

Impacto del tratamiento con ozono sobre las propiedades superficiales del carbón activado

Impact of ozone treatment on activated carbon surface properties

Héctor Valdés¹ Manuel Sánchez-Polo² Claudio A. Zaror³

Recibido 30 de agosto de 2010, aceptado 18 de mayo de 2011

Received: August 30, 2010 Accepted: May 18, 2011

RESUMEN

El uso conjunto de ozono y carbón activado para tratar efluentes tóxicos ha sido demostrado recientemente. Sin embargo, existen dudas acerca del efecto del ozono sobre las propiedades del carbón activado. En este artículo se presentan resultados sobre la modificación de las propiedades superficiales de un carbón activado comercial por la acción del ozono durante diferentes tiempos de exposición. Las propiedades químicas superficiales del carbón activado fueron evaluadas utilizando las técnicas de neutralización selectiva, desorción térmica programada (DTP) y el pH del punto de carga cero. Las características texturales fueron evaluadas mediante microscopía electrónica de barrido. El área superficial aparente, el volumen de microporos y mesoporos fueron obtenidos a partir de las isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K. Las propiedades adsorptivas fueron caracterizadas por el índice de adsorción de azul de metileno. Los resultados demuestran que los grupos superficiales oxigenados presentes en el carbón activado se modifican producto del tratamiento con el ozono. A mayores dosis de ozono, el carbón sufre mayor oxidación y se incrementan los grupos ácidos en especial los grupos carboxílicos, mientras que el pH de punto de carga cero disminuye. El área BET, así como el volumen de microporos disminuyen al igual que el poder de adsorción de azul de metileno.

Palabras clave: Carbón activado, ozono, grupos ácidos, grupos básicos, propiedades químicas, propiedades texturales.

ABSTRACT

The combined use of ozone and activated carbon has recently started to be developed for the treatment of toxic effluents. However, the effect of ozone on the properties of activated carbon is not fully elucidated. A study was undertaken of modifications of the surface properties of a commercial activated carbon produced by its ozonation during different time periods. Surface chemistry of the activated carbon samples was characterized by of selective neutralization, temperature-programmed desorption, and pH of the point of zero charge. Surface area and volume of micropores and mesopores were obtained from nitrogen adsorption isotherms at 77 K. Adsorption properties were determined by methylene blue adsorption index. Results show that the higher the ozone dose, the higher the oxidation of the carbon and the greater is the number of acid groups present on the carbon surface, especially carboxylic groups, whereas the pH of the point of zero charge decreases. The surface area, micropore volume, and methylene blue adsorption all reduce with higher doses. These results are explained by the ozone attack on the carbon and the fixation of oxygen groups on its surface.

Keywords: Activated carbon, acid groups, basic groups, chemical properties, textural properties, ozone.

¹ Facultad de Ingeniería. Universidad Católica de la Santísima Concepción. Alonso de Ribera 2850. Concepción, Chile. E-mail: hvaldes@ucsc.cl

² Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada, 18071. Granada, España. E-mail: mansanch@ugr.es

³ Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Concepción. Edmundo Larenas s/n. Concepción, Chile. E-mail: czaror@udec.cl

INTRODUCCIÓN

El carbón activado ha sido usado ampliamente como poderoso adsorbente en el tratamiento de aguas y gases. Recientemente se ha dado énfasis a la reactividad química de la superficie del carbón activado, ya que se ha demostrado que estos carbones catalizan varias reacciones de oxidación, reducción, halogenación, deshidrogenación, polimerización y sustitución nucleofílica, entre otras [1-5]. Se ha reportado que la reactividad de los carbones está directamente relacionada con sus propiedades químicas. Los grupos carboxílicos, radicales libres hidroquinónicos, quinonas, iones metálicos e impurezas nitrogenadas serían responsables de algunos aspectos de la reactividad química hacia sustratos orgánicos [1].

La utilización combinada de ozono y carbón activado en un mismo proceso de tratamiento ha sido identificada en los últimos años como una opción atractiva para destruir compuestos orgánicos tóxicos [6-13]. Se ha demostrado que la combinación del alto poder oxidante del ozono y la alta capacidad de adsorción del carbón activado permite una efectiva eliminación de los contaminantes orgánicos de alta toxicidad y baja biodegradabilidad [6-13]. Además, se ha reportado que dicho proceso elimina la actividad mutagénica de compuestos orgánicos tóxicos [14-15].

En el proceso de tratamiento combinado ozono-carbón activado se ha constatado que el ozono modifica la composición química de los grupos superficiales del carbón activado [7]. Sin embargo, no se han identificado plenamente los mecanismos de las reacciones involucradas en este sistema heterogéneo.

Una comprensión clara de las reacciones que toman lugar en la superficie de los carbones activados es fundamental para el diseño de adsorbentes. Estas reacciones pueden determinar tanto la capacidad adsorptiva como la eficiencia de regeneración del lecho de carbón activado y por último su viabilidad económica. A través del conocimiento de la química superficial del carbón activado se puede llegar al desarrollo de adsorbentes más especializados y efectivos. Por ello, el propósito del estudio que se presenta es investigar el efecto de la modificación por la acción del ozono de las propiedades químicas

superficiales del carbón activado, así como sus propiedades adsorptivas y texturales.

METODOLOGÍA

Materiales

Para el estudio se utilizó un carbón activado de origen bituminoso, Filtrasorb 400 (Calgon Carbon Corp., Pittsburgh, PA) con tamaño de partícula comprendida entre 500-800 μm . El carbón fue lavado con agua desionizada, secado en estufa a 443 K durante 24 horas y almacenado en desecadora hasta su uso. Las propiedades físicas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas del carbón activado Filtrasorb-400.

Tamaño de partícula	500-800 μm
Area superficial BET	1000 m^2/g
Volumen de microporos	0,46 cm^3/g
Volumen de poros (micro y mesoporos)	0,53 cm^3/g
Densidad aparente	0,58 kg/m^3

El ozono fue producido en un generador de ozono Ozocav y alimentado al reactor para diferentes tiempos de exposición, en el rango de 10 a 120 min. La determinación de ozono a la entrada y salida del reactor se realizó utilizando un espectrofotómetro Spectronic modelo Genesis 5 con celda de flujo a una longitud de onda de 253,7 nm.

