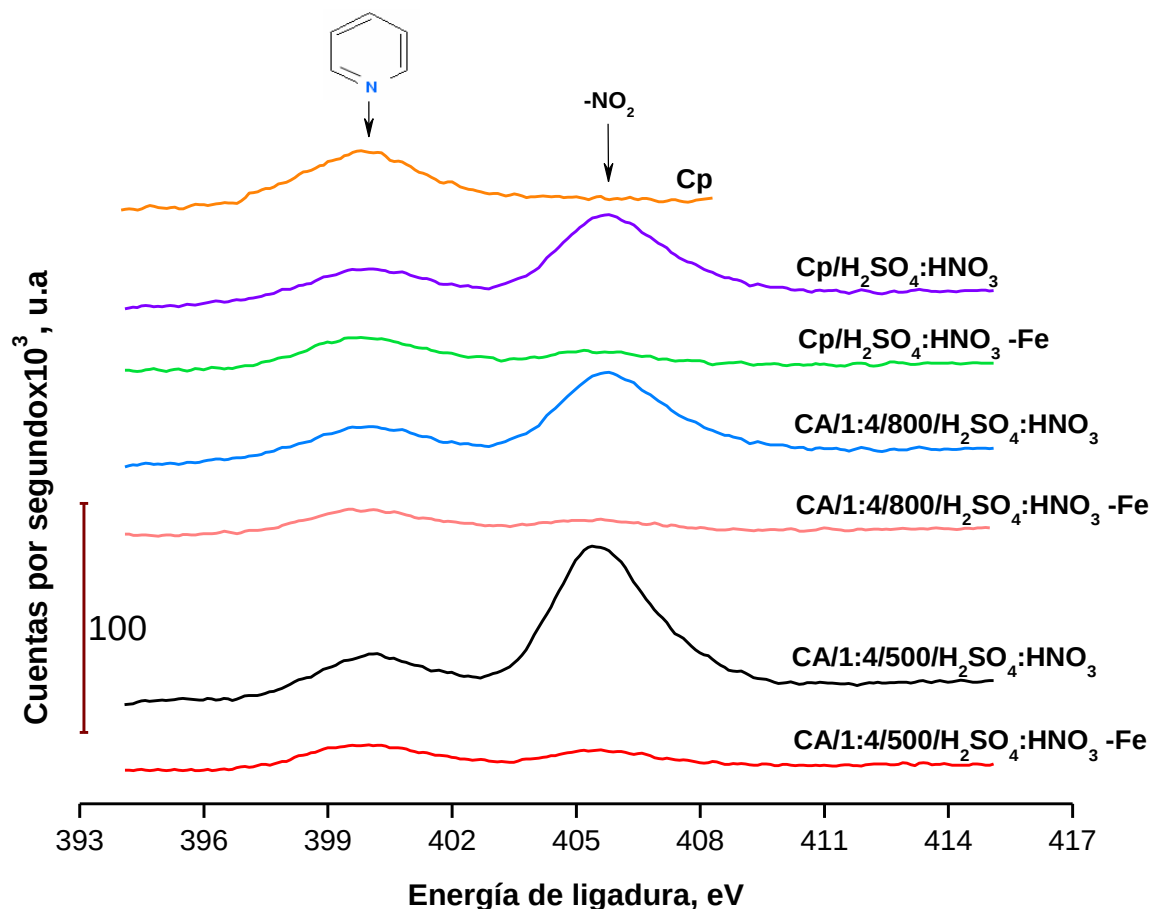


Figura 8. Espectros XPS en la región N 1s de los sólidos carbonosos tratados con $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ 3:1 y posteriormente reducidos con mezcla reactiva polvo de hierro-ácido acético

Un análisis exhaustivo de la zona Fe (2p) (ver anexo, Figura G-4) muestra que los materiales reducidos aún contienen Fe_2O_3 (así óxido de vanadio del coque) lo cual imposibilita la detección del grupo amina y su cuantificación superficial, a través de la determinación del aumento de grupos $-\text{NH}_2$ a expensas de la disminución de $-\text{NO}_2$). La presencia del óxido de hierro, a pesar del lavado exhaustivo de los materiales, puede explicarse considerando que este óxido es insoluble en agua. La literatura sugiere lavar con disoluciones de HCl [30] para evitar este aspecto; sin embargo, con el objetivo de mantener la identidad del grupo amino y no su equivalente protonado en la presente investigación no se lavó con el ácido sugerido. La posible pérdida de los grupos $-\text{NO}_2$ de la superficie de los materiales carbonosos

mediante la formación de especies solubles como nitratos es descartada, ya que bajo condiciones de reducción esto es imposible que suceda. La generación de grupos funcionales -NH_2 a partir de la reducción de grupos -NO_2 , bajo condiciones similares a las del presente estudio, ha sido corroborada ya que las superficies con -NH_2 son activas para la captura de CO_2 , a diferencia de las que contienen -NO_2 [30]. En la Figura F-2 de los anexos pueden observarse todos los posibles grupos funcionales nitrogenados en la superficie de carbones activados que han sido reportados en diversas investigaciones [58, 59].

Los análisis de espectroscopía fotoeléctrica de rayos X se encuentran orientados a estudiar únicamente la superficie de los materiales, por ende se considera una técnica semicuantitativa; otras técnicas estudian la totalidad de la muestra lo puede proporcionar información respecto a la modificación o funcionalización en términos másicos. Hasta el momento se ha estudiado a profundidad la modificación de todas las muestras con HNO_3 y $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ (3:1); sin embargo, la generación de especies azufradas por tratamiento con H_2SO_4 no ha sido demostrada contundentemente. Así, mediante el análisis elemental de azufre se puede obtener información relevante, a pesar de que según los resultados de acidez se demuestra que la modificación con H_2SO_4 es ligera (ver Figura 5). En la Figura 9 se presenta el contenido de azufre para el Cp y los “carbones activados” tratados con H_2SO_4 (se incluyen las muestras sin tratar como referencia). Es evidente que el contenido de azufre en los “carbones activados” sin tratar es menor en contraste con su sólido precursor (Cp) lo cual es atribuido al proceso de activación química empleando NaOH donde se lleva a cabo la remoción de azufre contenido en el Cp [15]. Se puede observar, que las barras de error (desviaciones estándar) de las muestras que se comparan (“carbones activados” sin tratar vs Cp sin tratar y “carbones activados” tratados con H_2SO_4 vs Cp tratado con H_2SO_4) se encuentran distantes entre sí, por lo cual no cabe dudas que el tratamiento aumentó la cantidad de azufre presente, y dicho incremento es más importante para las muestras $\text{CA/1:4/500/H}_2\text{SO}_4$ y $\text{CA/1:4/800/H}_2\text{SO}_4$ en contraste con el aumento sufrido por $\text{Cp/H}_2\text{SO}_4$.

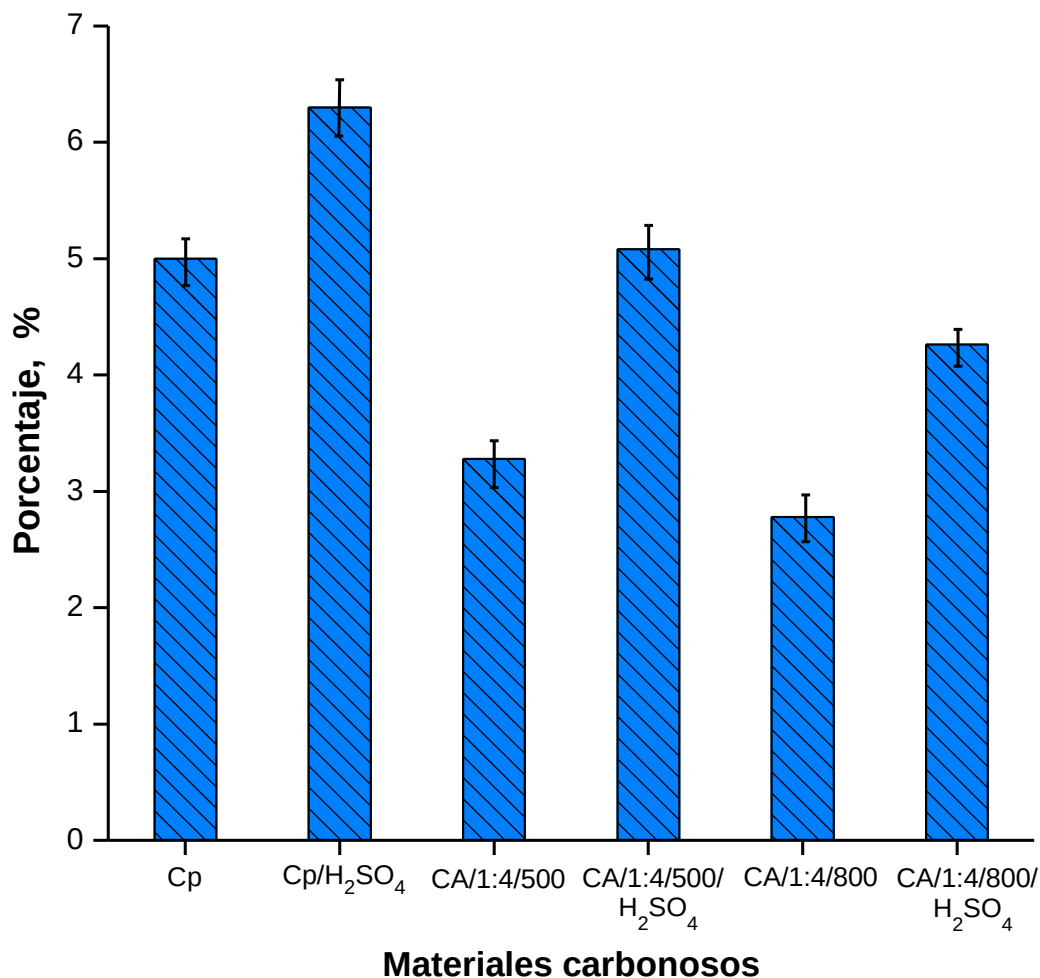


Figura 9. Variación del porcentaje de azufre para coque retardado y “carbones activados” tratados con disolución de H₂SO₄ 25 %

Considerando la determinación del carácter ácido de la superficie de estos materiales, los grupos -SO₃H y -COOH pueden ser los responsables de la acidez de dichos sólidos. De acuerdo a los resultados obtenidos en otras investigaciones [25, 28, 29, 60], los grupos -SO₃H han sido detectados en los sólidos carbonosos tratados con H₂SO₄ concentrado y al 50 %, determinándose que al disminuir dicha concentración se produce una disminución de la presencia de estos grupos. La presencia elevada de azufre en los “carbones activados” tratados con H₂SO₄ puede estar asociado al contenido de anillos aromáticos con grupos -OH (fenoles) presentes en el “carbón activado” precursor sin tratar (CA/1:4/500 y CA/1:4/800). En efecto, los grupos -OH (donde el oxígeno está unido en forma directa al anillo) son

sustituyentes poderosamente activadores por lo que la sustitución electrofílica aromática en los fenoles se efectúa con mucha mayor rapidez que en el benceno [54], lo cual hace, por ejemplo, más favorable la sulfonación. Adicionalmente los “carbones activados” poseen alta área superficial (en contraste con Cp), lo que proporciona mayor cantidad de sitios para que la introducción de grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ tome lugar. Así el proceso de sulfonación en materiales carbonosos es dependiente en gran parte de las propiedades químicas y físicas superficiales de los sólidos.

La “baja” cantidad de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ presentes en la superficie de los materiales puede estar atribuida a la concentración del H_2SO_4 . En efecto, la concentración de H_2SO_4 es un factor determinante en la efectividad de las síntesis de los derivados sulfonados, si se consideran las siguientes reacciones de equilibrio (en especial la 9):



Al incrementar la concentración del agua disminuye la concentración de SO_3 (especie que generalmente se emplea para la sulfonación de compuestos bencenoides) haciendo menos efectiva la reacción específica [51]. De manera complementaria en la Figura F-3 de los anexos pueden evidenciarse todos los posibles grupos funcionales azufrados presentes en los carbones activados y que han sido reportados en diversas investigaciones [58, 59].

Con base a toda la evidencia experimental determinada, es claro que la activación química con disolución de NaOH al 64 % del coque retardado venezolano para la síntesis de los “carbones activados” y la modificación química superficial de ambos sólidos con los agentes ácidos, son procesos dependientes de la temperatura de reacción y de la concentración de los reactivos. En efecto, la aumentar la temperatura de reacción y la cantidad de agente activante en la proporción Cp:NaOH (800 °C y 1:4 respectivamente) la FSA disminuye (hecho atribuido a la descomposición térmica de los grupos funcionales) mientras que el desarrollo de la

porosidad se ve favorecido por la variedad de reacciones que se llevan a cabo a estas condiciones de reacción “drásticas”. Por su parte, al disminuir la concentración de los ácidos, comparado con reportes existentes, disminuye la cantidad de grupos funcionales que puedan ser generados en la superficie de los materiales carbonosos. Aún a concentraciones del 25 % se llevan a cabo todas las reacciones que promueven los grupos funcionales de interés en este estudio: $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{NH}_2$. Los tratamientos con HNO_3 y $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ al 25 % generan (de la gama de grupos funcionales) principalmente $-\text{COOH}$ siendo la cantidad de dichos grupos mayoritaria en los “carbones activados”, en contraste con Cp, debido a diversos factores: (i) Funcionalización de $-\text{COOH}$ previa de los “carbones activados” sin tratar; y (ii) Oxidación de carbones primarios y cadenas alquílicas mayores que el metilo. Adicionalmente, la mezcla de ácidos mencionada genera especies NO_2^+ que promueven grupos $-\text{NO}_2$ los cuales pueden ser reducidos a aminas primarias mediante el empleo de reductor de hierro y disolución de ácido acético. Finalmente, el tratamiento con H_2SO_4 25 % es menos eficiente en la modificación química superficial al promover la generación de menor cantidad de grupos funcionales ácidos superficiales pero incrementando en aproximadamente 2 % el contenido másico de azufre en los materiales después de tratar.

5.2.2. Modificación de la química superficial con cadenas alifáticas de “carbones activados” y coque retardado venezolano

La modificación química del Cp y de los “carbones activados” obtenidos usando un surfactante catiónico HDTMA constituye otro de los aspectos novedosos de la presente investigación, es decir este tipo de tratamientos sobre materiales carbonosos derivados del coque retardado venezolano tampoco ha sido reportado en ningún trabajo precedente. Antes de efectuar esta modificación, la concentración del surfactante a la cual los materiales carbonosos se dispersan de forma estable y homogénea debe ser determinada para así maximizar la cantidad de surfactante adsorbido sobre los sólidos, evitando la saturación por exceso de este agente modificador. La selección de la concentración de HDTMA se llevó a cabo empleando

la turbidimetría a 25 °C y proporciones material carbonoso:disolución de surfactante 0,4g:30mL. Esta temperatura fue seleccionada tomando en cuenta los resultados de otra investigación similar [31], a la cual se obtuvo la mayor adsorción del surfactante sobre el sólido carbonoso mientras que las proporciones fueron definidas luego de realizar un estudio en el cual se varió el volumen de HDTMA a 10, 20 y 30 mL manteniendo fija la cantidad de sólido, siendo 0,4g:30mL la proporción en la cual se dispersó uniformemente el material carbonoso en el volumen de disolución de surfactante a los 15 minutos de análisis de la medida. Para llevar a cabo este análisis es importante que los materiales carbonosos se encuentren completamente limpios ya que impurezas ácidas o básicas podrían afectar la medida.

Luego de determinar las concentraciones de HDTMA para la dispersión homogénea de cada material carbonoso (es decir obtener %T = 0 en todo el rango de tiempo evaluado), se llevó a cabo la modificación de Cp y los “carbones activados”. Por su parte, el tiempo de reacción fue establecido en 8 horas, siendo este el tiempo intermedio en las investigaciones (12 y 3 horas) [31, 32]. Culminado el tiempo de modificación no se lavaron los productos carbonosos obtenidos para evitar la pérdida de cierta cantidad del surfactante adsorbido físicamente en la superficie de los materiales.

De acuerdo a los resultados de este análisis las concentraciones del surfactante que dispersaron uniformemente a los materiales carbonosos (de área superficial relativamente menor) fueron; 0,5CMC; 0,6CMC y 0,7CMC para Cp, CA/1:1/500 y CA/1:4/500 respectivamente; mientras que para aquellos de área superficial relativamente mayor (CA/1:1/800 y CA/1:4/800) fue de 0,9CMC. Estos resultados sugieren obviamente que al incrementar el área superficial de los sólidos se requiere más cantidad de monómeros de surfactante para cubrir dicha superficie. Los valores de concentraciones de dispersión uniforme mencionadas son inferiores a la CMC del surfactante por lo cual se descarta la formación de micelas en la disolución de HDTMA que pudieran afectar el proceso de modificación (En la Figura H-1 de los anexos se muestra la variación de la transmitancia en función del tiempo de cada

uno de los materiales carbonosos mezclados en las disoluciones de HDTMA a diferentes concentraciones).

