



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Farmacia
Programa de Doctorado en Ciencias y Tecnología Analítica

**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA DE UN
MATERIAL CON PROPIEDADES ADSORBENTES A
PARTIR DE CARBÓN MINERAL DE LAS MINAS DE LEBU:
“CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE TRIMETILAMINA EN
MATRICES ACUOSAS Y COMPORTAMIENTO
ELECTROQUÍMICO”**

Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias
y Tecnología Analítica

PAOLA ANDREA MÉNDEZ HERRERA
CONCEPCIÓN-CHILE
2017

Profesor Guía: Dr. Carlos Peña Farfal
Depto. de Química Inorgánica, Facultad de Química
Universidad de Concepción

TABLA DE CONTENIDOS

| | |
|--|-----------|
| Índice de Figuras | v |
| Índice de Tablas | ix |
| Agradecimientos | xiii |
| Resumen | xiv |
| CAPITULO 1: INTRODUCCION | 1 |
| 1.1 Carbón mineral | 2 |
| 1.2 Carbón activado | 5 |
| 1.3 Aplicaciones carbón activado | 8 |
| 1.4 Problemática medioambiental y carbón activado | 9 |
| 1.5 Metodologías analíticas | 12 |
| 1.5.1 Capacidad de adsorción del carbón activado | 12 |
| 1.5.2 Carbón activado en dispositivos electroquímicos | 15 |
| 1.6 Referencias Bibliográficas | 17 |
| CAPITULO 2: HIPOTESIS Y OBJETIVOS | 22 |
| 2.1 Hipótesis General | 22 |
| 2.2 Objetivo General | 22 |
| 2.2.1 Objetivos Específicos | 22 |
| CAPITULO 3: EXTRACCIÓN, MUESTREO Y CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICOS DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL CARBONES MINERALES Y MODIFICADOS | 23 |
| 3.1 Resumen | 23 |
| 3.2 Introducción | 24 |
| 3.3 Muestreo y preparación de la materia prima | 25 |
| 3.4 Métodos de caracterización físico-química de la materia prima | 27 |
| 3.4.1 Análisis Elemental | 27 |
| 3.4.2 Análisis Próximo | 28 |
| 3.4.3 Análisis azufre | 28 |
| 3.4.4 Análisis petrográfico | 28 |
| 3.4.5 Difracción de rayos X | 28 |
| 3.4.6 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier | 28 |
| 3.4.7 Microscopia Electrónica de Barrido | 29 |
| 3.4.8 Índice de Yodo | 29 |
| 3.5 Métodos y caracterización carbonos activados | 29 |
| 3.5.1 Análisis Elemental | 29 |
| 3.5.2 Análisis Próximo | 29 |
| 3.5.3 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier | 29 |
| 3.5.4 Microscopia Electrónica de Barrido | 29 |
| 3.5.5 Índice de Yodo | 29 |
| 3.5.6 Titulación Boehm | 30 |
| 3.5.7 pH en el punto de carga cero | 30 |

| | | |
|---|---|----|
| 3.6 | Resultados y Discusión | 30 |
| 3.6.1 | Muestreo y preparación de la materia prima | 30 |
| 3.6.2 | Caracterización físico-química de la materia prima | 31 |
| 3.6.3 | Análisis Petrográfico | 33 |
| 3.6.4 | Difracción de rayos X | 35 |
| 3.6.5 | Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier | 35 |
| 3.6.6 | Microscopia Electrónica de Barrido | 37 |
| 3.6.7 | Índice de Yodo | 37 |
| 3.7 | Conclusiones | 39 |
| 3.8 | Referencias bibliográficas | 39 |
| CAPITULO 4: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DE CARBONIZADOS OBTENIDOS MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO EN AMBIENTE INERTE A PARTIR DE LOS DIFERENTES CARBONES MINERALES. | | |
| | | 41 |
| 4.1 | Resumen | 41 |
| 4.2 | Introducción | 42 |
| 4.3 | Materiales y Metodologías | 43 |
| 4.3.1 | Análisis Elemental | 44 |
| 4.3.2 | Análisis Próximo | |
| 4.3.3 | Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier | 44 |
| 4.3.4 | Microscopia Electrónica de Barrido | 44 |
| 4.3.5 | Índice de Yodo | 44 |
| 4.3.6 | Titulación Boehm | 44 |
| 4.3.7 | pH en el punto de carga cero (pH _{pzc}) | 44 |
| 4.3.8 | Diseño Experimental | 44 |
| 4.4 | Resultados | 45 |
| 4.4.1 | Caracterización físico-química de los carbonizados | 45 |
| 4.4.2 | Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier | 46 |
| 4.4.3 | Microscopia Electrónica de Barrido | 47 |
| 4.4.4 | Índice de Yodo | 48 |
| 4.4.5 | Titulación Boehm | 49 |
| 4.4.6 | pH en el punto de carga cero (pH _{pzc}) | 49 |
| 4.4.7 | Diseño Experimental | 51 |
| 4.4.7.1 | Análisis de las muestras del Manto Chico | 51 |
| 4.4.7.2 | Análisis de las muestras del Manto Huitrero | 54 |
| 4.4.7.3 | Análisis de las muestras del Manto Ratón | 56 |
| 4.4.7.4 | Análisis de las muestras del Manto Alto | 58 |
| 4.4.7.5 | Análisis de las muestras del Manto Bronciento | 61 |
| 4.5 | Conclusiones | 63 |
| 4.6 | Referencias Bibliográficas | 64 |