Pretratamiento de las muestras

El carbón activado fue tratado con ozono en un reactor de lecho fijo cargado con 2 g de carbón bajo un flujo constante de ozono de 76 $\text{mg O}_3/\text{min}$ operando a 298 K y 1 atm de presión. Después de cada tiempo de tratamiento el carbón fue secado en estufa siguiendo un programa de temperatura creciente de intervalos de 1 hora a 333 K, 373 K, 423 K y 24 horas a 443 K. Para cada tiempo de exposición se evaluaron las propiedades químicas superficiales del carbón activado así como sus propiedades texturales y adsorptivas.

Propiedades químicas

Determinación de los grupos funcionales superficiales. La determinación de los grupos funcionales ácidos y básicos de la superficie del carbón activado se realizó mediante el método de

neutralización selectiva propuesto por Boehm [16]. Se prepararon soluciones de NaHCO_3 (0,02N), Na_2CO_3 (0,02 N), NaOH (0,02 N y 0,1 N) y HCl (0,02 N) utilizando agua desionizada. Se adicionaron 20 mL de las soluciones mencionadas a viales con 200 mg de carbón activado. Las muestras fueron agitadas por 48 horas en un agitador orbital modelo New Brunswick a $298 \pm 0,1$ K, hasta alcanzar el equilibrio. En paralelo se prepararon cinco blancos con las soluciones de las bases y el ácido sin carbón. Transcurrido el tiempo de equilibrio el carbón fue separado de la solución por decantación. El exceso de base o de ácido fue determinado mediante valoración por retroceso de la solución. Para ello se utilizaron soluciones de ácido clorhídrico (0,02 y 0,1 N) e hidróxido de sodio (0,02 N). La cantidad de cada reactivo adsorbido fue calculada por diferencia entre la valoración del blanco y la muestra correspondiente. Los resultados fueron expresados como microequivalentes de ácido o base adsorbido por gramo de carbón activado.

Análisis de desorción térmica programada (DTP). Los experimentos de desorción térmica programada de la muestra de carbón original y las muestras sometidas a tratamiento con ozono fueron realizados en un equipo DTP acoplado con un espectrómetro de masas (MS) (Thermocube, de Balzers Ltda.). Las muestras de carbón fueron calentadas bajo flujo de helio hasta 1.273 K a una velocidad de calentamiento de 50 K/min, registrando la cantidad de CO y CO_2 desorbidos en función de la temperatura.

Análisis de las cenizas. El contenido total de las cenizas fue determinado por la incineración del carbón. Para el análisis se colocó 1 g de carbón (base masa seca) en cápsulas de porcelana que fueron previamente calentadas en un horno a 1.123 K, enfriadas en desecadora, y posteriormente medidas las masas. Las cápsulas con las muestras de 1 g de carbón fueron secadas a 378 K hasta alcanzar masa constante. La masa exacta de la muestra y la cápsula fue registrada. Las muestras fueron convertidas a cenizas en un horno a 1.123 K siguiendo un programa de calentamiento, 15 min a 423 K, 15 min a 573 K, 30 min a 823 K, 90 min a 1.123 K. Posteriormente se dejaron enfriar en desecadora, se homogeneizaron y se llevaron al horno a 1.123 K por toda la noche. Finalmente se dejaron enfriar en desecadora y posteriormente se midieron las masas. El porcentaje

de cenizas fue calculado por diferencia de las masas. Muestras de 10 g de carbón fueron incineradas, según el procedimiento descrito, hasta obtener 2 g de cenizas para su posterior caracterización. Los componentes de la ceniza del carbón fueron analizados por fluorescencia de rayos X.

Determinación del pH del punto de carga cero (pH_{PZC}). El pH_{PZC} fue determinado al carbón original y a las muestras de carbón sometidas a 10, 20, 30, 60, 120 min de tratamiento con ozono empleando el método de valoración másica descrito por Noh y Schwarz [17]. Se prepararon soluciones de NaNO_3 (0,01 M) con pH 3, 6, 11 utilizando HNO_3 (0,1 M) y NaOH (0,1 M). En frascos Erlenmeyer de 250 mL se añadieron 100 mL de solución de diferente pH inicial y cantidades crecientes de muestras de carbón (0,05 g, 0,1 g, 0,5 g, 1,0 g, 2,0 g). El pH del equilibrio fue medido después de 24 horas de agitación a $298 \pm 0,1$ K.

Propiedades texturales

Área superficial BET y volumen de poros. El área superficial específica del carbón activado original y de las muestras de carbón activado sometidas a tratamiento con ozono durante 10, 20, 30, 60 y 120 minutos, así como el volumen de microporos y mesoporos fueron obtenidos por adsorción de N_2 a 77 K utilizando un aparato de adsorción Micromeritics modelo Gemini 2370. Se utilizaron muestras de aproximadamente 200 mg, previamente desgasificadas a 623 K por tres horas bajo flujo de nitrógeno.

Los datos de área superficial aparente de las muestras de carbón fueron calculados a partir de los datos de adsorción de nitrógeno utilizando la ecuación de BET, considerando el rango de presiones relativas entre 0,05 y 0,15 [18].

El volumen de microporos fue calculado por la relación de Dubinin [19]. El volumen de mesoporos fue estimado por la diferencia entre el volumen de poros, obtenidos por la isoterma de adsorción de nitrógeno a una presión relativa de 0,95 y el valor correspondiente de volumen de microporos.