Para verificar la modificación superficial de los materiales con HDTMA se puede usar inequívocamente la técnica de espectroscopia infrarroja. La Figura 10 muestra los espectros infrarrojos de los materiales carbonosos tratados con HDTMA (se incluye Cp y HDTMA como referencia). En general la mayoría de las bandas de los “carbones activados” y de Cp tratados con este agente modificador se presentaron a las mismas longitudes de onda que el HDTMA.

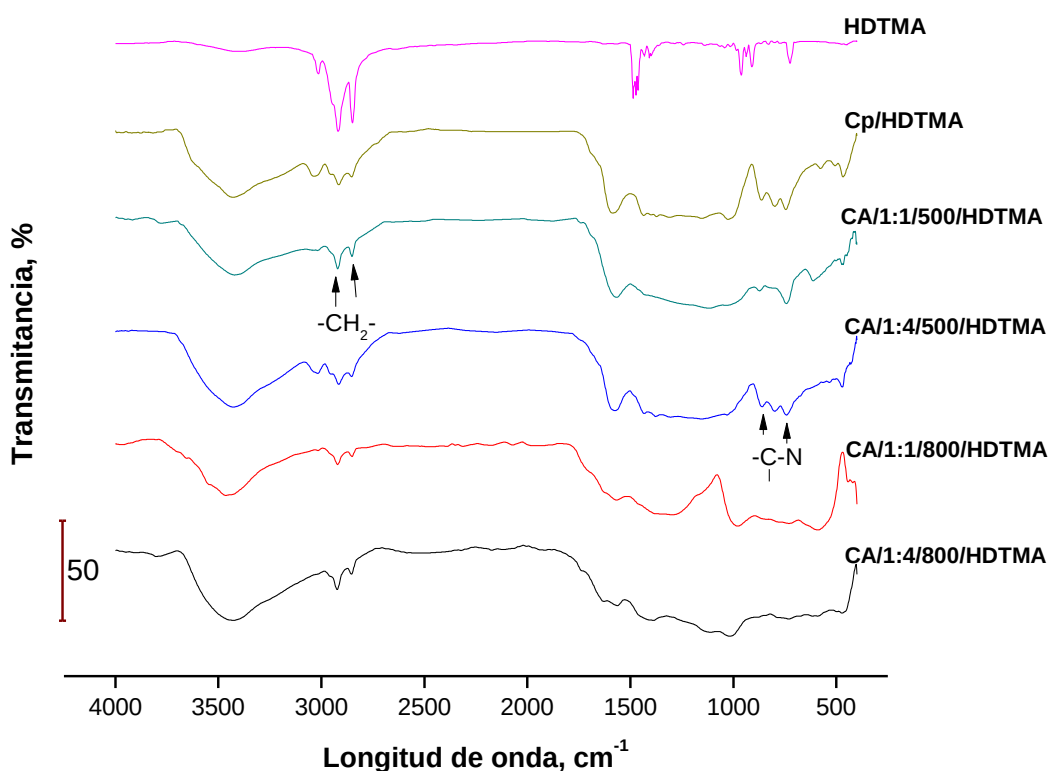


Figura 10. Espectros infrarrojos de los “carbones activados” y del Cp tratados con disoluciones de surfactante HDTMA

Los resultados sugieren que el surfactante se encuentra presente en todos los materiales carbonosos, debido a las bandas entre 2800 y 3100 cm^{-1} (asociadas a las cadenas alquílicas) y entre 700 y 900 cm^{-1} (asociadas a los enlaces C-N) [30, 42, 41]. Durante el proceso de modificación, la adsorción de las moléculas del surfactante

sobre la superficie de algunos de los sólidos tiene lugar entre la cadena hidrofóbica de dicho surfactante y el material carbonoso (tal y como ha sido reportado para carbones activados [32]). En efecto, la superficie de los materiales carbonosos puede ser “redefinida” a ser catiónica debido a la adsorción del surfactante en el sólido. Al estar un sólido previamente funcionalizado y ser tratado con un surfactante, puede existir interacción entre el grupo funcional presente en dicho sólido y el grupo terminal del surfactante, así por ejemplo un grupo carboxilato presente en el material puede formar un par iónico con el nitrógeno del HDTMA en disolución quedando expuesta la cadena alquílica o hidrófoba, lo que puede causar repulsión hacia la fase acuosa. Evidentemente estas modificaciones pueden variar el carácter hidrofílico-hidrofóbico de Cp y de los “carbones activados”, lo cual puede ser relevante para confirmar visualmente la presencia del surfactante en los sólidos tratados con HDTMA.

5.2.3. Variación del carácter hidrofílico-hidrofóbico

La variación en el carácter hidrofílico-hidrofóbico de Cp y de los “carbones activados” funcionalizados o derivatizados fue evaluada mediante turbidimetría y partición en dos fases agua-tolueno (esta última fue llevada a cabo al igual que para los “carbones activados” sin tratar discutidos en la sección 5.1.3 para establecer comparaciones). La Figura 11 muestra imágenes de la variación de la partición de los coques funcionalizados entre el agua desionizada y el tolueno de acuerdo a sus valores de FSA, adicionalmente exhibe la posible correlación de este comportamiento y por ende la FSA con el grado de dispersión en agua. No se muestran los “carbones activados” funcionalizados o derivatizados ya que motivado a la elevada funcionalización superficial presente no es posible la determinación del grado de dispersión de los mismos (la transmitancia en el tiempo de estos es constante e igual a cero, por lo que su grado de dispersión tiende a infinito), con fines comparativos se incluye la muestra Cp/HDTMA a pesar de que esta no posee FSA pero se sabe que ha sido modificado superficialmente.

En general se aprecia la afinidad total del Cp por el tolueno (como se expuso en la sección 5.2.1.) mientras que los Cp funcionalizados con H_2SO_4 y $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ exhiben afinidad por ambos líquidos. Esta partición en agua desionizada se debe principalmente a los cambios de funcionalización superficial (no se asocia la partición a cambios de área superficial en vista de que la variación de las propiedades texturales para estos son despreciables, tal como se comentó anteriormente). Nótese que la muestra con mayor FSA entre los coques (Cp/ HNO_3) se ubica en su totalidad en el agua, teniendo un comportamiento similar a la muestra que tiene el HDTMA absorbido.

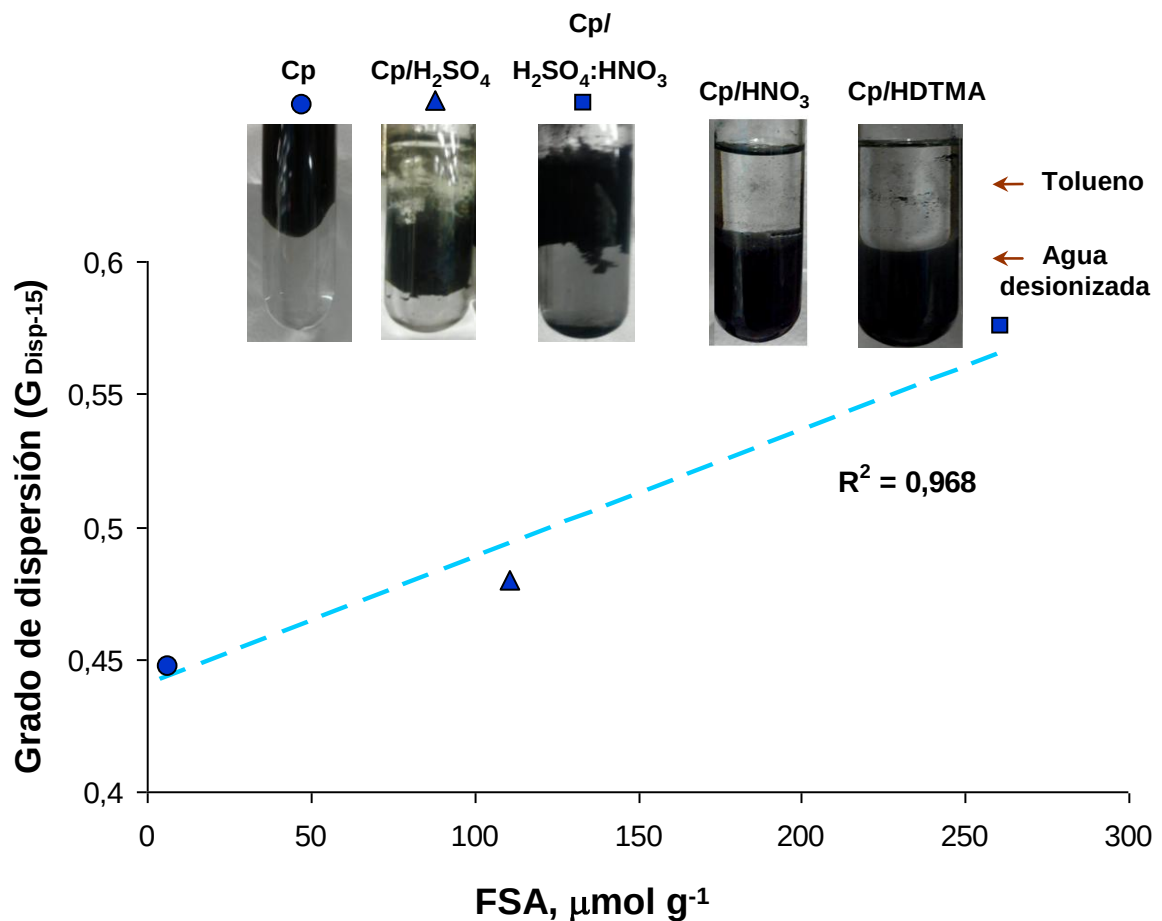


Figura 11. Variación del grado de dispersión ($G_{\text{Disp-15}}$) en función de la FSA y variación de la partición agua-tolueno con la FSA de los materiales carbonosos funcionalizados

Adicionalmente, se evidencia el aumento del grado de dispersión en agua a medida que se incrementa la FSA, lo cual indica la existencia de una correlación entre estos factores, para el caso se tiene una correlación lineal con un buen ajuste ($R^2=0,968$). De igual forma los “carbones activados” modificados o derivatizados muestran buenas dispersiones en agua, lo que claramente indica el cambio en el carácter hidrofílico-hidrofóbico de todos los materiales químicamente modificados, en comparación con los sólidos sin tratar (el Anexo I presenta las imágenes de celdas de medición de Cp y los “carbones activados” funcionalizados y derivatizados suspendidos en agua donde se aprecia en general que los materiales carbonosos tratados con los agentes modificadores presentaron dispersión uniforme en agua incluyendo todos los sólidos tratados con HDTMA).

En todos los casos, luego de que los materiales entran en contacto con el agua desionizada y se adiciona tolueno los sólidos permanecieron en la fase acuosa denotando alta afinidad por la misma. En las Figura 12-15 puede evidenciarse el comportamiento altamente hidrofílico de “carbones activados” modificados (se incluye el correspondiente sólido sin tratar de cada material como referencia). Luego del tratamiento con los agentes modificadores (HDTMA y HNO_3) los sólidos permanecen en la fase acuosa (comportamiento contrario al exhibido por sus precursores sin tratar), esto sugiere que los tratamientos modificaron drásticamente el carácter hidrofílico-hidrofóbico de los materiales carbonosos, proporcionándole mayor afinidad por el agua atribuido en el primer caso (HDTMA) a la interacción entre el extremo hidrofílico del surfactante adsorbido en la superficie de los materiales y el agua, mientras que en el segundo a la interacción entre los grupos funcionales ácidos y el agua.

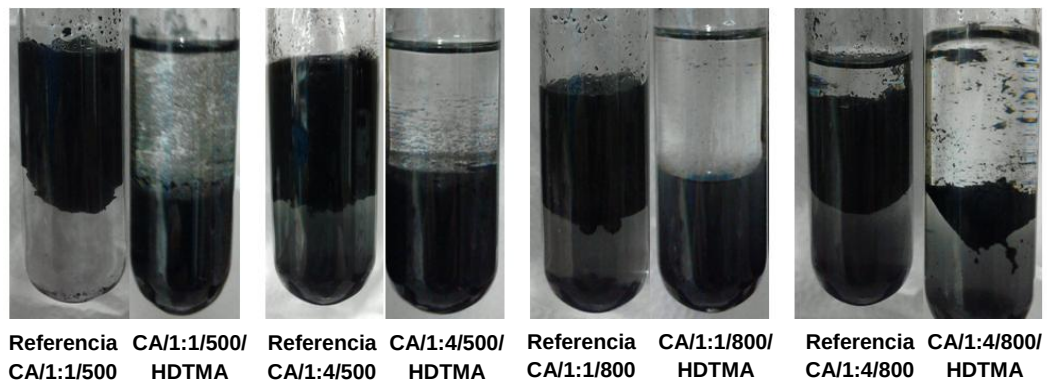


Figura 12. Partición entre agua desionizada y tolueno de los “carbones activados” tratados con HDTMA

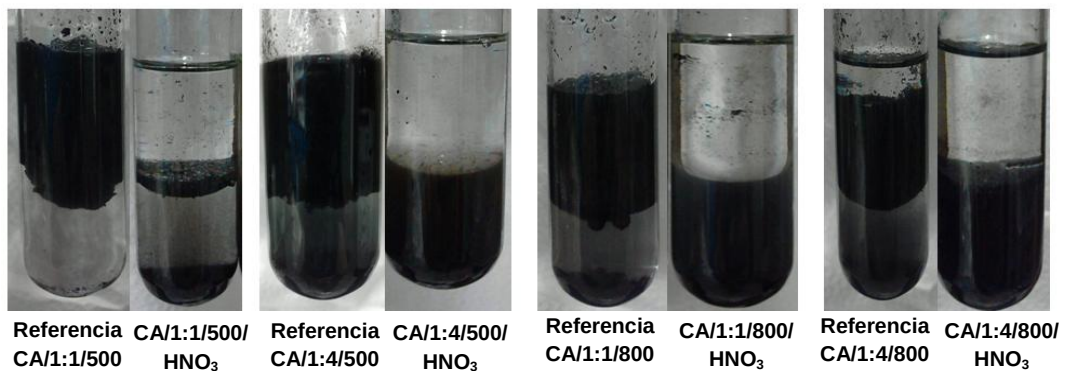


Figura 13. Partición entre agua desionizada y tolueno de los “carbones activados” tratados con HNO₃

Es de hacer notar que cuando el surfactante se adsorbe sobre materiales que tienen cierta funcionalización previa (por ejemplo, CA/1:4/800) el material tiende a ubicarse en la interfaz, dejando de ser tan hidrofílico y tal vez esto implique una manera distinta de adsorberse el HDTMA; en otras palabras, el HDTMA podría adsorberse directamente por su extremo “cargado” o catiónico, interactuando con los grupos funcionales y dejando expuesta su cola hidrofóbica; por esto el comportamiento mostrado. Un comportamiento similar se observa para los coques funcionalizados y posteriormente tratados con HDTMA (imágenes no mostradas), cuando el HDTMA se adsorbe sobre los coques funcionalizados su afinidad total por el agua (exhibida

por la muestra Cp/HDTMA, Figura 11) varía y tiende a tener una afinidad “compartida”.

Cuando la funcionalización es relativamente “baja” el comportamiento puede ser diferente. En efecto, al tratar a los materiales con H_2SO_4 (Figura 14) y promoverse poca cantidad de grupos funcionales en la superficie de los materiales la afinidad por la interfaz parece ser mayor lo que puede atribuirse a la baja distribución de grupos funcionales en la superficie de los sólidos donde la interacción de espacios hidrofóbicos sin funcionalizar del material con el agua causa cierta repulsión entre ambos.