| | |
|--|----|
| CAPITULO 5: PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DE CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO EN AMBIENTE OXIDANTE A PARTIR DE LOS CARBONIZADOS | 65 |
| 5.1 Resumen | 65 |
| 5.2 Introducción | 66 |
| 5.3 Materiales y Metodologías | 68 |
| 5.3.1 Análisis Elemental | 69 |
| 5.3.2 Análisis Próximo | 69 |
| 5.3.3 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier | 69 |
| 5.3.4 Microscopia Electrónica de Barrido | 69 |
| 5.3.5 Índice de Yodo | 69 |
| 5.3.6 Titulación Boehm | 69 |
| 5.3.7 pH en el punto de carga cero (pH _{pzc}) | 69 |
| 5.3.8 Diseño Experimental | 69 |
| 5.4 Resultados | 70 |
| 5.4.1 Caracterización físico-química de los carbonizados | 70 |
| 5.4.2 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier | 71 |
| 5.4.3 Microscopia Electrónica de Barrido | 71 |
| 5.4.4 Índice de Yodo | 72 |
| 5.4.5 pH en el punto de carga cero (pH _{pzc}) | 73 |
| 5.4.6 Titulación Boehm | 74 |
| 5.4.7 Diseño Experimental | 74 |
| 5.4.7.1 Análisis de las muestras del Manto Chico | 75 |
| 5.4.7.2 Análisis de las muestras del Manto Alto | 77 |
| 5.5 Conclusiones | 80 |
| 5.6 Referencias Bibliográficas | 81 |
| CAPITULO 6: ESTUDIO DE LA RETENCIÓN DE TRIMETILAMINA SOBRE CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO DE CARBÓN MINERAL PROVENIENTE DE MINA DE LEBU MEDIANTE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA EN FASE REVERSA CON DETECCIÓN DE FLUORESCENCIA EN MATRICES ACUOSAS (RP-HPLC-FL). | 82 |
| 6.1 Resumen | 83 |
| 6.2 Introducción | 84 |
| 6.3 Materiales y Metodologías | 85 |
| 6.3.1 Efecto del tiempo en la adsorción de Trimetilamina | 86 |
| 6.3.2 Efecto del pH en la solución inicial | 86 |
| 6.3.3 Efecto de la masa de Carbón Activado | 87 |
| 6.3.4 Método de derivatización y cromatográfico | 87 |
| 6.3.5 Parámetros Analíticos | 87 |
| 6.3.5.1 Linealidad | 87 |

| | | |
|--|---|-----|
| 6.3.5.2 | Límite de detección | 88 |
| 6.3.5.3 | Límite de cuantificación | 88 |
| 6.3.5.4 | Precisión | 88 |
| 6.3.5.4 | Exactitud | 88 |
| 6.4 | Resultados | 89 |
| 6.4.1 | Método de derivatización y cromatográfico | 89 |
| 6.4.2 | Parámetros Analíticos | 91 |
| 6.4.2.1 | Linealidad | 91 |
| 6.4.2.2 | Límite de detección y Límite de cuantificación | 92 |
| 6.4.2.3 | Precisión | 94 |
| 6.4.2.4 | Exactitud | 95 |
| 6.5 | Conclusiones | 99 |
| 6.6 | Referencias Bibliográficas | 99 |
| CAPITULO 7: ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO DE ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO PREPARADOS A PARTIR DE CARBONES MINERALES SUBBITUMINOSOS CHILENOS MODIFICADOS EN LA OXIDACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDROGENO. | | |
| | | 102 |
| 7.1 | Resumen | 102 |
| 7.2 | Introducción | 103 |
| 7.3 | Materiales y reactivos | 104 |
| 7.3 | Instrumentación y metodologías | 105 |
| 7.3.1 | Caracterización carbón mineral y carbonizado | 105 |
| 7.3.2 | Voltametría cíclica | 106 |
| 7.3.3 | Preparación de los electrodos de pasta de carbono | 106 |
| 7.4 | Resultados | 107 |
| 7.4.1 | Caracterización del carbón mineral original y modificado | 107 |
| 7.4.1.1 | Análisis elemental y próximo | 107 |
| 7.4.1.2 | Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier | 107 |
| 7.4.1.3 | Microscopia Electrónica de Barrido | 109 |
| 7.4.1.4 | Índice de Yodo | 111 |
| 7.4.1.5 | Titulación Boehm | 112 |
| 7.4.2 | Propiedades electroquímicas de los electrodos modificados | 113 |
| 7.5 | Conclusiones | 123 |
| 7.6 | Referencias Bibliográficas | 124 |
| CAPITULO 8: CONCLUSIONES GENERALES | | 125 |