Propiedades adsorptivas

Índice de adsorción de azul de metileno. La capacidad adsorptiva del carbón activado original y del carbón activado sometido a tratamiento con ozono,

en el intervalo de tiempo de 10 a 120 minutos, fue evaluada analizando el poder adsorptivo del carbón frente a una solución de azul de metileno. Para ello se colocaron 100 mg de cada una de las muestras de carbón, previamente secadas a 443 K por 24 horas según el procedimiento descrito anteriormente, en viales de 50 mL y se les agregó 25 mL de solución de azul de metileno de 1.200 mg/L de concentración en solución al 5% de ácido acético. En paralelo, se preparó un blanco con la solución de azul de metileno sin carbón. Los viales fueron agitados por 24 horas en un agitador orbital modelo New Brunswick a $298 \pm 0,1$ K. Posteriormente se tomó 1 mL del sobrenadante de cada una de las muestras, se diluyó en 100 mL de solución 0,25% de ácido acético y se determinó la concentración en un espectrofotómetro Spectronic modelo Genesis 5 a una longitud de onda de 620 nm. La cantidad de azul de metileno adsorbido se obtiene por diferencia con el blanco. Para la cuantificación fue necesario realizar una curva de calibración previa en el rango de concentraciones de 1.200 y 160 mg/L. Los resultados se expresan como mg de azul de metileno adsorbidos por gramo de carbón activado [20].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de las propiedades químicas Determinación de los grupos funcionales superficiales. Método de neutralización selectiva.

En la Tabla 2 se muestran los resultados de la neutralización de los grupos superficiales ácidos y básicos del carbón activado original y de las muestras tratadas con ozono.

La determinación de cada grupo superficial se realiza por diferencia entre los resultados de las neutralizaciones. Se plantea que los grupos ácidos fuertes son neutralizados por NaHCO_3 y se postulan como grupos carboxílicos. Los grupos neutralizados por Na_2CO_3 pero no por NaHCO_3 se señalan como lactonas. Los grupos neutralizados por NaOH , pero no por Na_2CO_3 , se postulan como fenoles. Los grupos carbonilos se determinan por la diferencia entre la cantidad de NaOH 0,1 y 0,02 N consumida por el carbón. Se establece, además, que la neutralización por HCl representa la cantidad de grupos superficiales básicos [16].

En la Tabla 2 se aprecia la modificación debido a la acción del ozono sobre el contenido de los grupos

funcionales superficiales ácidos y básicos del carbón activado. A medida que se prolonga el tiempo de tratamiento con el ozono, se modifica la distribución de los grupos sobre la superficie del carbón. En los primeros 10 min el ozono reacciona con la superficie del carbón activado generando grupos fenólicos. En la medida que transcurre el tiempo de ozonización el contenido de grupos fenólicos disminuye, generándose grupos más oxidados como lactonas, grupos carbonilos y carboxílicos. Con un tiempo prolongado de exposición al ozono las funciones más oxidadas, carbonilos y carboxilos, aumentan su concentración sobre la superficie del carbón activado.

Tabla 2. Variación en el contenido de grupos superficiales del carbón activado con el tiempo de ozonización.

Tiempo ozonización, min	Concentración grupos superficiales, $\mu\text{eq/g CA}$				
	Carboxílicos	Lactonas	Fenólicos	Carbonilos	Básicos
0	0	38	57	139	570
10	228	76	228	170	437
20	456	171	152	251	399
30	608	228	133	529	304
60	998	342	57	672	171

Los resultados indican que la ozonización del carbón activado incrementa la cantidad de sitios ácidos. La Figura 1 muestra la relación entre la concentración de sitios básicos y sitios ácidos. La correlación lineal realizada ($R^2=0,99$) indica claramente que el incremento en el número de sitios ácidos es

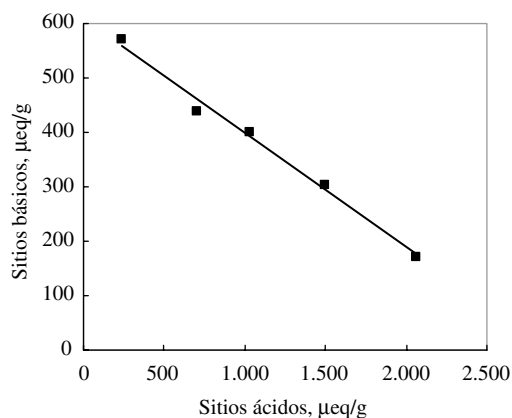


Figura 1. Variación en el contenido de sitios ácidos y básicos durante la ozonización del carbón activado.

acompañado por la disminución en la concentración de sitios básicos. Aproximadamente cinco sitios ácidos son formados por cada sitio básico que desaparece. Los sitios básicos de la superficie del carbón activado se han asociado con funciones que contienen oxígeno. Las estructuras tipo cromeno y γ -pirona se señalan como uno de los responsables del carácter básico de los carbones activados [16]. Por otra parte, la basicidad de la superficie del carbón activado también se ha relacionado con la presencia de electrones π deslocalizados sobre el plano basal de la superficie del carbón activado [21].

La Figura 2 relaciona el consumo de ozono con la cantidad de sitios ácidos formados durante el tiempo de tratamiento. El ajuste lineal ($R^2=0,99$) indica que por cada mmol de ozono consumido se generan, aproximadamente, 16 μ eq de sitios ácidos por gramo de carbón activado. La interacción del ozono y el carbón activado se ha descrito por un mecanismo similar al mecanismo de reacción del ozono con los alquenos [22].

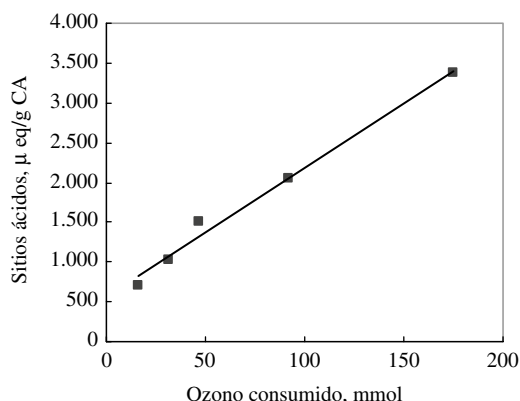
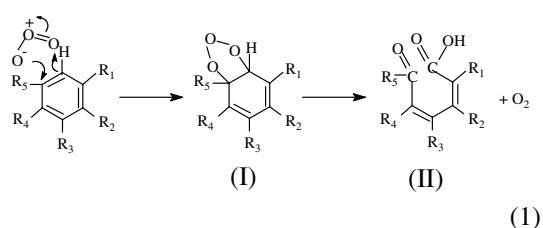


Figura 2. Cantidad de sitios ácidos generados en función de la cantidad de ozono consumida.