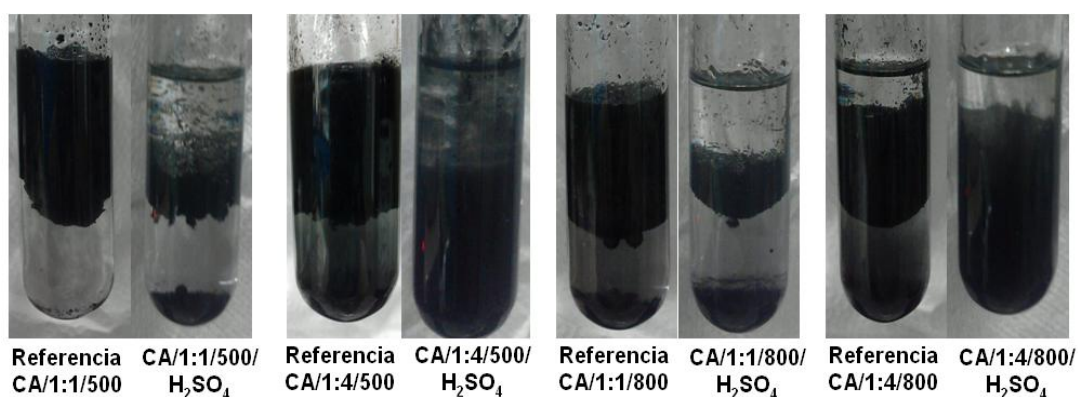


Figura 14. Partición entre agua desionizada y tolueno de los “carbones activados” tratados con H_2SO_4

La partición entre agua desionizada y tolueno de los “carbones activados” tratados con $H_2SO_4:HNO_3$ (mezcla) y posterior reducción con hierro (Figura 16) indican la variación de la hidrofobicidad, respecto al material de referencia (en general los sólidos exhiben mayor afinidad por la interfaz que por la fase acuosa). Similar al caso de los materiales tratados con H_2SO_4 , la distribución de grupos funcionales en la superficie de los sólidos es determinante de este comportamiento y en menor medida a la poca área superficial promovida por los dos tratamientos consecutivos a los cuales fueron sometidos dichos materiales, donde parece resaltar que el proceso de reducción confiere mayor afinidad por la fase acuosa. No hay que olvidar que esta “preferencia” de las muestras reducidas podría estar siendo “sobre-

magnificada” por la presencia de cantidades superficiales del óxido de hierro (según fue confirmado por XPS).

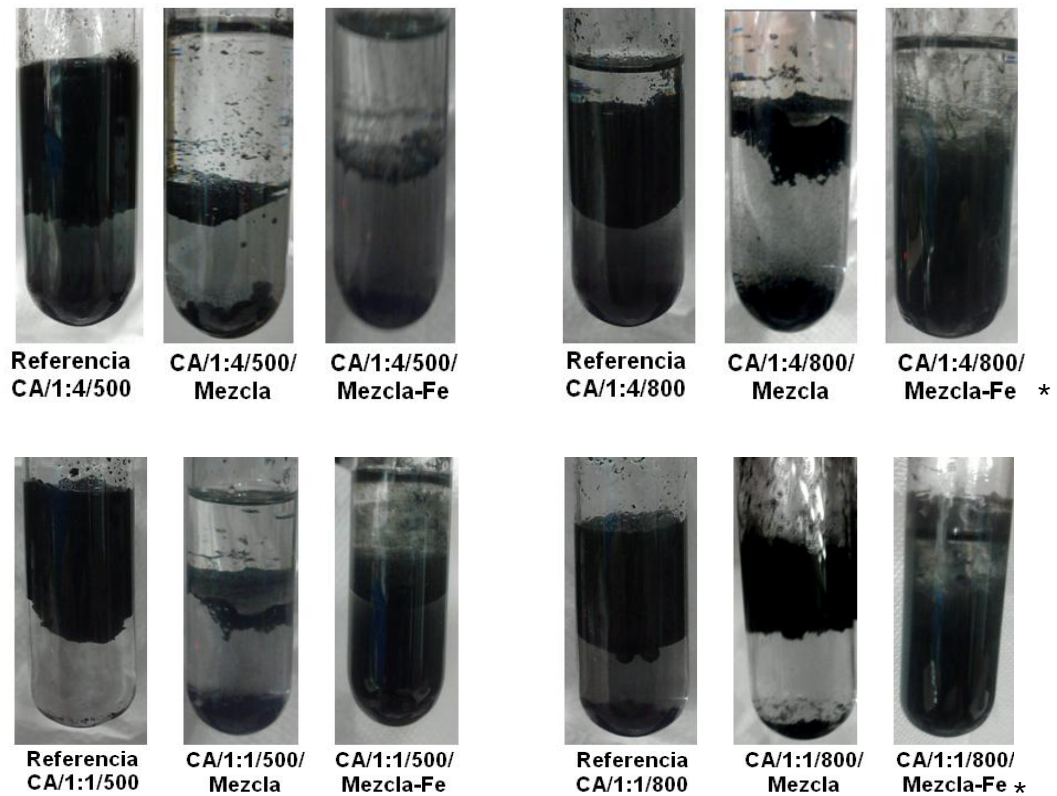


Figura 15. Partición entre agua desionizada y tolueno de los “carbones activados” tratados con $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ y posterior reducción con hierro (* “mezcla” se refiere al $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ (3:1))

CONCLUSIONES

- La activación química del coque retardado venezolano con disolución de NaOH 64 % de producción nacional genera “carbones activados” esencialmente de estructura microporosa estrecha y leve desarrollo de mesoporosidad, así como también promueve una ligera funcionalización superficial. A la temperatura de activación de 500 °C los grupos metilos y metilenos del coque son los únicos “centros de reacción” que intervienen en el desarrollo de la porosidad, mientras que a 800 °C se llevan a cabo una gama de reacciones que magnifican los cambios texturales implicando en su mayoría la gasificación del material carbonoso como mecanismo de generación de poros.
- El “carbón activado” obtenido por la activación química posee mayoritariamente grupos funcionales superficiales ácidos. La cantidad de grupos funcionales disminuye al incrementar la temperatura de activación de 500 a 800 °C, y aumenta al incrementar la cantidad de NaOH en la proporción Cp:NaOH de 1:1 a 1:4 (se promueve, en cualquier caso, la generación de grupos -COOH). Los cambios químicos superficiales, aunados a la microporidad estrecha, promueven mayor afinidad por agua o hidrofilicidad en los “carbones activados”, en contraste con su sólido precursor.
- La funcionalización o derivatización química con HNO₃, H₂SO₄ y H₂SO₄:HNO₃ (3:1) al 25 % promueve, sin importar el sólido de partida, la generación-modificación de diferentes grupos oxigenados (por ejemplo; ácidos carboxílicos) sobre la superficie del coque retardado venezolano y los “carbones activados”; siendo el HNO₃ el agente que más promueve cambios en la acidez superficial de los materiales. En general la modificación de los “carbones activados” es mayor respecto al coque de petróleo, se cree que la pre-funcionalización existente en los “carbones activados” y su área superficial favorecen las reacciones de derivatización y contacto sólido-líquido oxidante. Adicionalmente, cuando se emplea H₂SO₄ son generados grupos azufrados (-HSO₃) en dichos materiales, incrementando en hasta 2 % el contenido másico de azufre en las muestras (respecto a su sólido precursor); dicha modificación es mayor para

los carbones activados, presumiblemente por la presencia de especies Ar-OH (grupos susceptibles para la inserción de las -HSO_3). Finalmente, la reducción de los grupos nitro, generados por el tratamiento con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ (3:1), a aminas se logra con el tratamiento de reducción con el precursor de hierro para coque y “carbones activados”, ya que los análisis de XPS indican la desaparición de la señal del -NO_2 después de la reducción y el incremento del pH del potencial de carga cero a valores básicos (8,9-9,2).

- El tratamiento de materiales carbonosos con surfactante catiónico HDTMA está determinado por la concentración del agente modificador, para materiales con mayor área superficial (“carbones activados”) es necesario mayor concentración de surfactante lo cual debe ser cuidadosamente definido para evitar el uso de excesos del agente modificador, en vista de que la modificación sucede por adsorción del HDTMA. Independientemente del material carbonoso, según los análisis por espectroscopia infrarroja, el HDTMA modifica la superficie de los materiales. Cuando la modificación se hace sobre un sólido hidrofóbico (como el Cp) la superficie del material se redefine catiónica ya que el HDTMA se adsorbe por la punta hidrofóbica, dejando expuesta la especie catiónica de nitrógeno; contrariamente; si la modificación se hace sobre un material funcionalizado se cree que es posible la adsorción del HDTMA por el lado de la especie catiónica (según los cambios de afinidad de los materiales por agua o tolueno).
- Los cambios del carácter hidrofóbico a hidrofílico de los coques de petróleo y “carbones activados” funcionalizados y derivatizados son promovidos por el incremento de la funcionalización superficial ácida y la microporosidad estrecha; en ausencia de microporosidad estrecha la dispersión en agua de los materiales se correlaciona de manera aceptable con la funcionalización superficial ácida. De hecho, cuando los coques de petróleo y “carbones activados” funcionalizados y derivatizados son sumergidos en agua y luego mezclados con tolueno, los materiales se desplazan a la fase acuosa y en algunos casos prefieren localizarse en la interfaz agua-tolueno. La localización

en la interfaz presuntamente se debe a la heterogeneidad química superficial (centros hidrofóbicos e hidrofílicos) de los materiales.

RECOMENDACIONES

- Durante el proceso de lavado de los “carbones activados” y el coque tratado con HNO_3 se evidenció coloración amarilla en las aguas de lavado atribuidas a sustancias orgánicas de alto peso molecular (sustancias húmicas), las cuales pueden tener implicaciones en la modificación química superficial de los materiales. Por tanto se recomienda estudiar la química de estas sustancias y el efecto que ellas generan en el proceso de síntesis de los materiales, caracterización y potenciales aplicaciones.
- Se sugiere estudiar a profundidad el comportamiento del azufre contenido en el coque retardado y los “carbones activados” cuando son tratados con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ (3:1) 25 % y posteriormente reducidos, ya que al igual que el nitrógeno contenido en la matriz el azufre es susceptible a sufrir cambios similares (disminución de la concentración).
- Debido a la naturaleza de cuerpo oscuro de los materiales carbonosos estudiados y en particular la limitada aplicabilidad del análisis de espectroscopía infrarrojo, empleando pastillas de KBr, se sugiere modificar la metodología del estudio empleando otras variantes de la espectroscopía infrarroja que resulten más eficientes para este tipo de materiales.
- Con el objeto de precisar cuantitativamente la conversión superficial de los grupos nitrogenados a aminas para los sólidos tratados con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:HNO}_3$ (3:1) 25 %, se recomienda lavar los sólidos carbonosos con una disolución diluida de HCl para eliminar el Fe_2O_3 superficial de los materiales y así analizar las muestras por espectroscopía fotoeléctrica de rayos X.
- Complementar el estudio de adsorción de surfactantes en materiales carbonosos empleando otros surfactantes (aniónicos o neutros con diferentes estructuras en el extremo hidrofóbico) o exponiendo a los materiales a disoluciones contentivas de iones, para evaluar la manera a través de la cual el surfactante catiónico se adsorbe sobre materiales (¿dejando expuesta la cabeza iónica o la parte hidrofóbica?). Con el objeto de optimizar el proceso

de modificación superficial es necesario llevar a cabo un estudio de isothermas de adsorción del surfactante sobre el material carbonoso en específico.

- El proceso de activación química empleando NaOH genera funcionalidad ácido-base en los carbones activados, lo cual puede tener implicaciones en diversas aplicaciones, por lo tanto se recomienda realizar un estudio exhaustivo para la determinación de los grupos funcionales básicos generados en estos sólidos a base de carbono, e inclusive para los materiales obtenidos después de los tratamientos de funcionalización y derivatización.
- Con base a la diversidad de propiedades generadas en los materiales, se debe iniciar un estudio de visualización de los materiales para aplicaciones específicas donde sean predominante el uso de materiales con porosidad desarrollada, con alta funcionalización superficial o una mezcla de ambas. Para ello es importante precisar el efecto de la funcionalización o derivatización superficial con ácidos o surfactantes en la porosidad de los materiales.

REFERENCIAS

- [1] M. Valera, L. D' Elia, J. De Jesus. Una visión emergente y estratégica de utilización de coque retardado venezolano. *Visión Tecnológica*. 2013; Vol. 15. No. 1-2. p. 7-18.
- [2] B. Delgado, E. Cañizales, S. Martínez, L. D' Elia. Microestructura y morfología de coques de petróleo venezolano. *Visión Tecnológica*. 2013; Vol. 15. No. 1-2. p. 65-84.
- [3] J. De Jesus, A. Silva, C. Urdaneta, M. Valera, L. Aguilera, L. D' Elia. Microactividad de coques retardados obtenidos del mejoramiento de crudos pesados de la Faja Petrolífera del Orinoco "Hugo Chávez". *Visión Tecnológica*. 2013; Vol. 15. No. 1-2. p. 65-84.
- [4] L. D' Elia, H. Guzmán, I. González, J. Cohen, M. Valera, J. De Jesus. Producción de carbón activado a partir de coque retardado venezolano. *Visión Tecnológica*. 2013; Vol 15. No. 1-2. p. 39-54.
- [5] A. Pérez, L. Rojas, R. Gómez y E. Niño-Gómez. Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid. *Energy Fuels*. 2012; Vol. 100. No. 1. p. 128-138.
- [6] L. Langley y D. Fairbrother. Effect of wet chemical treatments on the distribution of surface oxides on carbonaceous materials. *Carbon*. 2007; Vol. 45, No. 1. p. 47-54.
- [7] K. Wepasnick, B. Smith, K. Schrote, H. Wilson, S. Diegelmann, D. Howard. Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon*. 2011; Vol. 49. No. 1. p. 24-36.
- [8] V. Povstugar, S. Mikhailova, A. Shakov. Chemical derivatization techniques in the determination of functional groups by X-ray photoelectron spectroscopy. *Anal Chem*. 2000; Vol. 55 No. 5. p. 405-416.
- [9] M. Golam. Preparation of activated carbon from oil sands coke by chemical and physical activation techniques. [Trabajo Especial de Grado para optar al título de Ingeniero Químico]. Universidad de Alberta. Canada (2012).
- [10] T. Kawano, M. Kubota, S. Onyango, F. Watanabe, H. Matsuda. Preparation of activated carbon from petroleum coke by KOH chemical activation for adsorption heat pump. *Appl Therm Eng*. 2008; Vol. 28. No. 8-9. p. 865-871.
- [11] L. Chunlan, X. Shaoping, G. Yixiong, L. Shuquin, y L. Changhou. Effect of precarbonization of petroleum cokes on chemical activation process with KOH. *Carbon*. 2005; Vol. 43. No. 11. p. 2295-2301.
- [12] M. Romero. Estudio del carbón activado y sus propiedades estructurales. [Trabajo Especial de Grado para optar al título de Ingeniero Químico]. Universidad Santiago de Chile. Santiago de Chile, Chile (2005).
- [13] M. Yuan, Y. Y. Kim, Q. Jia. Feasibility of recycling KOH in chemical activation of oil-sands petroleum coke. *Can J Chem Eng*. 2012; Vol. 90. No. 6. p. 1472-1478.
- [14] H. Marsh, F. Rodríguez. Activated carbon. Elsevier Science & Technology

- books. Ansterdam; 2006.
- [15] S. Lee, C. Choi. Chemical Activation of High sulfur petroleum cokes by alkali metal compounds. *Fuel Process Technol.* 2000; Vol. 64. No. 1-3. p. 141-153.
 - [16] G. Stavropoulos, A. Zabaniothou. Minimizing activated carbons production cost. *Fuel Process Technol.* 2009; Vol. 90. No. 7-8. p. 952-957.
 - [17] L. Aguilera. Evaluación de la reactividad de coque del petróleo venezolano por medio de la técnica de oxidación a temperatura programada. [Trabajo Especial de Grado para optar al título de Licenciado en Química]. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela (2012).
 - [18] L. Novoa. Aprovechamiento de coque de petróleo como aditivo en la producción de coque siderúrgico. [Trabajo Especial de Grado para optar al título de Magister en Ingeniería Química]. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá D.C., Colombia (2011).
 - [19] J. Gary, G. Handwerk, M. Kaiser. *Petroleum refining. Technology and economics.* 5th ed. New York: CRC editors; 2007. p. 97-110.
 - [20] P. Marian. Desarrollo de un modelo cinético para la gasificación de coque con vapor usando una molécula modelo representativa de coque retardado venezolano. [Trabajo Especial de Grado para optar al título de Ingeniero Químico]. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela (2012).
 - [21] L. D' Elia, M. Kubota, I. Gonzalez, J. De Jesus, H. Matsuda. Coque de petróleo producido por la coquización retardada de crudos pesados de la Faja Petrolífera del Orinoco. Una materia Prima Potencial Para la Producción de Carbón Activado. II Congreso Nacional de Química del Petróleo-1er Coloquio Iberoamericano de Hidrocarburos y sus Derivados, 2012, Noviembre 6-9 Barquisimeto, Venezuela.
 - [22] T. Mochizuki, M. Kubota, H. Matsuda, L. D' Elia. Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation. *Fuel Process Tech.* 2016; Vol. 144. p. 164-169.
 - [23] S. Mitani, S. Lee, S. Yoon, Y. Korai, I. Mochida. Activation of raw pitch coke with alkali hydroxide to prepare high performance carbon for electric double layer capacitor. *J Power Sources.* 2004; Vol. 133. No. 2-4. p. 298-301.
 - [24] L. Virla, V. Montes, J. Wu, S. Ketep, J. Hill. Synthesis of porous carbon from petroleum coke using steam, potassium and sodium: combinig treatments to create mesoporosity. *Micropor Mesopor Mat.* 2016; Vol. 234. p. 239-247.
 - [25] E. Espinoza, L. Isernia, L. D' Elia, M. Valera. Esterificación de ácidos grasos empleando carbones activados de alta acidez superficial obtenidos a partir del coque retardado venezolano. XX Congreso Venezolano de Catálisis, 2015, Noviembre 2-4 Caracas, Venezuela.
 - [26] M. Wu, Y. Wang, D. Wang, M.Tan, P. Li, W. Wu, N. Tsubaki. SO₃H-modified petroleum coke derived porous carbon as an efficient solid acid catalyst for esterification of oleic acid. *J Porous Mater.* 2015; Vol. 15. No. 7. p. 263-271.

- [27] D. Zeng S. Liu, W. Gong, G. Wang, J. Oiu, Y. Tian. Acid properties of solid acid from petroleum coke by chemical activation and sulfonation. *Catal Commun.* 2013; Vol. 40. No. 5. p. 5-8.
- [28] Z. Castellano. Estudio del carácter hidrofílico de flexicoque desmetalizado y coque de petróleo modificados superficialmente. [Trabajo Especial de Grado para optar al título de Ingeniero Petroquímico]. Universidad Nacional Experimental Politécnica de la Fuerza Armada Nacional Bolivariana. Valencia, Venezuela (2013).
- [29] E. Molina. Funcionalización superficial empleando oxidantes en fase líquida, de esferas de carbono, flexicoque desmetalizado y coque de petróleo. [Trabajo Especial de Grado para optar al título de Licenciado en Química]. Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela (2012).
- [30] C. Zhang, W. Song, G Sun, L. Xie, J. Wang, K. Li, Ch. Sun, H. Liu, C. Snape, T. Drage. CO₂ capture with activated carbon grafted by nitrogenous functional groups. *Energy Fuels.* 2013; Vol. 27. No. 8. p. 4818-4823.
- [31] H. Khani y O. Moradi. Influence of surface oxidation on the morphological and crystallographic structure of multi-walled carbon nanotubes via different oxidants. *J Nanost Chem.* 2013; Vol. 3. No. 73. p. 2-8.
- [32] H. Choi, S. Park, B. Ryu, J. Cho, K. Kim, K. Baek. Adsorption characteristics of As(V) onto cationic surfactant-modified activated. *Carbon Environ.* 2009; Vol. 14. No. 3. p. 153-157.
- [33] C. Vargas, P. Avellaira y P. Navarro. Modificación de carbón activado granular con surfactante catiónico y su efecto en la adsorción de oro en medio cianuro. [Trabajo Especial de Grado para optar al título de Licenciado en Química]. Universidad de Santiago de Chile. Santiago de Chile, Chile (2002).
- [34] J. García, V. Hernández, C. Pereira, C. Peña. Evaluación ecotoxicológica de coque de petróleo venezolano. *Visión Tecnológica.* 2013; Vol. 15. No. 1-2. p.19-27.
- [35] A. Guarnizo, P. Martínez. Experimentos de química orgánica. Colombia: Ediciones Elizcom; 2009. p. 71, 72.
- [36] H. Boehm. Chemical identification of surface groups. *Advances in Catalysis.* 1996; Vol. 16. p. 179-274.
- [37] R. Osorio. Manual de técnicas de laboratorio químico. Editorial Universidad de Antioquia. Colombia; 2009. p. 140-143.
- [38] F. Rouquerol, J Rouquerol, K Sing, P Llewellyn, G. Maurin. Adsorption by powders and porous solids principles, methodology and applications. 2th ed. Francia: Academics Press; 2014. p. 45-181.
- [39] J. Jiménez, J. Fierro. X-ray photoelectron spectroscopic study of petroleum fuel cokes. *Surf Interface Anal.* 1996; Vol. 24. p. 223-236.
- [40] C. Wagner, W. Riggs, L. Davis, J. Moulder, G. Muilenberg. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin-Elmer. Eden Prairie. 1978. p. 36-43.

- [41] D. Pasto, C. Johnson. Determinación de estructuras orgánicas. 1a ed. España: Editorial Reverte S.A.; 2013. p. 121-174.
- [42] A. Terzyk. The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen in vitro. Part II. TG, FTIR and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the natural pH. *Colloid Surface*. 2001. Vol. 177. p. 23-45.
- [43] E. Thurman, R. Malcolm. Preparative isolation of aquatic humic substances. *Environ Sci Technol*. 1991; Vol. 15 No. 4. p. 463-466.
- [44] M. Thommes, K. Kaneko, A. Neimark, J. Olivier, F. Reinoso, J. Rouquerol, K. Sing. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem*. 2015. p. 8-18.
- [45] M. Thommes, K. Cychosz. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. *Adsorption*. 2014; Vol. 20. p. 233-250.
- [46] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. Surface area and pore texture of catalysts. *Catal Today*. 1998; Vol. 41. p.207-219.
- [47] L. D' Elia, H. Guzmán, M. Valera, J. De Jesus, O. Ocanto. Descomposición termoquímica de coque retardado venezolano promovida por hidróxido de potasio. XX Congreso venezolano de catálisis. Venezuela. 2015.
- [48] F. Amaringo, A. Hormaza. Determinación del punto de carga cero y punto isoelectrico de dos residuos agrícolas y su aplicación en la remoción de colorantes. *Investigación agraria ambiental*. 2013; Vol. 4. No. 2. p. 27-36.
- [49] M. López, F. Stoeckli, C. Moreno, F. Carrasco. On the characterization of acidic and Basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*. 1999; Vol. 39. p. 1215-1221.
- [50] T. Ros, A. Dillen, J. Geus, D. Koningsberger. Surface oxidation of carbon nanofibres. *Chem Eur J*. 2002; Vol. 8. No. 5. p. 1151-1162.
- [51] D. Marcano, L. Cortés. Química orgánica. Editorial Reverté. Venezuela; 1982 .p. 415-420.
- [52] N. Briceño, M. Guzmán, J. Díaz. Grupos superficiales en materiales carbonosos. Caracterización por diferentes técnicas. *Revista colombiana de química*. 2007; Vol. 36. No. 1. p. 121-130.
- [53] P. Rodríguez, L. Giraldo, J. Moreno. Modificación de la química superficial de carbones activados. Efecto de la oxidación con disoluciones de HNO₃ y H₂O₂ sobre la remoción de cadmio (II) en solución acuosa. *Revista colombiana de química*. 2013; Vol. 45. No. 2. p. 132-145.
- [54] F. Carey. Química orgánica. 6ta ed. Editorial: Mc Graw-Hill. México; 2003. p. 484-510.
- [55] B. Morrison. Química orgánica. 5ta ed. Editorial: Addison Wesley. México; 1998. p. 490-517.

- [56] J. Mc Murry. Química orgánica. 4ta ed. Editrial Mc Graw-Hill. México; 1999. p. 593-637.
- [57] M. Montes-Moran, D. Suárez, J. Menéndez, E. Fuente. On the nature of basic sites on carbon surfaces: An overview. Carbon. 2004; Vol. 42. p. 1219-1225.
- [58] M. Enterría, J. Figueiredo. Nanostructured mesoporous carbons: Tuning texture and surface chemistry (Review article). Carbon. 2016; No. 108. p. 79-102.
- [59] W. Kicin, M. Szala, M. Bystrzejewski. Sulfur-doped porous carbons: Synthesis and applications (Review). Carbon. 2013; No. 68. p. 1-32.
- [60] R. Rocha, A. Silva, S. Romero, M. Pereira, J.Figueiredo. The role of O- and S-containing surface groups on carbon nanotubes for the elimination of organic pollutants by catalytic wet air oxidation. Appl Catal B: Environ. 2013; No. 147. p. 314-321.

ANEXOS

Anexo A. Estructura química representativa del coque retardado venezolano

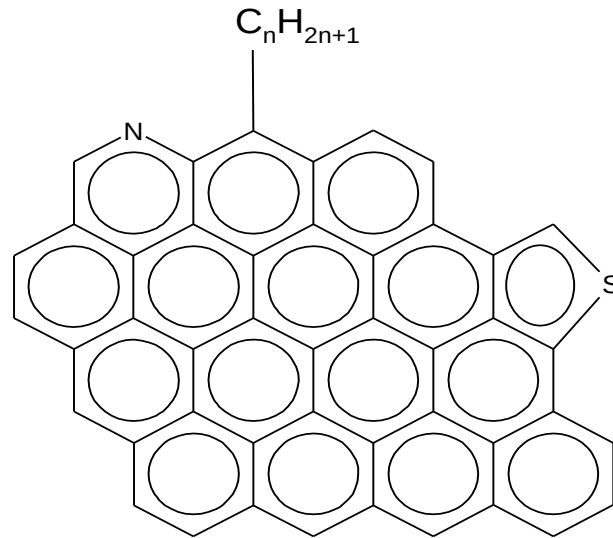


Figura A-1. Estructura de anillos policondensados del coque retardado venezolano.

C_nH_{2n+1} son las cadenas alifáticas [3]

Anexo B. Diagramas y esquemas experimentales empleados para la síntesis y caracterización de materiales carbonosos

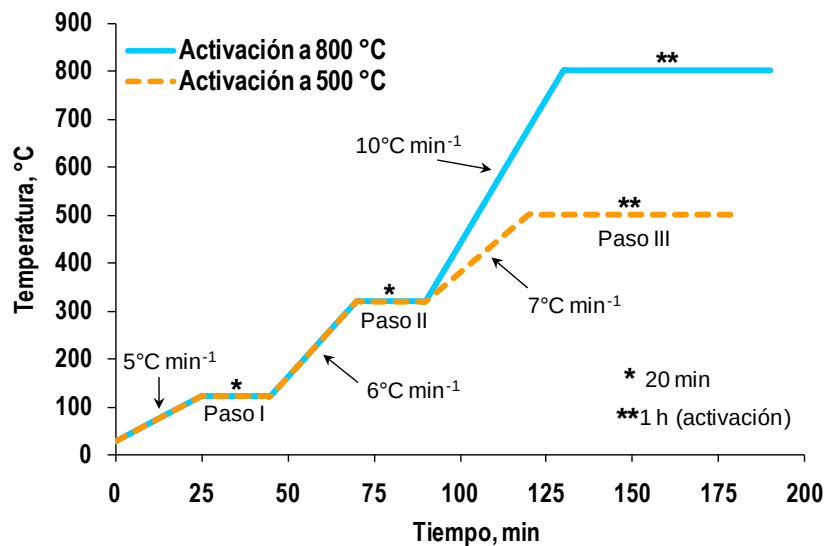


Figura B-1. Programa de temperatura usado para la producción de “carbones activados” en el proceso de activación de coque de petróleo con solución acuosa de NaOH 64 % a 500 y 800 °C

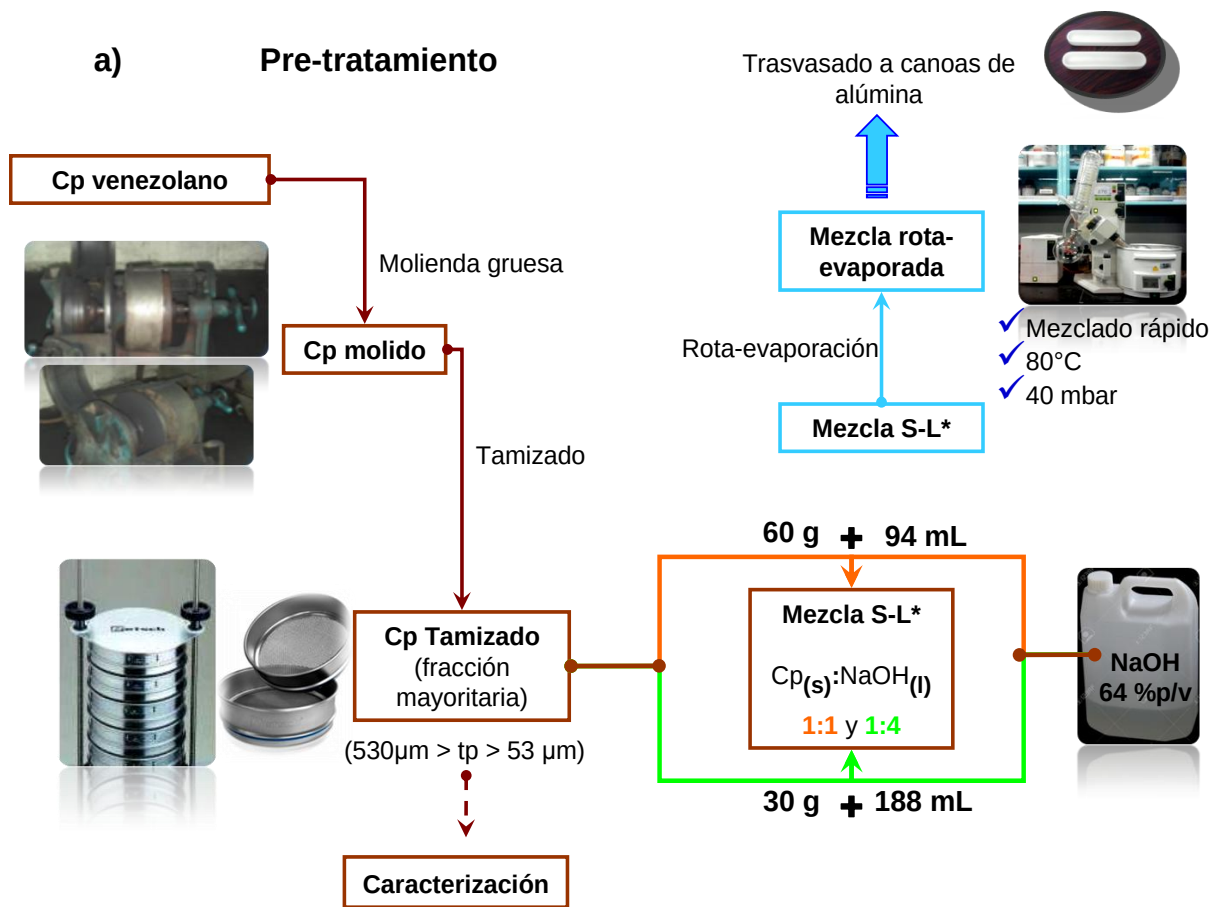


Figura B-2. Diagrama experimental de síntesis de “carbones activados”: a) Pre-tratamiento y rota-evaporación y b) Activación química

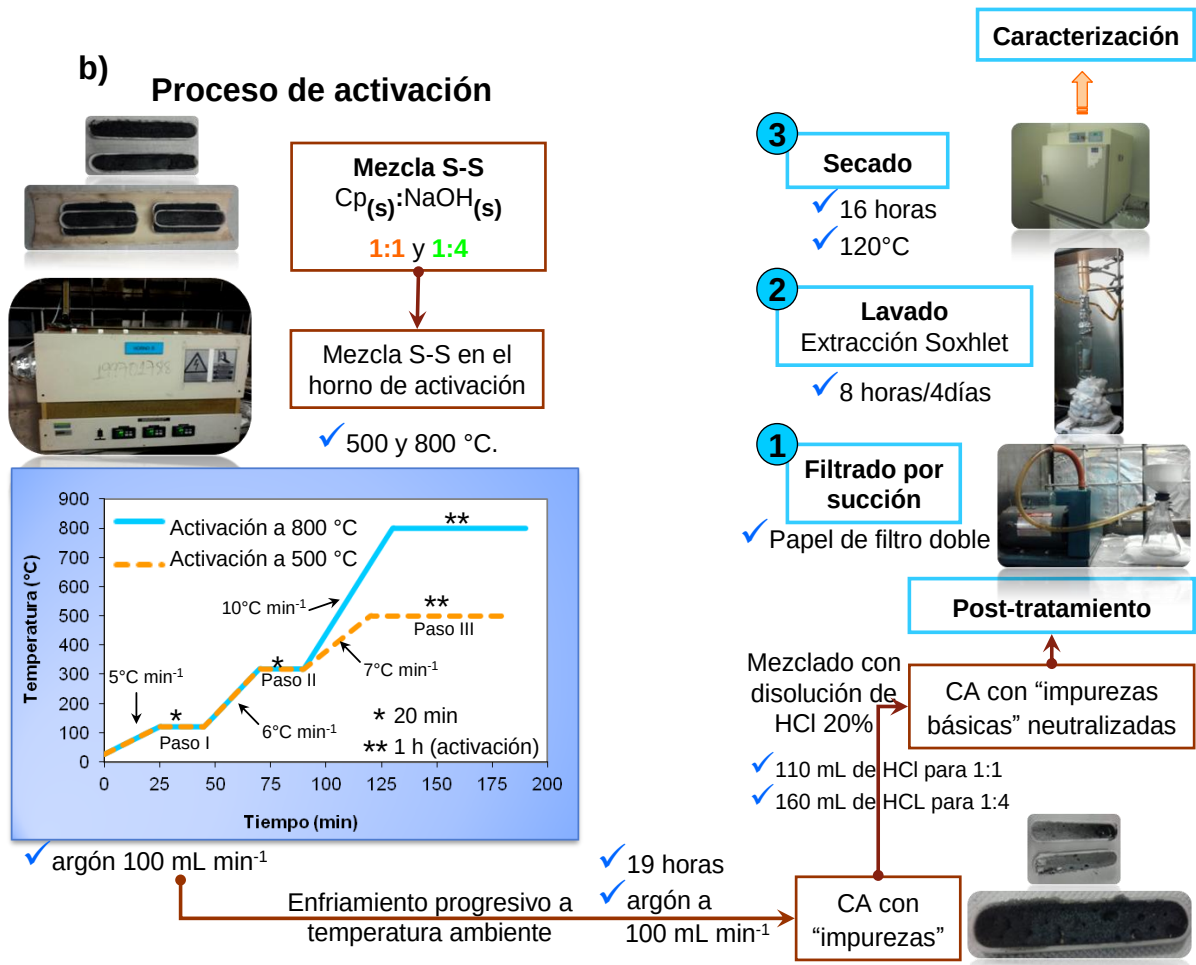


Figura B-2. Diagrama experimental de síntesis de "carbones activados": a) Pre-tratamiento y rota-evaporación y b) Activación química (Continuación)