En una primera etapa, el ozono se adiciona al doble enlace formando un intermedio inestable denominado ozónido primario (I). Posteriormente, este ozónido primario pasa al ozónido secundario, mucho más estable, denominado molonozónido a través del zwitterion [22]. En la ruptura del ozónido secundario se generan grupos superficiales oxigenados (II). Según este mecanismo, la ecuación (1) explica el incremento en el contenido de sitios ácidos que tiene lugar sobre la superficie del carbón:



Una fracción de los sitios ácidos se forma producto de la oxidación de los grupos básicos presentes en el carbón original. Sin embargo, la generación de los sitios ácidos puede estar mayormente relacionada con la adición del ozono al doble enlace de la estructura del carbón.

Análisis de desorción térmica programada. Los experimentos de DTP-MS se realizaron a todas las muestras de carbón. Los resultados se resumen en la Tabla 3 y en la Figura 3. La Tabla 3 presenta las cantidades de CO y CO₂ detectadas y el porcentaje de oxígeno de las muestras, obtenido a partir de las cantidades de CO y CO₂ desorbidas. Los perfiles de desorción de CO₂, CO, y H₂O de las muestras se exponen en la Figura 3.

Tabla 3. Cantidad de CO y CO₂ (μ mol/g) desorbida en los análisis de DTP-MS.

Muestra*	CO	CO ₂	CO/CO ₂	Oxígeno** (%)
F	790	170	4,64	1,82
F-10	1520	580	2,62	4,3
F-20	2470	1300	1,90	8,11
F-30	2850	1520	1,88	9,44
F-60	4160	2470	1,68	14,54
F-120	5300	5130	1,03	24,9

* El N° representa el tiempo de ozonización en minutos.

** Estimado a partir de la cantidad de CO y CO₂ desorbida.

Es conocido que cuando los materiales carbonosos se someten a un programa de temperatura creciente (análisis de DTP), los complejos superficiales de oxígeno desorben principalmente como CO₂ y CO [3, 23, 24]. El CO₂ procede de la descomposición de los grupos carboxílicos, anhídridos de ácidos carboxílicos y lactonas, y el CO de la descomposición de los grupos fenólicos, carbonilos, anhídridos de ácidos carboxílicos, pironas, quinonas y éteres.

Los datos de la Tabla 3 indican que al ozonizar el carbón aumenta su contenido en oxígeno proporcionalmente al tiempo de tratamiento. El valor de la relación CO/CO_2 disminuye notablemente al aumentar el tiempo de exposición al ozono. Estos valores indican que el tratamiento con O_3 crea grupos oxigenados en la superficie del carbón que se descomponen como CO y CO_2 . Sin embargo, los grupos que generan CO_2 (carboxílicos y lactonas) se forman en una mayor proporción que los que generan CO . Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos a partir del método de neutralización selectiva de las muestras (ver Tabla 2).

El perfil de desorción de CO_2 del carbón original (Figura 3-A, curva (a)) indica que la máxima velocidad de evolución de este compuesto tiene lugar a la temperatura de 595 K, presentando posteriormente una cola que se extiende hasta 1.100 K. Este perfil sugiere la presencia de diferentes grupos y/o el mismo complejo de oxígeno situado en posiciones energéticamente diferentes [5]. En efecto, de acuerdo con los datos de la Figura 3, se puede indicar que el pico situado a 595 K se debe a la presencia de lactonas [23]. En el perfil de CO (Figura 3-B) del carbón original (curva (a)), también aparece un máximo a elevadas temperaturas (1.200 K), que puede deberse a la presencia de grupos carbonilos y/o a la descomposición de grupos pironas; este último sería uno de los responsables de la alta basicidad de este carbón [24]. El hombro que aparece alrededor de 950 K se debe a la presencia de grupos fenólicos [23].

En las muestras de carbón sometidas a tratamiento con ozono se observa que tiene lugar un aumento gradual de los picos que ya aparecían en el carbón original, tanto en el perfil del CO_2 (Figura 3-A) como en el del CO (Figura 3-B). Además, se observa la aparición de nuevos picos en los perfiles del CO_2 a bajas temperaturas (515-640 K), pueden ser explicados mediante la formación de grupos carboxílicos y grupos lactona. En los perfiles de CO se observa la aparición de un pico a bajas temperaturas (450-600 K). Este hecho está relacionado con la generación de grupos anhídridos de ácidos carboxílicos por condensación de dos grupos carboxílicos contiguos al someter a calentamiento la muestra [23].

La generación de estos grupos se confirma con la presencia de agua a 450 K, que procede de la

condensación de dos grupos carboxílicos vecinales para generar el anhídrido. A medida que aumenta el tiempo de tratamiento con ozono, se observa un incremento progresivo de los picos de CO_2 que aparecen a bajas temperaturas, debido al aumento en el contenido en grupos carboxílicos y lactonas en el carbón. Además, se observa un incremento en el contenido de grupos altamente estables que

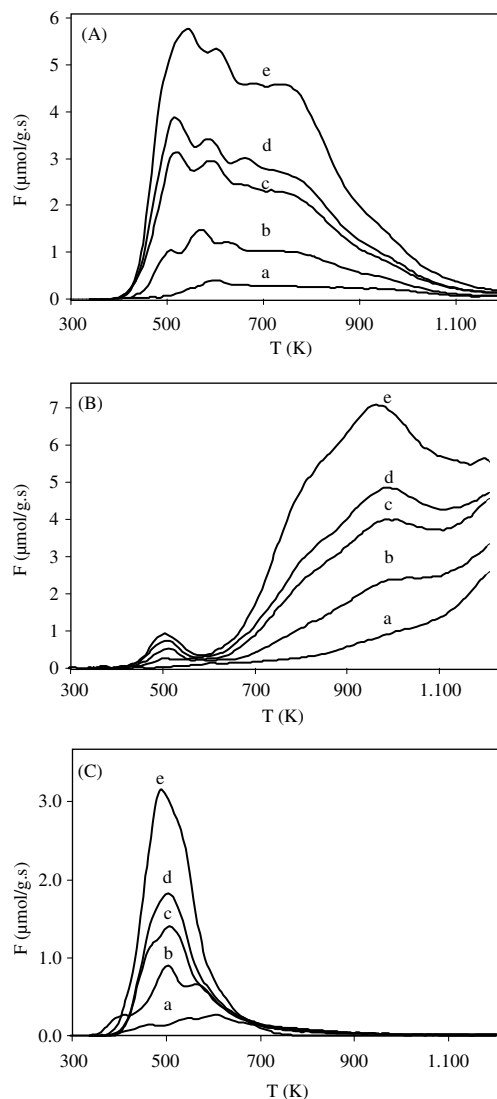


Figura 3. Resultados del análisis de DTP-MS al carbón original y a las muestras tratadas con ozono. Desorción térmica de CO_2 (A), CO (B) y H_2O (C) para F (a), F-10 (b), F-20 (c), F-30 (d), y F-60 (e). Velocidad de calentamiento de 50 K/min en flujo de helio.

se descomponen a elevadas temperaturas, lo que confirma la presencia de anhídridos de ácidos carboxílicos.

Determinación del pH del punto de carga cero (pH_{PZC}). El valor del pH requerido para dar una carga superficial neta cero designado como punto de carga cero (pH_{PZC}) se ha relacionado con el grado de oxidación del carbón activado.

Los resultados del método de valoración másica en la determinación del pH_{PZC} para el carbón activado

original y el tratado con ozono bajo diferentes tiempos de contacto se muestran en la Figura 4.

El pH_{PZC} para cada muestra se obtiene del valor asintótico que alcanza el pH al incrementar la fracción másica de carbón para diferentes condiciones iniciales de pH.

La Figura 5 resume la variación del pH_{PZC} con el incremento del tiempo de tratamiento con ozono. El valor del pH_{PZC} disminuye aproximadamente seis unidades después de 120 minutos de exposición

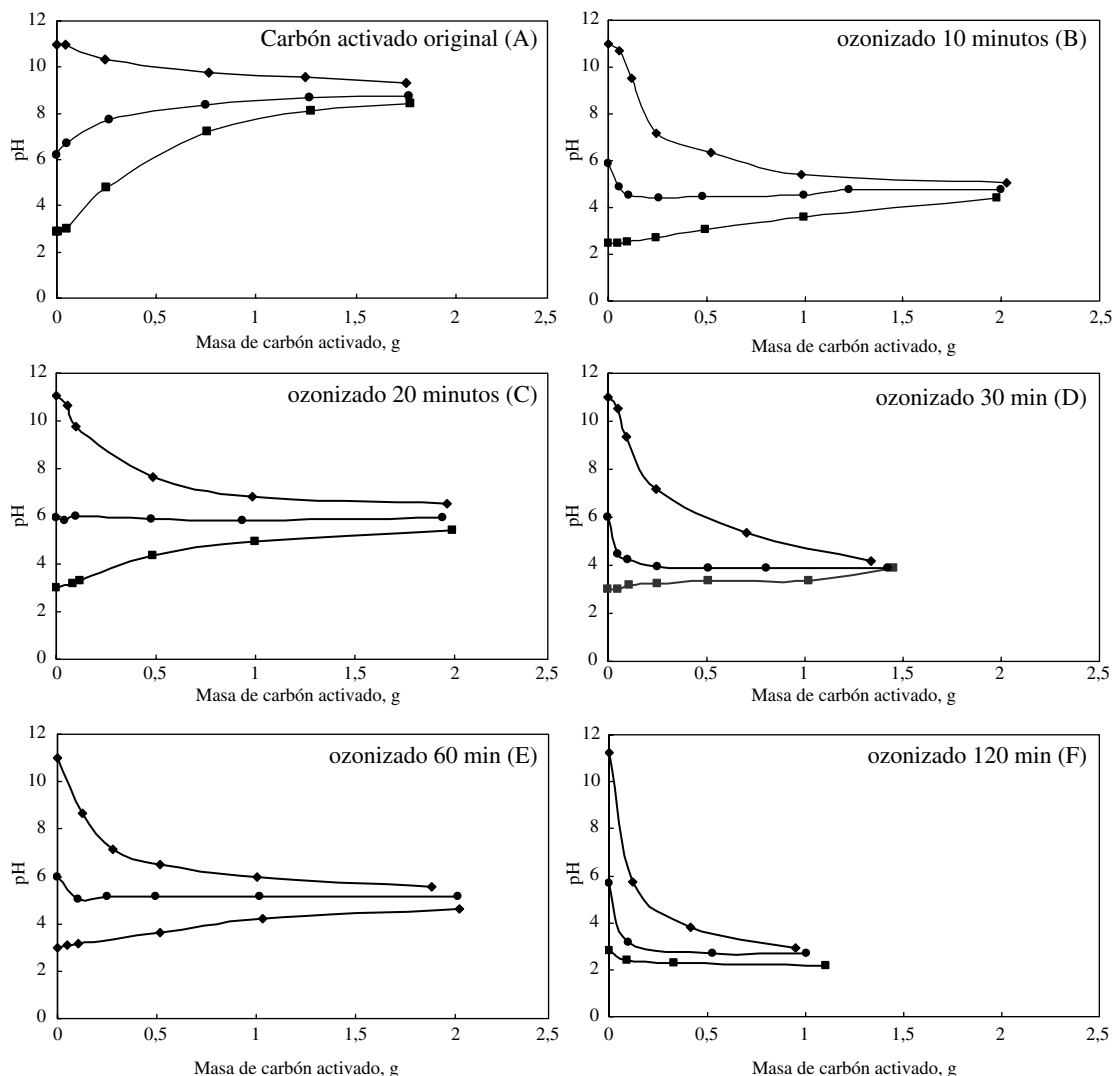


Figura 4. Determinación del pH_{PZC}. Carbón activado original (A), ozonizado 10 minutos (B), ozonizado 20 minutos (C), ozonizado 30 min (D), ozonizado 60 min (E), ozonizado 120 min (F). pH inicial = 11 (♦), pH inicial = 6 (●), pH inicial = 3 (■).