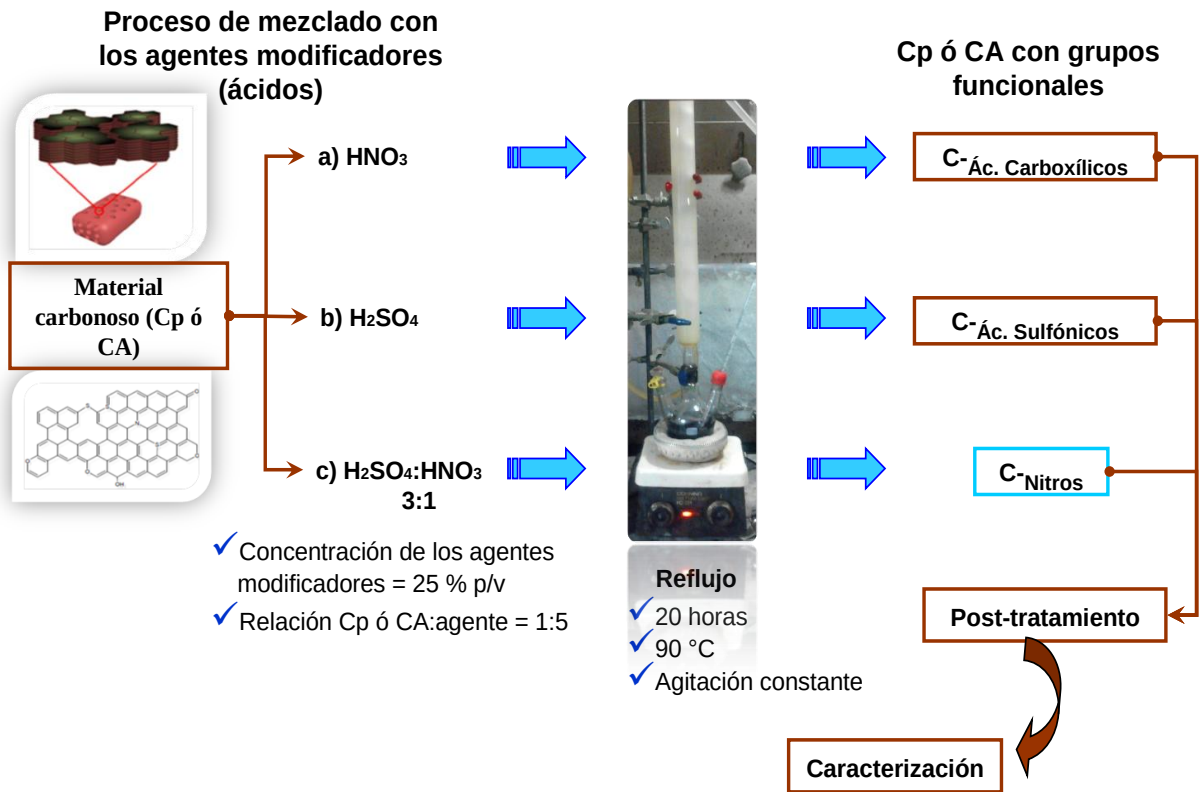


Figura B-3. Esquema experimental empleado para la modificación química superficial de sólidos carbonosos empleando soluciones de ácidos (H_2SO_4 , HNO_3 y $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3$ 3:1) al 25 %

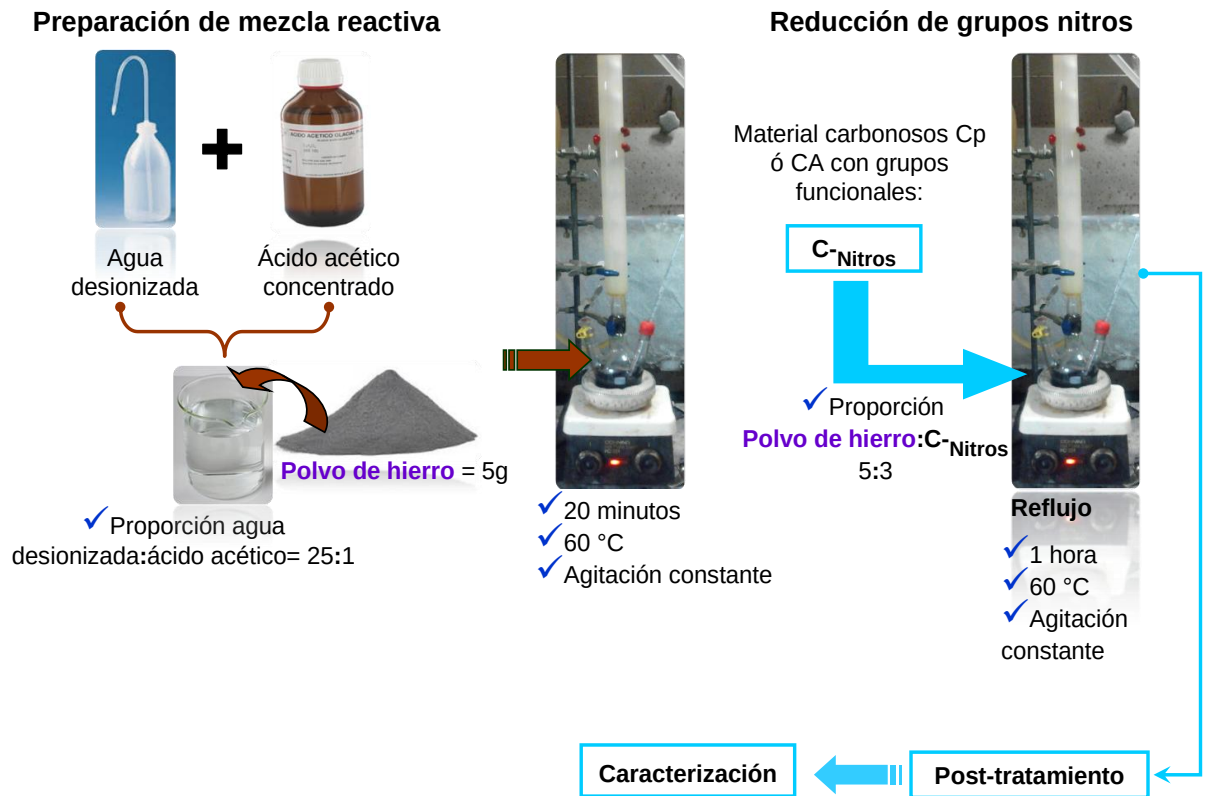


Figura B-4. Esquema metodológico empleado para la reducción de grupos nitro a aminas primarias en la superficie de sólidos carbonosos

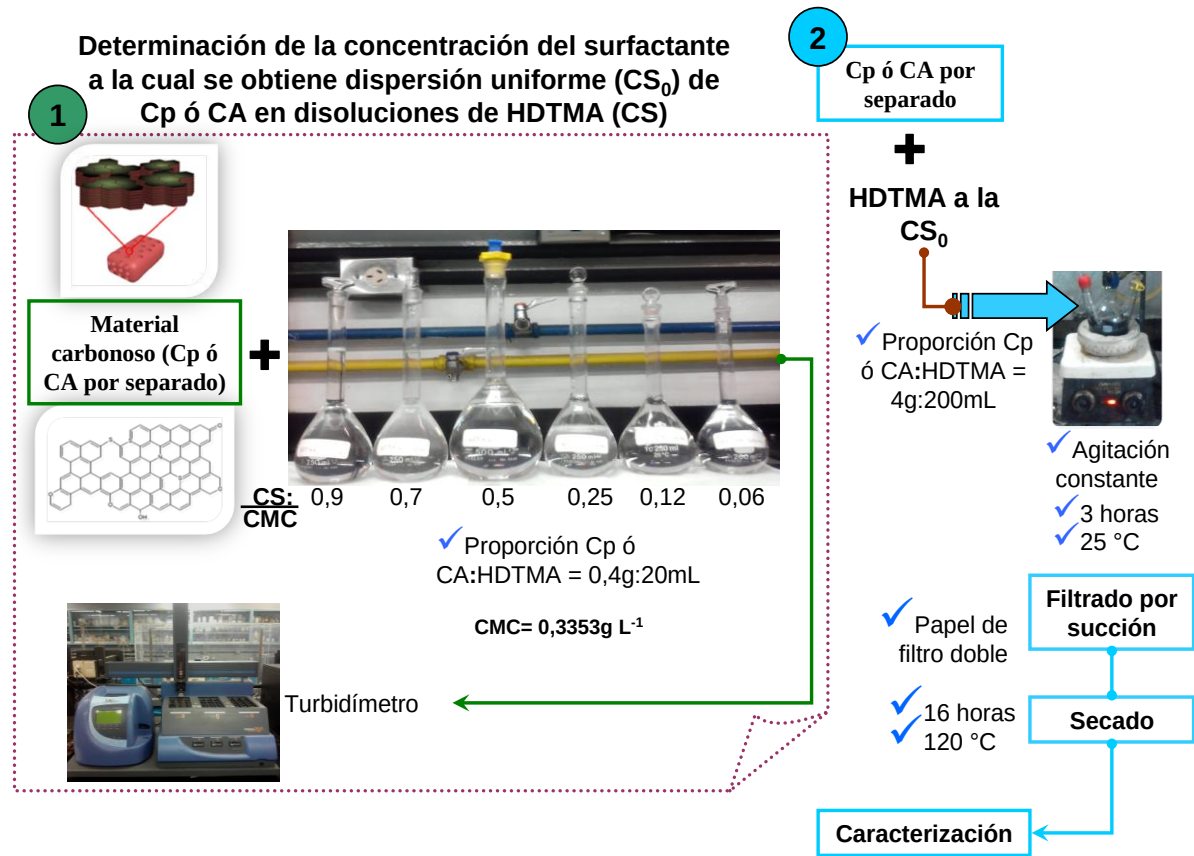


Figura B-5. Procedimiento experimental usado para la modificación superficial de los materiales carbonosos con el surfactante HDTMA. $CS_0 = CS/CMC$

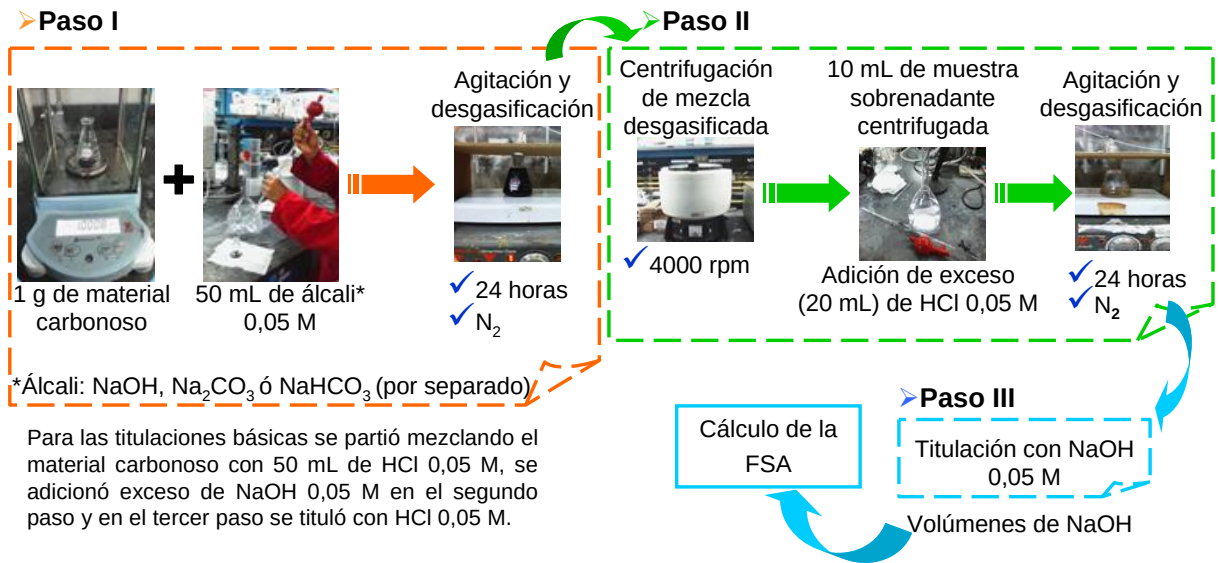


Figura B-6. Diagrama esquemático de los pasos involucrados en las titulaciones *Boehm* para la determinación de la funcionalización superficial ácida (FSA) de los sólidos carbonosos

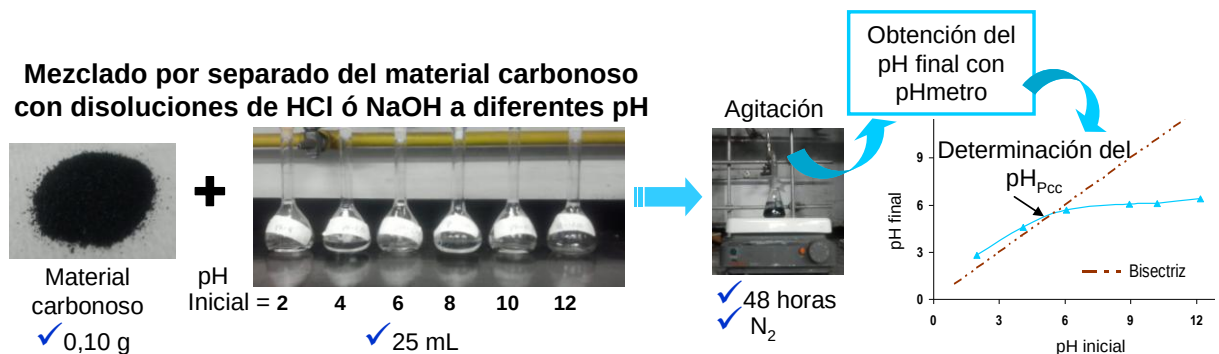


Figura B-7. Procedimiento experimental usado para la determinación del pH al potencial de carga cero (pH_{PCC}) de los materiales carbonosos