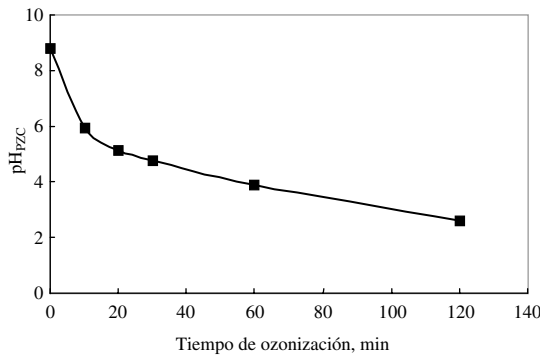


Figura 5. Variación del pH_{PZC} con el tiempo de exposición al ozono.

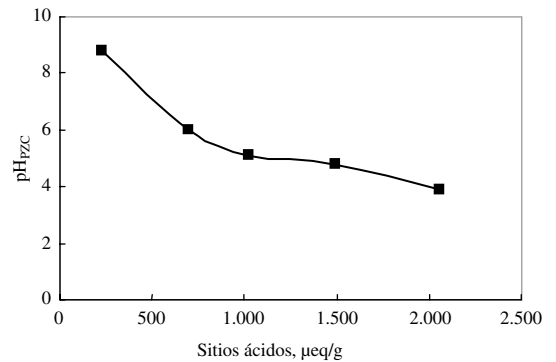


Figura 6. Relación entre el pH_{PZC} y la acidez superficial.

al ozono. En los primeros 10 minutos el pH_{PZC} de un valor inicial de 8,8 desciende a 6 unidades, aproximadamente.

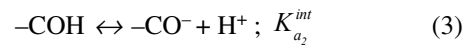
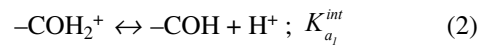
La disminución del pH_{PZC} está relacionada con el incremento del grado de oxidación de los grupos funcionales superficiales del carbón activado por la acción del ozono.

En la medida que el carbón activado se expone al tratamiento con el ozono los grupos ácidos generados serían los responsables principales del desarrollo de la carga superficial. Los resultados obtenidos a través de los análisis de DTP-MS y neutralización selectiva indican un aumento en el contenido de los grupos ácidos con el incremento del nivel de oxidación. La Figura 6 muestra los resultados anteriores al relacionar el valor del pH_{PZC} con la concentración de sitios ácidos sobre la superficie del carbón.

La información sobre la acidez superficial es importante para comprender el mecanismo de las reacciones de adsorción entre adsorbatos y el carbón activado. El carbón activado se ha clasificado en dos tipos, tipo-H y tipo-L, en función de su grado de acidez superficial [24].

El carbón activado tipo-H se plantea que se carga positivamente cuando se introduce en agua, puede adsorber ácidos fuertes y es hidrofóbico. Mientras que el carbón activado tipo-L se carga negativamente en agua, neutraliza bases fuertes y es hidrofílico [24]. Los grupos oxigenados y el contenido mineral del carbón se señalan que participan en el desarrollo de la carga superficial [17].

El grado de acidez superficial del carbón activado tratado con ozono se obtuvo a través del modelo de ionización superficial [25, 26]. El modelo no incluye la influencia de los componentes de la ceniza.



donde:

- COH₂⁺ representa los grupos superficiales hidroxilos protonados,
- COH representa los grupos superficiales hidroxilos neutros,
- CO⁻ representa los grupos superficiales hidroxilos ionizados.

Las constantes de acidez intrínsecas para la superficie del carbón, $K_{a_1}^{\text{int}}$ y $K_{a_2}^{\text{int}}$ se definen como:

$$K_{a_1}^{\text{int}} = \frac{\{-\text{COH}\}[\text{H}^+]}{\{-\text{COH}_2^+\}}, \text{ mol/L} \quad (4)$$

$$K_{a_2}^{\text{int}} = \frac{\{-\text{CO}^-\}[\text{H}^+]}{\{-\text{COH}\}}, \text{ mol/L} \quad (5)$$

donde:

[] indica la concentración de especies en la solución acuosa, mol/L,

{ } indica la concentración de especies superficiales, mol/g de CA.

La determinación de la constante de acidez superficial se realizó para muestras de carbón altamente oxidadas (30, 60 y 120 minutos) según procedimiento descrito por Barton y colaboradores [27]. Para ello, se utilizaron los resultados de la valoración másica a pH inicial 6 y se consideró que el contenido de sitios básicos era despreciable. Los resultados se indican en la Tabla 4.

Tabla 4. Valores del pK_a calculados para muestras de carbón activado altamente oxidadas.

Tiempo de ozonización, min	30	60	120
pK_a	7,8	5,9	3,9

El tratamiento con ozono reduce el pK_a del carbón activado. Inicialmente el carbón activado tiene un carácter básico, con el incremento del tiempo de tratamiento aparecen funciones con mayor fortaleza ácida. El valor del pK_a , así calculado, es el resultado global de los efectos inductivos de los grupos oxigenados de la superficie del carbón. El valor promedio del pK_a del carbón ozonizado por 120 minutos está en el rango de los valores que muestran los cetoácidos (ácido glioxílico, $O=CH-COOH$, $pK_a=3,34$) [28].

Análisis de las cenizas. El contenido total de cenizas del carbón activado, después del lavado con agua desionizada, fue de 6,6% (base masa seca). La Tabla 5 muestra la composición mineral de elementos mayores presentes en la ceniza, obtenida por fluorescencia de rayos-X.

Tabla 5. Análisis del contenido de la ceniza por fluorescencia de rayos X.

% de la ceniza									
Si	Ti	Al	Fe	Mn	Mg	Ca	Na	K	P
20,19	0,82	8,41	6,32	0,02	0,49	1,79	0,31	0,55	0,02

Análisis de las propiedades texturales

Área superficial BET y volumen de poros. En la Tabla 6 se reflejan los resultados de las áreas BET, del volumen de microporos y mesoporos obtenidos a partir del análisis cuantitativo de las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K para el carbón activado original y de las muestras sometidas a tratamiento con ozono.

Tabla 6. Propiedades texturales y adsortivas.

Tiempo de ozonización, min	0	10	20	30	60	120
Area BET, m ² /g	1.000	1.023	943	940	815	632
Microporos, cm ³ /g	0,46	0,47	0,44	0,44	0,38	0,3
Mesoporos, cm ³ /g	0,07	0,08	0,06	0,07	0,06	0,06
I. azul de metileno, mg/g	98,8	92,4	91,3	89,8	82,6	77,3

Se aprecia un ligero incremento del área después de 10 minutos de exposición al ozono seguido por una disminución paulatina en la medida que transcurre la ozonización. Un comportamiento similar se registra en el volumen de microporos. Durante el tratamiento el volumen de mesoporos se mantiene prácticamente constante.