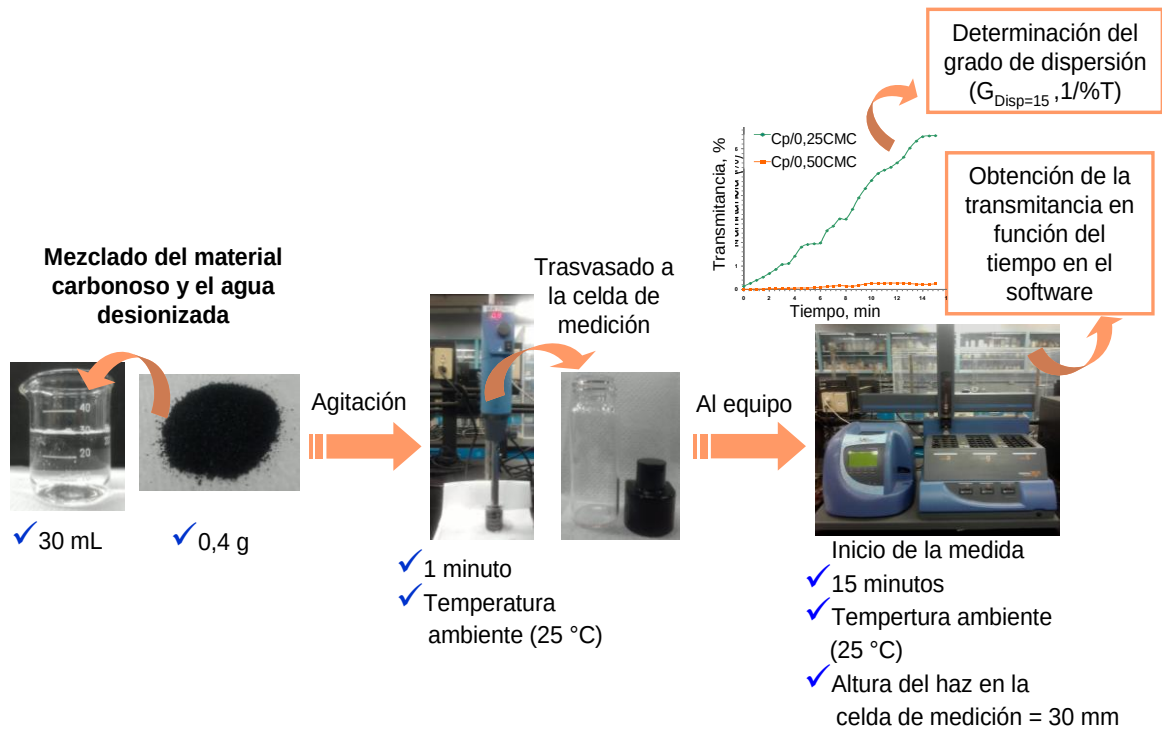


Figura B-8. Esquema experimental seguido para evaluar la variación, mediante turbidimetría, del grado de dispersión de los sólidos carbonosos en agua desionizada

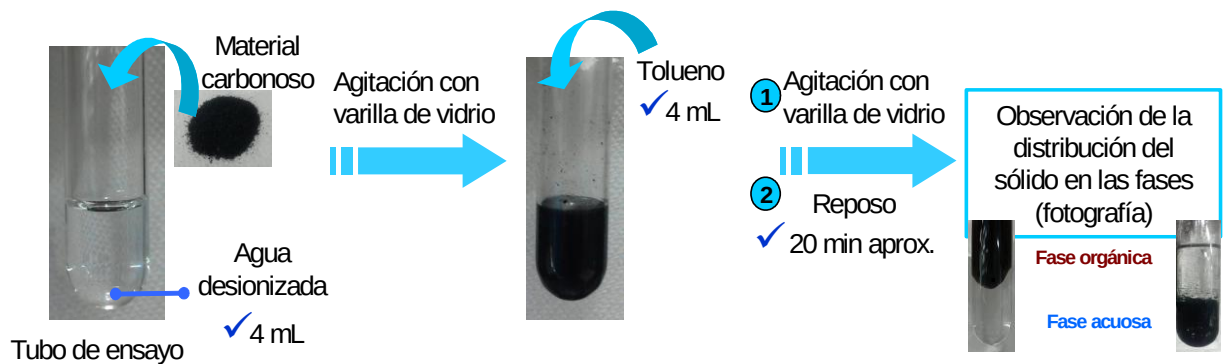


Figura B-9. Esquema metodológico empleado para la evaluación de la partición entre agua y tolueno de los materiales carbonosos

Mezclado del material carbonoso con los aceleradores de combustión

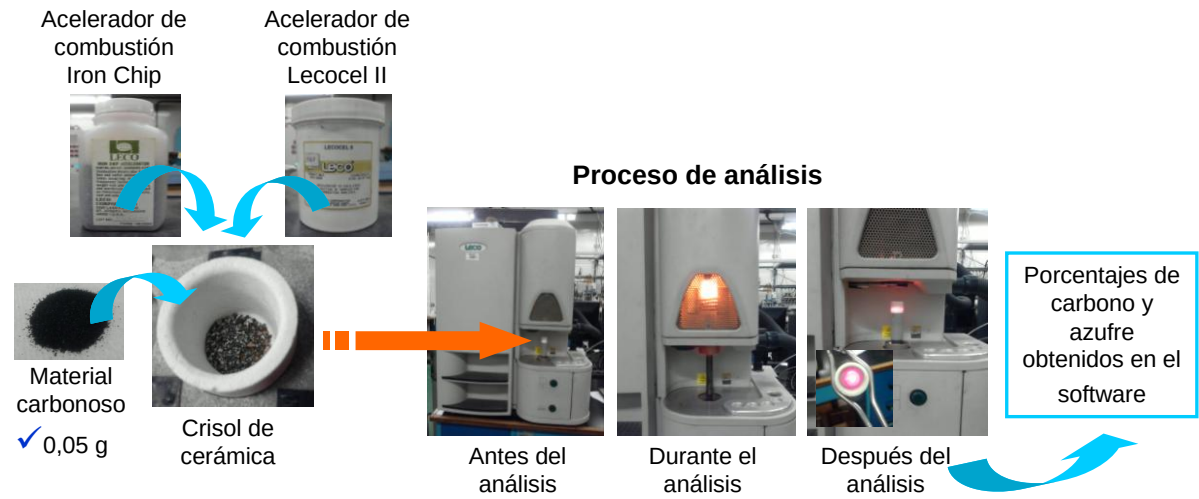


Figura B-10. Diagrama esquemático seguido para la determinación, mediante análisis orgánico, del contenido de carbono y azufre en los materiales carbonosos

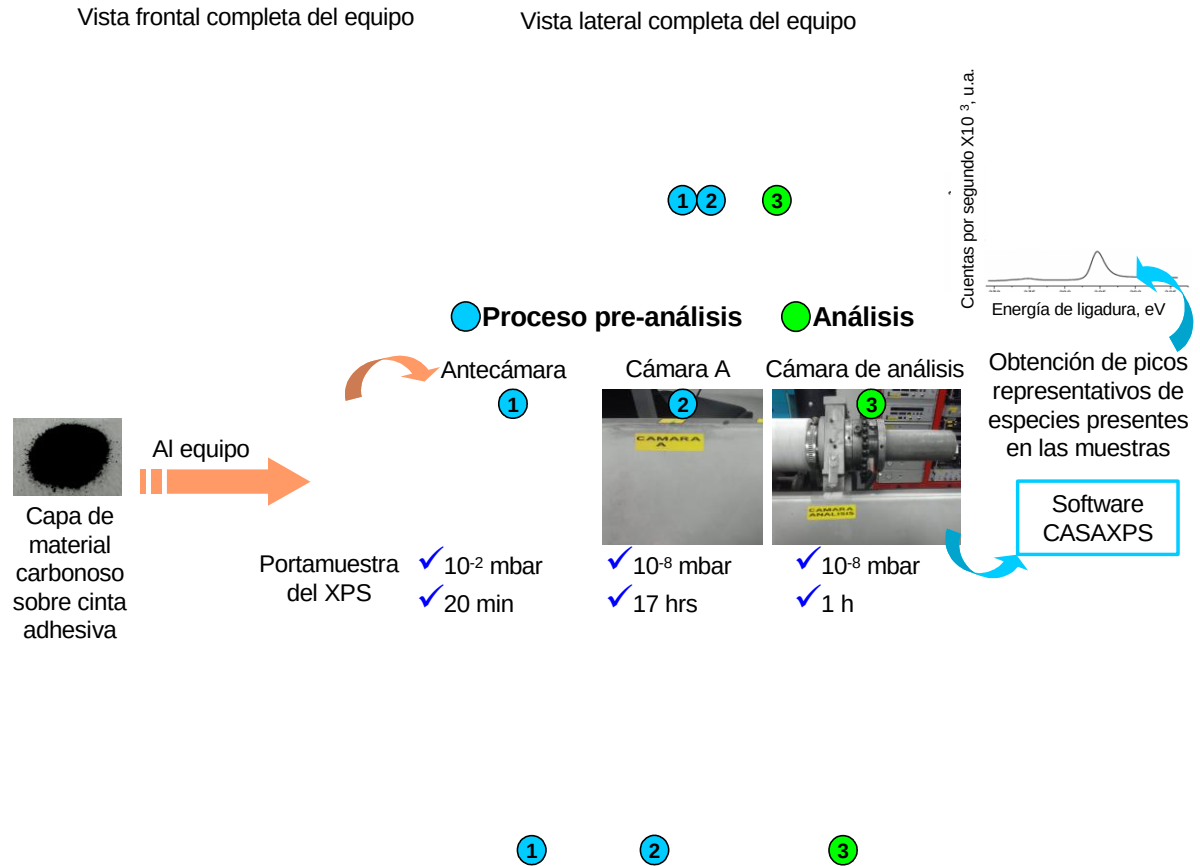


Figura B-11. Diagrama esquemático del procedimiento para el análisis de los materiales carbonosos por espectroscopía fotoeléctrica de rayos X

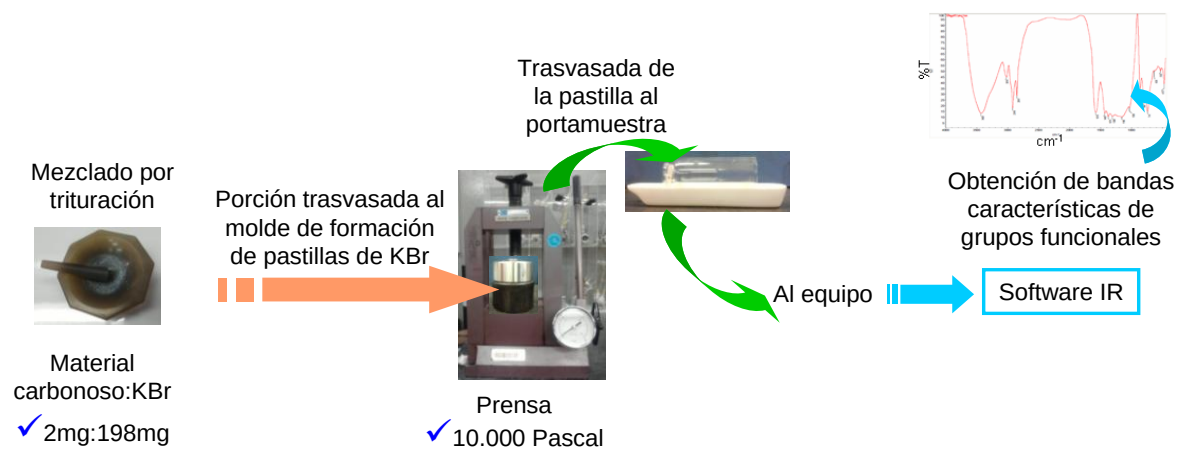


Figura B-12. Diagrama esquemático del procedimiento seguido para los análisis de los materiales carbonosos por espectroscopía infrarroja (IR)

Anexo D. Diagrama de presión de vapor y temperatura para una disolución acuosa de NaOH al 64 %

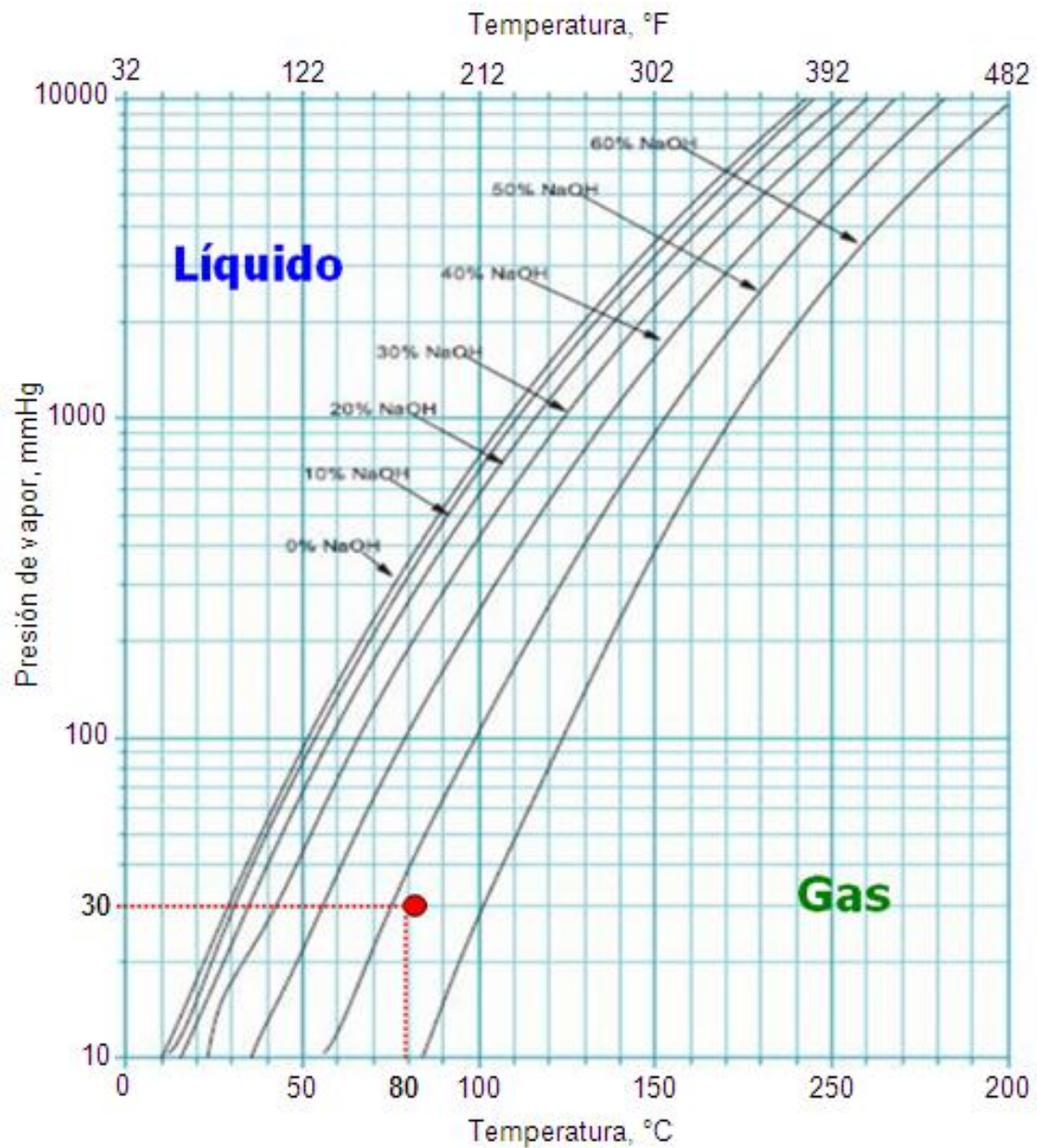


Figura D-1. Diagrama de presión de vapor y temperatura para una solución acuosa de NaOH al 64 %

Anexo E. Valores de área superficial y volúmenes de poro para los “carbones activados”

Tabla E-1. Propiedades texturales y porosidad de los “carbones activados” preparados, a diferentes condiciones, por activación química de coque retardado con soluciones de NaOH al 64 %

	CO ₂			N ₂		
	D-R, m ² g ⁻¹	V _n , cm ³ g ⁻¹	BET, m ² g ⁻¹	V _o , cm ³ g ⁻¹	V _m , cm ³ g ⁻¹	V _t , cm ³ g ⁻¹
Cp	226	0,093	5	0,001	0,001	0,095
CA/1:1/500	334	0,121	110	0,024	0,035	0,180
CA/1:4/500	645	0,250	319	0,101	0,099	0,450
CA/1:1/800	734	0,431	108	0,018	0,044	0,493
CA/1:4/800	1310	0,595	811	0,152	0,248	0,995

V_n Volumen de microporosidad estrecha, diámetro de poros (d) < 0,7 nm [45]/V_o Volumen de microporosidad 0,7 < d < 1,8 nm [45]/V_m Volumen de mesoporosidad d > 1,8 nm [46]/ V_t Volumen total de poros/Área BET determinada en el rango de p/p° = 0,006-0,268/Área D-R determinada en el rango de p/p° = 0,00003-0,024 /V_o determinado usando el método t-plot/V_t determinado por la cantidad de N₂ adsorbido hasta p/p°=0,97/V_n determinado por la cantidad de CO₂ adsorbido hasta p/p°=0,024/V_m determinado por la diferencia entre V_t y V_o. Se asume que la macroporosidad es nula [24].

Tabla E-2. Asignación de grupos funcionales, mediante análisis por espectroscopía infrarroja, para los materiales carbonosos modificados con ácidos minerales al 25% y reductor de hierro

Muestra	3500-2000, cm^{-1}	2000-1000, cm^{-1}	1000-400, cm^{-1}
Cp	-CH ₂ -	*	**
Cp/H ₂ SO ₄			
CA/1:4/500/H ₂ SO ₄	-CH ₂ -	-C=O, -COOH, -SO ₃ H, SO	**
CA/1:4/800/H ₂ SO ₄			
Cp/HNO ₃			
CA/1:4/500/HNO ₃	-CH ₂ -	-COOH, -C=O	-COC-
CA/1:4/800/HNO ₃			
Cp/H ₂ SO ₄ :HNO ₃			
CA/1:4/500/H ₂ SO ₄ :HNO ₃	-CH ₂ -	-NO ₂ , -COOH, -C=O	-NO ₂ , -COC-
CA/1:4/800/H ₂ SO ₄ :HNO ₃			
Cp/H ₂ SO ₄ :HNO ₃ -Fe			
CA/1:4/500/H ₂ SO ₄ :HNO ₃ -Fe	Ar-NH ₂ , -CH ₂ -	Ar-NH ₂ , -COOH, -C=O	Ar-NH ₂
CA/1:4/800/H ₂ SO ₄ :HNO ₃ -Fe			

*No se detectaron grupos -C=O, -COOH, -SO₃H, SO, Ar-NH₂, -NO₂/** No se detectaron grupos -COC-

Anexo F. Grupos funcionales superficiales existentes en materiales carbonosos

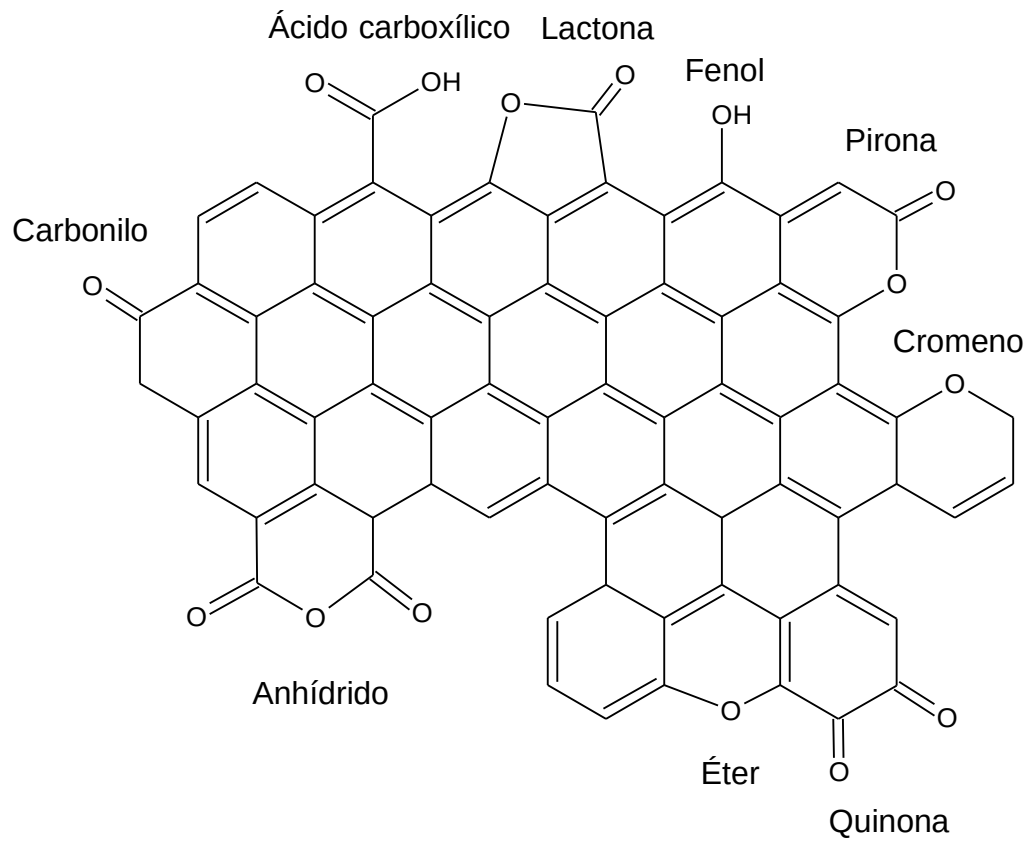


Figura F-1. Grupos funcionales oxigenados presentes en carbones activados o materiales carbonosos. Estructura carbonosa representativa de anillos policondensados y grupos funcionales del “carbón activado” [38]

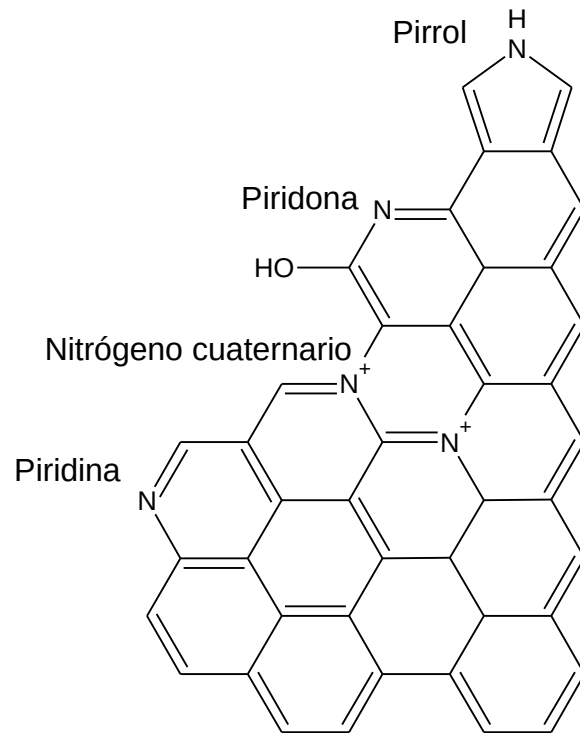


Figura F-2. Grupos funcionales nitrogenados presentes en carbones activados o materiales carbonosos [58]

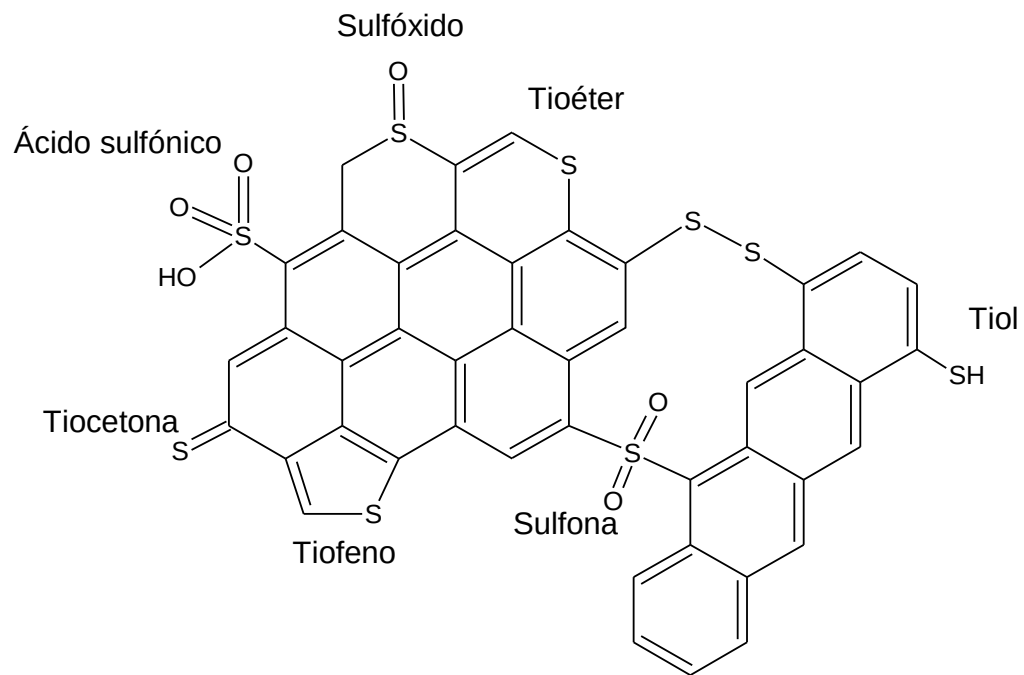


Figura F-3. Grupos funcionales azufrados presentes en carbones activados o materiales carbonosos [58]

Anexo G. Espectros infrarrojo de los materiales carbonosos modificados superficialmente

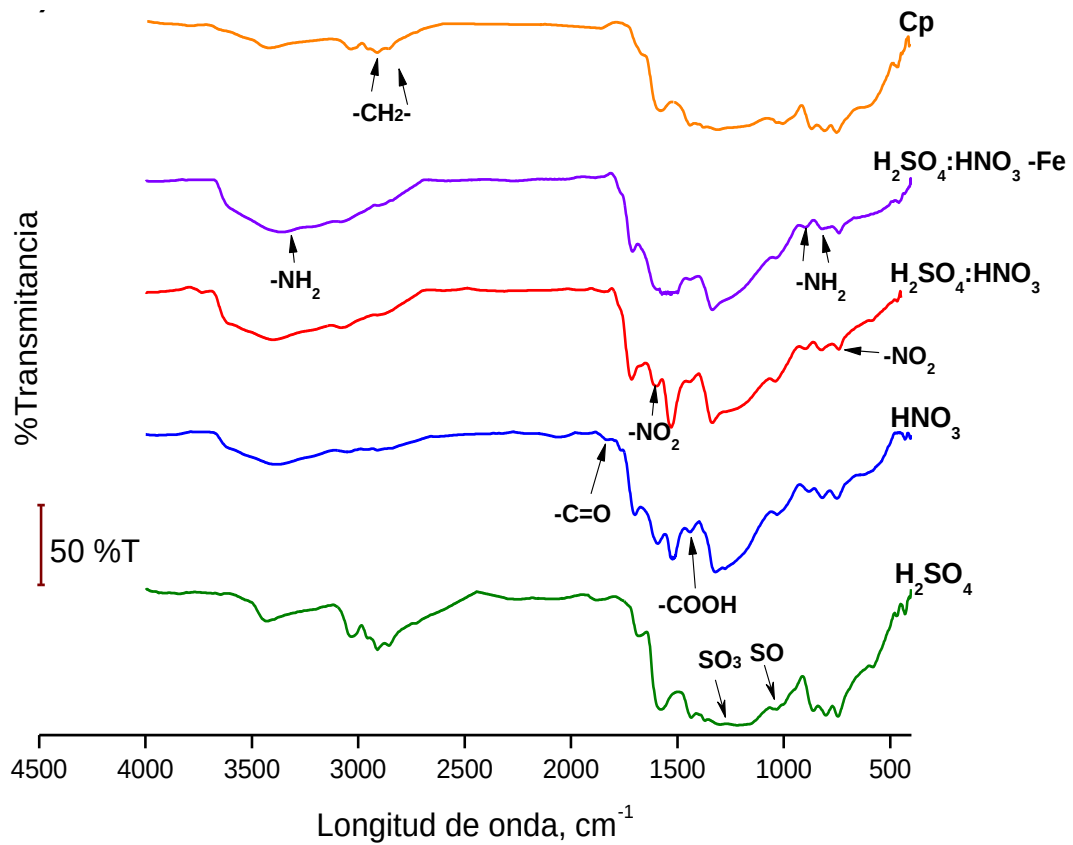


Figura G-1. Espectros infrarrojo del coque retardado venezolano tratado con diferentes agentes modificadores

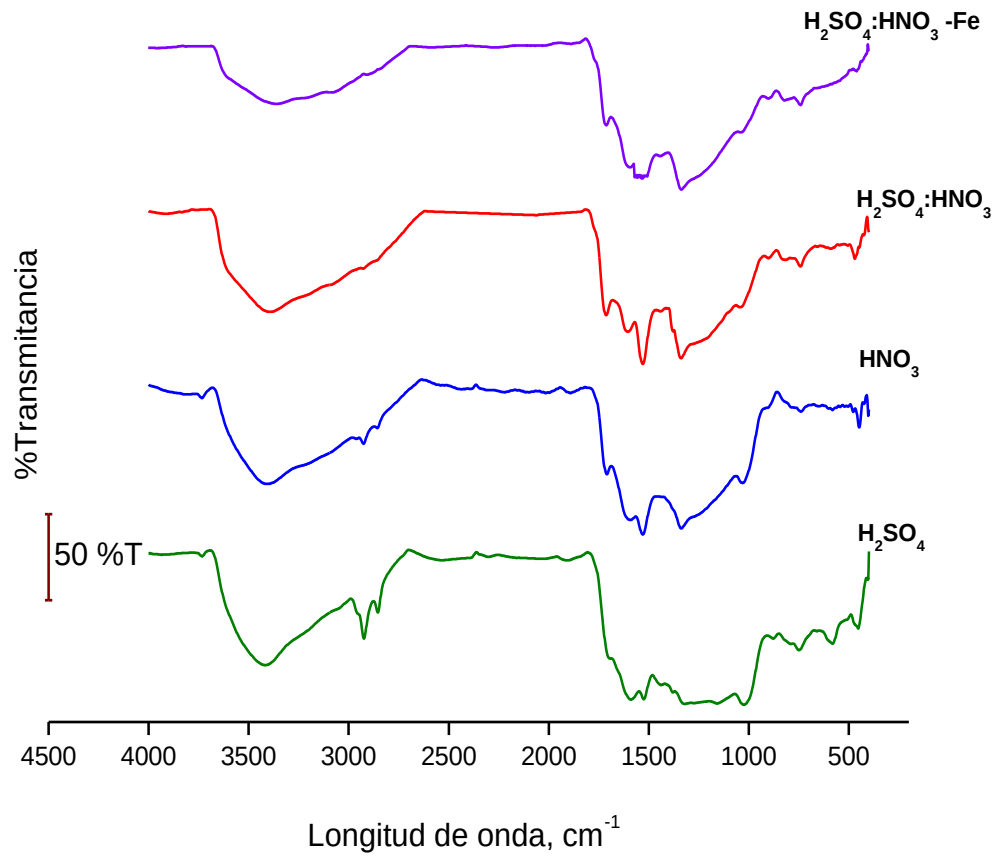


Figura G-2. Espectros infrarrojo de CA/1:4/500 tratado con diferentes agentes modificadores

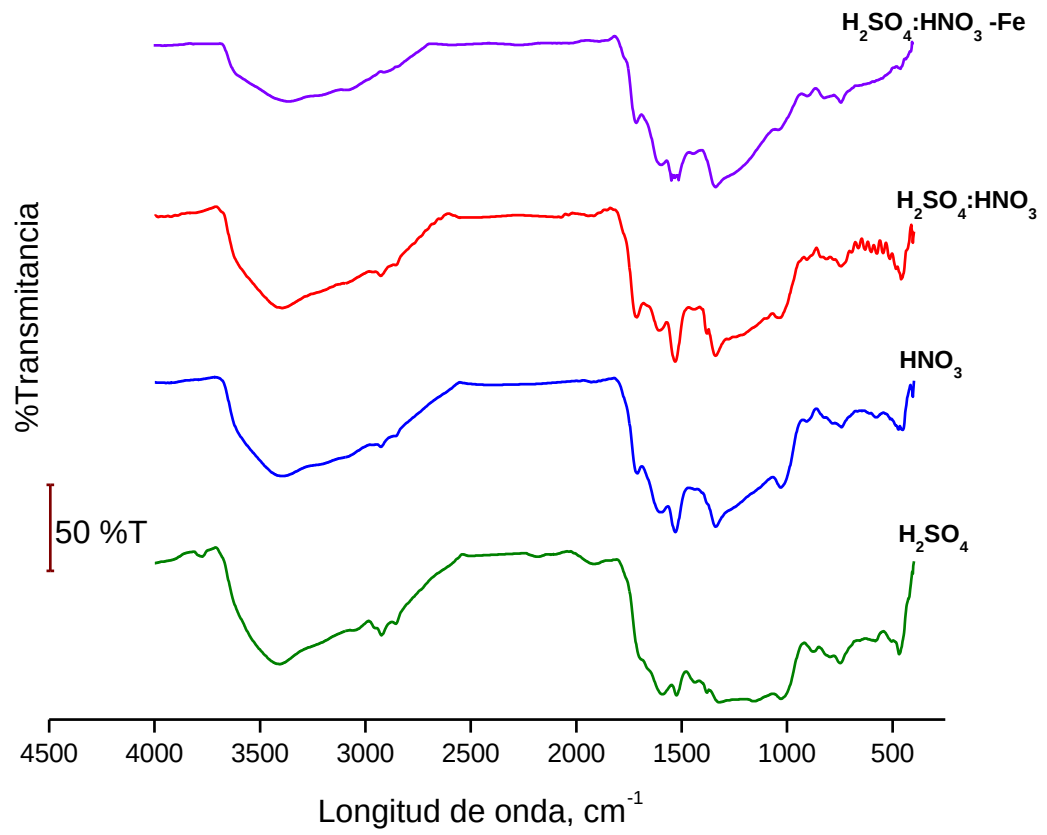
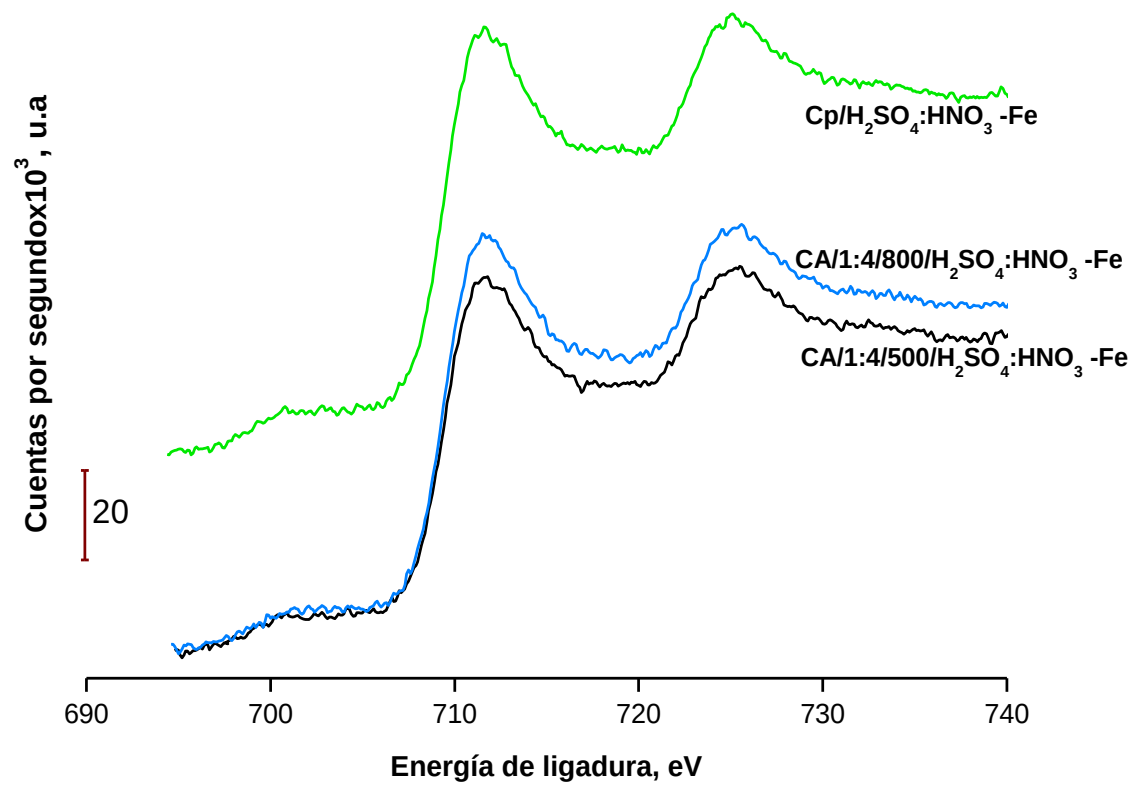