Los resultados obtenidos se corresponden con los observados por otros autores que reportan variaciones en el área superficial aparente de muestras de carbón tratadas con ozono [22, 26]. Se plantea que en una primera etapa el comportamiento es similar al proceso de formación de los carbones activados donde se suministra un gas oxidante con el objetivo de abrir los poros en la estructura del carbón y, por consiguiente, se incrementa o mantiene el área superficial aparente. En una segunda etapa, producto de las reacciones de oxidación que tienen lugar, se plantea que ocurre una gasificación de las paredes y por tanto una disminución en el área superficial del carbón activado. Se menciona, además, que el tratamiento con ozono lleva a la quimiosorción de oxígeno que puede bloquear el acceso de las moléculas de adsorbato a los microporos.

Microscopía electrónica de barrido. En la Figura 7 se muestran micrografías de la superficie del carbón activado obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido. La Figura 7-A corresponde con el carbón activado original, las Figuras 7-B, 7-C, 7-D, 7-E, 7-F corresponden con el carbón activado tratado con ozono por 10, 20, 30, 60, 120 minutos, respectivamente.

Del análisis de las micrografías se puede apreciar el cambio que tiene lugar en la textura de la superficie del carbón. Una superficie rugosa, en el carbón original, se transforma a una más lisa en la medida

que el carbón se expone al tratamiento con el ozono. Lo anterior confirma el proceso de gasificación de la superficie del carbón que ha sido reportado por otros autores [22].

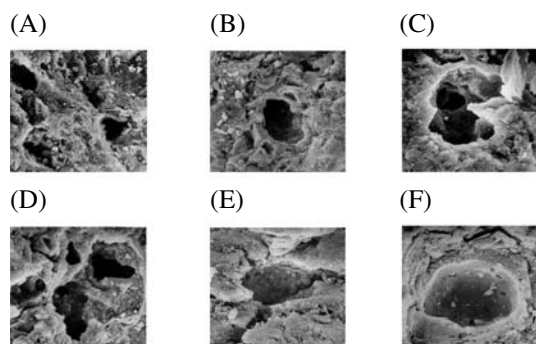


Figura 7. Micrograffías de microscopía electrónica de barrido (aumento de 800x). Carbón original (A), ozonizado 10 min (B), ozonizado 20 min (C), ozonizado 30 min (D), ozonizado 60 minutos (E), ozonizado 120 min (F).

Propiedades adsortivas

Índice de adsorción de azul de metileno. El azul de metileno es ampliamente utilizado para evaluar las propiedades de adsorción de los carbones activados [5]. La molécula de azul de metileno es apolar y tiene un diámetro mínimo de alrededor de 0,8 nm, lo que lleva a que los resultados de su adsorción generalmente se relacionen con los macroporos y mesoporos de la estructura del carbón activado [20].

En la Tabla 6 se muestra la adsorción de azul de metileno en el carbón activado original y de las muestras tratadas con ozono en el rango de 10-120, minutos de tiempo de contacto. La cantidad de azul de metileno adsorbido disminuye con el tiempo de tratamiento, lo que puede estar determinado por la acción oxidante que realiza el ozono sobre la estructura del carbón activado.

La exposición del carbón activado al ozono lleva no solo a la modificación en el contenido de los grupos que contienen oxígeno, sino también a una gasificación de parte de la estructura del carbón. Los resultados de la disminución en la adsorción de azul de metileno pueden estar relacionados con ambos factores. La transformación de los grupos funcionales del carbón a grupos mayoritariamente carboxílicos lleva a un cambio en la naturaleza apolar de la superficie del

carbón original, con la consiguiente disminución en la selectividad hacia moléculas apolares.

CONCLUSIONES

La utilización conjunta de ozono y carbón activado en procesos de tratamiento de aguas residuales y de emisiones gaseosas lleva a la modificación de las propiedades químicas superficiales del carbón activado, así como de sus propiedades adsortivas y texturales.

La exposición prolongada del carbón activado al ozono gaseoso transforma la composición química de la superficie del carbón, sitios básicos se transforman a ácidos debido a su oxidación. Durante el tratamiento se generan nuevos sitios ácidos, debido probablemente a la adición del ozono al doble enlace de la estructura del carbón. Después de tiempos largos bajo la acción del ozono, en la superficie del carbón predominan funciones oxigenadas del tipo carbonilos y carboxilos, siendo estas últimas las responsables principales del desarrollo de la carga superficial.

La transformación en la distribución de los grupos oxigenados en la superficie del carbón, producto de la acción del ozono, influye en las propiedades adsortivas del carbón original. De un carbón con naturaleza hidrofóbica se transforma en carbón hidrofílico con mayor selectividad hacia sustratos ionizados. La acción del ozono también repercute sobre las características texturales del carbón; el área superficial disminuye debido al ataque del carbón y al incremento en los grupos oxigenados que podrían impedir la difusión del nitrógeno al bloquear la entrada de los microporos. Este hecho, también hace que disminuya la capacidad de adsorción del carbón frente al azul de metileno.

La modificación de las propiedades químicas superficiales de los carbones activados repercutirá en su aplicación final. Para un uso eficiente del carbón activado como adsorbente y como promotor de reacciones es necesario realizar un estudio detallado del efecto de las características químicas superficiales del carbón activado en el tratamiento. Una respuesta adecuada a esta problemática es fundamental para el diseño de sistemas de tratamiento de compuestos tóxicos en base a ozono/carbón activado donde se optimice el uso de ambos reactivos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a FONDECYT (Proyectos N° 2000130 y 1980459) por el apoyo brindado en el desarrollo de la investigación.