Figura G-3. Espectros infrarrojo de CA/1:4/800 tratado con diferentes agentes modificadores



Anexo G-4. Espectros XPS de la zona Fe (2p) de los sólidos carbonosos tratados con H₂SO₄:HNO₃ y posteriormente reducido con polvo de hierro-ácido acético

Anexo H. Determinación de la concentración de HDTMA para la dispersión homogénea de sólidos carbonosos

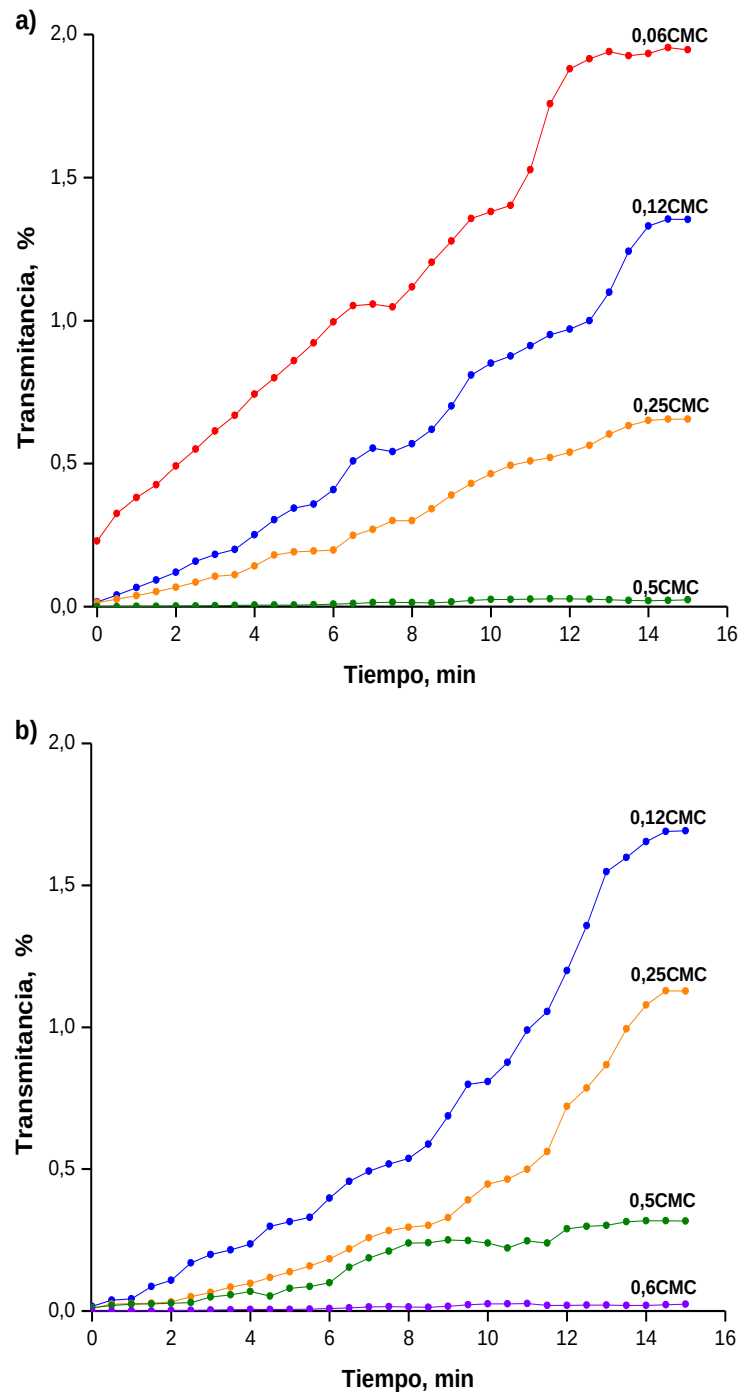


Figura H-1. Variación de la transmitancia en el tiempo de los materiales carbonosos tratados con disoluciones de HDTMA a diferentes concentraciones: a) Cp, b) CA/1:1/500, c) CA/1:4/500, d) CA/1:1/800 y e) CA/1:4/800

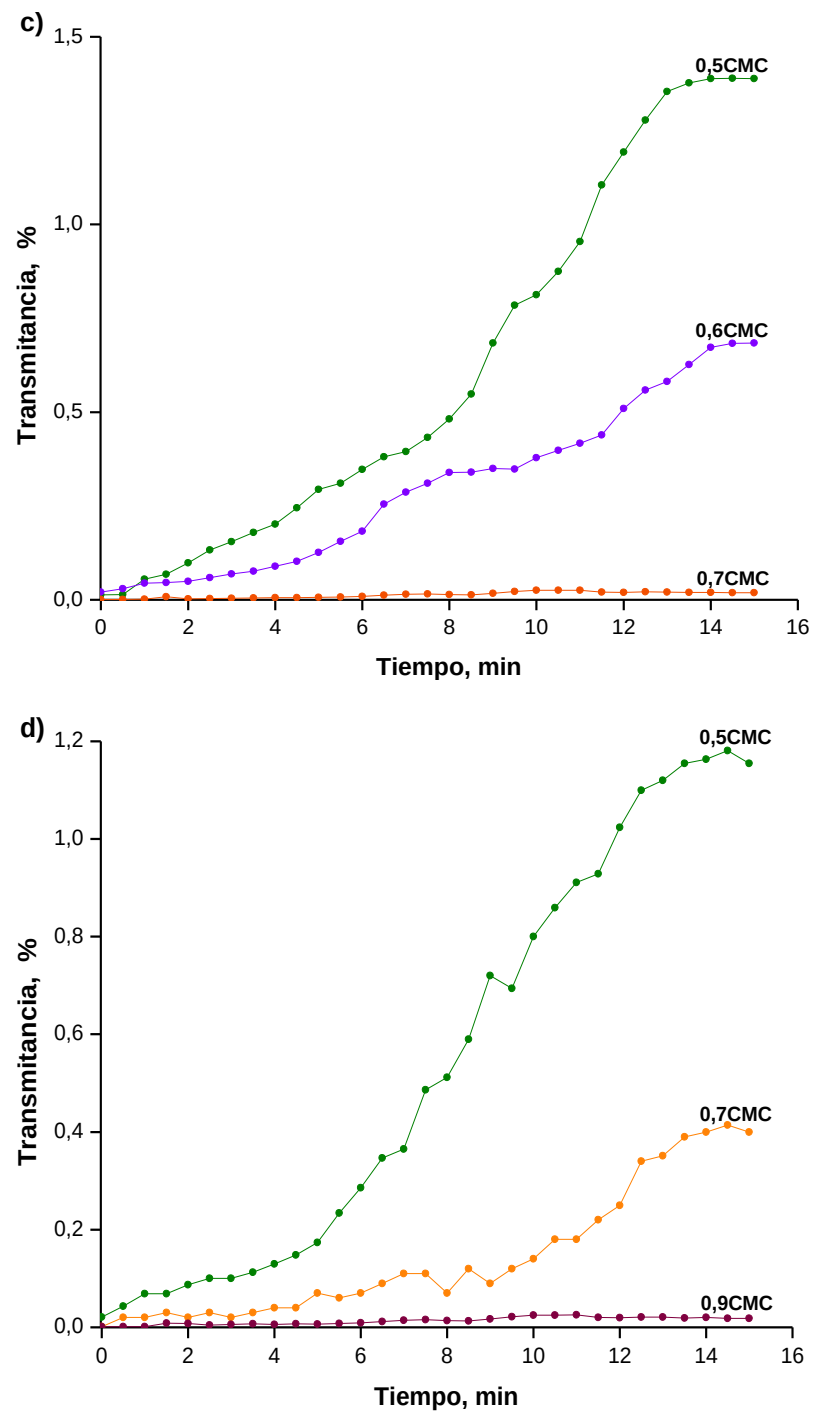


Figura H-1. Variación de la transmitancia en el tiempo de los materiales carbonosos tratados con disoluciones de HDTMA a diferentes concentraciones: a) Cp, b) CA/1:1/500, c) CA/1:4/500, d) CA/1:1/800 y e) CA/1:4/800 (continuación)

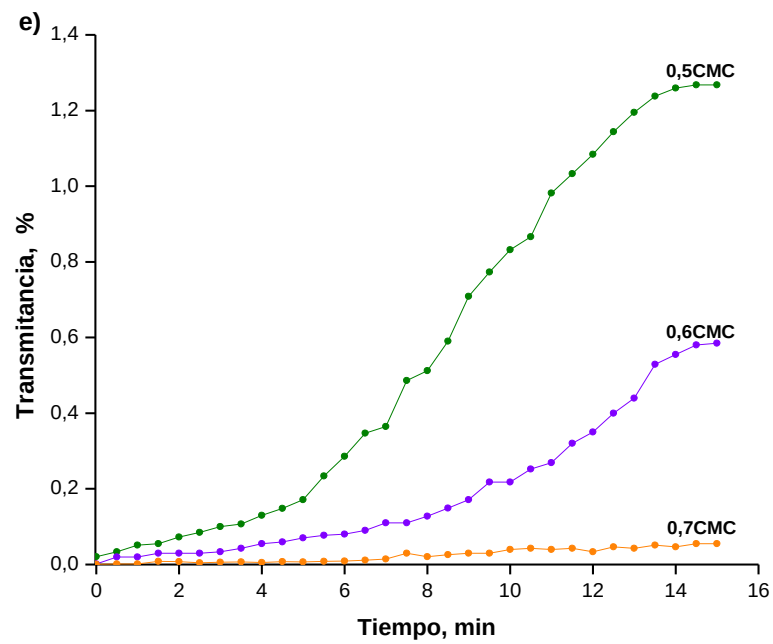


Figura H-1. Variación de la transmitancia en el tiempo de los materiales carbonosos tratados con disoluciones de HDTMA a diferentes concentraciones: a) Cp, b) CA/1:1/500, c) CA/1:4/500, d) CA/1:1/800 y e) CA/1:4/800 (continuación)

Anexo I. Dispersión en agua desionizada de los coque y “carbones activados” funcionalizados o derivatizados con diferentes agentes modificadores

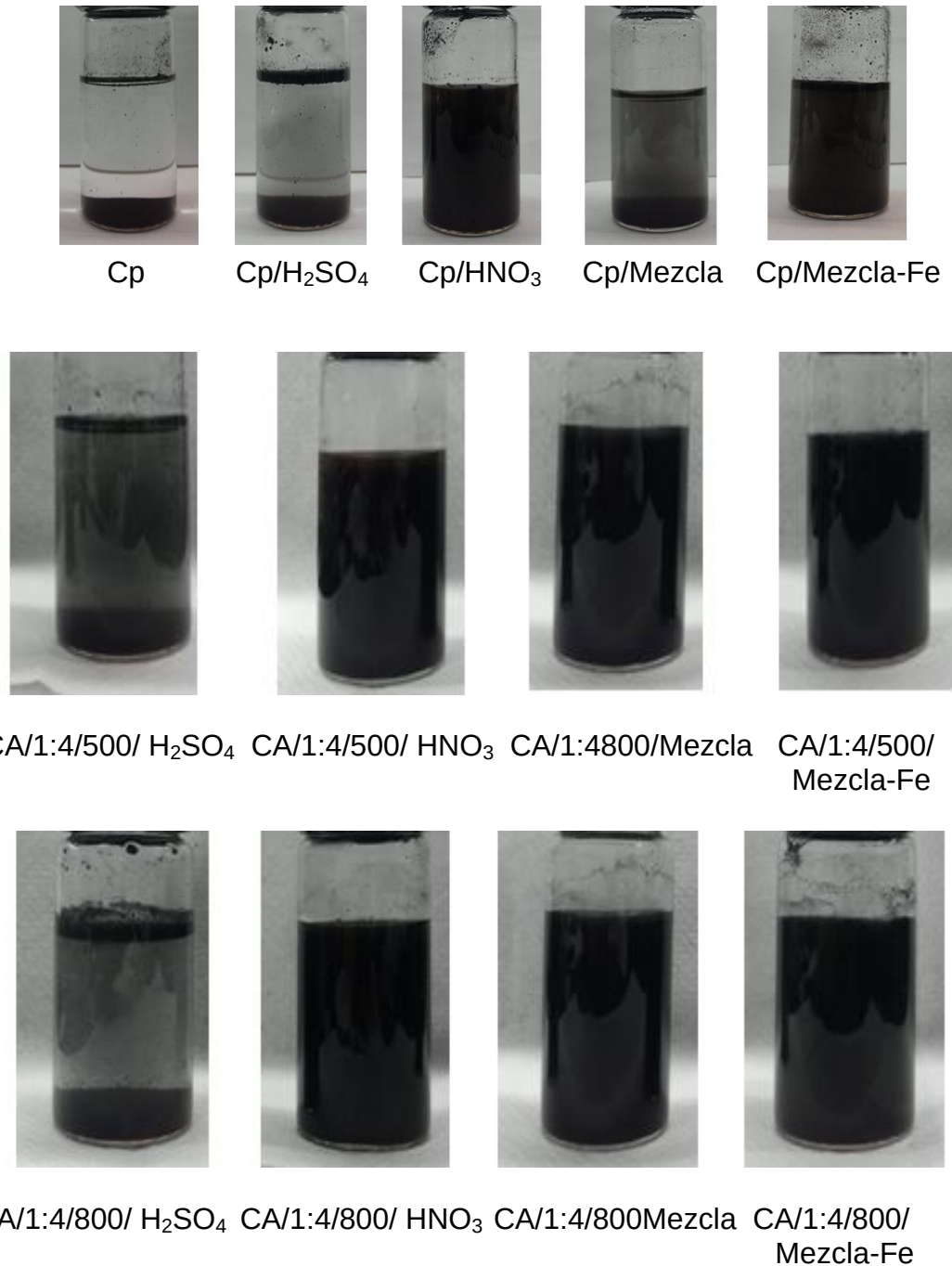


Figura I-1. Imágenes de la dispersión en agua desionizada de los coque y “carbones activados” tratados con diferentes agentes modificadores