REFERENCIAS

- [1] A.S.C. Chen, R.A. Larson and V.L. Snoeyink. "Importance of surface free radicals in an aqueous chlorination reaction (indan-ClO₂) promoted by granular activated carbon." *Carbon*. Vol. 22, Issue 1, pp. 63-75. 1984.
- [2] H. Juntgen and H. Kuhl. In *Chemistry and physics of carbon* (Edited by P.A. Thrower). Vol. 22, p. 145. Marcel Dekker. New York, NY, USA. 1989.
- [3] R.C. Bansal, J.B. Donnet and F. Stoeckli. "Active Carbon". Marcel Dekker. New York, NY, USA. 1988.
- [4] D.O. Cooney and X. Zhenpeng. "Activated carbon catalyzes reaction of phenolics during liquid-phase adsorption". *AIChE Journal*. Vol. 40, Issue 2, pp. 361-364. 1994.
- [5] F. Rodríguez-Reinoso. "Activated Carbon: Structure, characterization, preparation and applications". In: H. Marsh, E. Heintz and and F. Rodríguez-Reinoso. *Introduction to Carbon Technologies*. Universidad de Alicante. Alicante, España. 1997.
- [6] C.A. Zaror. "Enhanced oxidation of toxic effluents using simultaneous ozonation and activated carbon treatment". *J. Chem. Tech. Biotechnol.* Vol. 70, Issue 1, pp. 21-28. 1997.
- [7] C.A. Zaror, G. Soto, H. Valdés and H. Mansilla. "Ozonation of 1,2 Dihydroxybenzene in the Presence of Activated Carbon". *Wat. Sci. Tech.* Vol. 44, Issue 5, pp. 125-130. 2001.
- [8] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo and C.A. Zaror. "Degradation of naphthalenesulfonic acids by oxidation with ozone in aqueous phase". *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 4, Issue 7, pp. 1129-1134. 2002.
- [9] M. Sánchez-Polo, J. Rivera-Utrilla and C.A. Zaror. "Advanced oxidation with ozone of 1,3,6 naphthalenetrisulfonic acid in aqueous solution". *J. Chem. Tech. Biotechnol.* Vol. 77, Issue 2, pp. 148-154. 2002.
- [10] H. Valdés, M. Sánchez-Polo and C.A. Zaror. "Effect of ozonation on the activated carbon surface chemical properties and on 2-mercaptobenzothiazole adsorption". *Latin American Applied Research*. Vol. 33, Issue 3, pp. 219-223. 2003.
- [11] H. Valdés and C.A. Zaror. "Advanced treatment of benzothiazole contaminated waters: comparison of O₃, AC, and O₃/AC processes". *Wat. Sci. Tech.* Vol. 52, Issue 10-11, pp. 281-288. 2005.
- [12] H. Valdés, C.A. Zaror. "Ozonation of benzothiazole saturated-activated carbons: influence of carbon chemical surface properties". *J. Hazard. Mater.* Vol. 137, Issue 2, pp. 1042-1048. 2006.
- [13] H. Valdés and C.A. Zaror. "Heterogeneous and homogeneous catalytic ozonation of benzothiazole promoted by activated carbon: Kinetic approach". *Chemosphere*, Vol. 65, Issue 7, pp. 1131-1136. 2006.
- [14] M.A. Mondaca, V. Carrasco and C.A. Zaror. "Effect of simultaneous ozone and activated carbon treatment on 1,2-dihydroxybenzene mutagenic activity". *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. Vol. 64, Issue 1, pp. 59-65. 2000.
- [15] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.A. Mondaca and C.A. Zaror. "Effect of ozone and ozone/activated carbon treatments on genotoxic activity of naphthalenesulfonic acids". *J. Chem. Tech. Biotechnol.* Vol. 77, Issue 8, pp. 883-890. 2002.
- [16] H. P. Boehm. "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment". *Carbon*. Vol. 40, Issue 2, pp. 145-149. 2002.
- [17] J.S. Noh and J.A. Schwarz. "Effect of HNO₃ treatment on the surface acidity of activated carbons". *Carbon*. Vol. 28, Issue 5, pp. 675-682. 1990.
- [18] P.H. Emmett and D.S. McIver. "Adsorption of nitrogen on pure sodium chloride". *J. Phys. Chem.* Vol. 60, Issue 3, pp. 824-825. 1956.
- [19] M.M. Dubinin. "Fundamentals of the theory of adsorption in micropores of carbon adsorbents: Characteristics of their adsorption properties and microporous structures". *Carbon*. Vol. 27, Issue 3, pp. 457-467. 1989.
- [20] S.S. Barton. "The adsorption of methylene blue by activated carbon". *Carbon*. Vol. 25, Issue 3, pp. 343-350. 1987.
- [21] C.A. Leon y Leon, J.M. Solar, V. Calemma and L.R. Radovic. "Evidence for the protonation of

- basal plane sites on carbon". *Carbon*. Vol. 30, Issue 5, pp. 797-811. 1992.
- [22] V.R. Deitz, J.L. Bitner. "Interaction of ozone with adsorbent charcoals". *Carbon*. Vol. 11, Issue 4, 393-401. 1973.
- [23] J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, M.M.A Freitas and J.J.M. Órfão. "Modification of surface chemistry of activated carbons". *Carbon*. Vol. 37, Issue 9, pp. 1379-1389. 1999.
- [24] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla and J. Rivera-Utrilla. "Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions". In L.R. Radovic (Ed.). *Chemistry and Physics of Carbon*. Marcel Dekker. Vol. 27, pp. 227-405. New York, NY, USA. 2000.
- [25] M.O Corapcioglu and C.P. Huang. "The surface acidity and characterization of some commercial activated carbons". *Carbon*. Vol. 25, Issue 4, pp. 569-578. 1987.
- [26] H.-L. Chiang, C.P. Huang and P.C. Chiang. "The surface characteristics of activated carbon as affected by ozone and alkaline treatment". *Chemosphere*. Vol. 47, Issue 3, pp. 257-265. 2002.
- [27] S.S. Barton, M.J.B. Evans, E. Halliop and J.A.F. MacDonald. "Acidic and basic sites on the surface of porous carbon". *Carbon*. Vol. 35, Issue 9, pp. 1361-1366. 1997.
- [28] K.P.C. Vollhardt and N.E. Schore. "Organic Chemistry". Second Edition. W.H. Freeman and Company. ISBN 0716720108. New York, USA. 1994.