INDICE DE FIGURAS

CAPITULO 1

| | |
|--|----|
| Figura 1.1 Nuevas tendencias en la industria carboquímica. | 2 |
| Figura 1.2 Distintos tipos de carbón en función de la presión y temperatura. La turba tiene el menor contenido de carbón, mayor humedad y menor poder calorífico, al haber sufrido menor presión tras su formación. | 3 |
| Figura 1.3 Ejemplo de estructura molecular del carbón mineral. | 4 |
| Figura 1.4 Estructura del carbón activado. | 6 |
| Figura 1.5 Estructura del Grafito. | 6 |
| Figura 1.6 Diferentes tamaños de poros que se pueden encontrar en los carbones activados. | 6 |
| Figura 1.7 Diferentes porosidades en la matriz de carbón activado disponibles para la adsorción de moléculas de diferentes tamaños. | 12 |
| Figura 1.8 Diagrama esquemático del montaje experimental: 1) Aire, 2) MM, 3) DSDM, 4) TMA, 5) Flujometro, 6) Cámara de mezclado, 7) Lecho de adsorción, 8) GC | 14 |

CAPITULO 3

| | |
|--|----|
| Figura 3.1 Columnas estratográficas generalizadas para los diferentes cuencas de carbón de la provincia de Arauco.[2] | 24 |
| Figura 3.2 Esquema del proceso de preparación y obtención de muestra utilizado en el estudio del carbón mineral de Lebu | 26 |
| Figura 3.3 Ubicación de la mina Mantos Negros en la ciudad de Lebu, Provincia de Arauco (obtenida de Google Earth) | 27 |
| Figura 3.4 Fotografías etapa de muestreo realizada en dependencias de la Mina Mantos Negros en sector de Lebu. | 31 |
| Figura 3.5 Micrografías obtenidas para el estudio de macerales en los carbones minerales de los diferentes mantos tanto para luz blanca y azul. | 34 |
| Figura 3.6 Compilado Perfiles de Difracción de Rayos X carbones de Lebu. M-1: MCH, M-2: MA, M-3: MR, M-4: MB, M-5: MH. (Q=Cuarzo, K=Caolinita, C=Calcita, D=Dolomita, P=Pirita) | 35 |
| Figura 3.7 Compilado de espectros de FT -IR de carbones minerales de Lebu con tratamiento de lavado con agua destilada a 60°C. a) MR, b) MH, c) MC, d) MB y e) MA | 36 |
| Figura 3.8 Micrografías SEM carbones minerales x100. a) MR b) MH, c) MCH d) MB e) MA. | 37 |

CAPITULO 4

- Figura 4.1** Compilado de espectros FT-IR para muestras de carbonizados expuestas a tratamiento térmico en ambiente de N₂ a 150 mL/min, temperatura 750°C y tiempo de residencia 60 minutos. a) CMB, b) CMCH, c) CMH, d) CMR y e) CMA. 46
- Figura 4.2** Micrografías SEM carbonizados. a) CMR, b) CMH, c) CMCH, d) CMB, e) CMA. Tratamiento con corriente N₂ a 150 mL/min, temperatura 750°C y tiempo de residencia 60 minutos.100x. 48
- Figura 4.3** Gráficos obtenidos para análisis pH_{pcz} para MCH, MA, CMCH y CMA obtenidos incubando las muestras por 48 horas con agitación cada 12 horas a temperatura ambiente. 50
- Figura 4.4** Gráfica de la superficie de respuesta tridimensional obtenida para el manto Chico. 54
- Figura 4.5** Gráfica de la superficie de respuesta tridimensional obtenida para el manto Alto. 61

CAPITULO 5

- Figura 5.1** Representación esquemática de los principales grupos superficiales que pueden encontrarse en un carbón. 67
- Figura 5.2** Esquema del carácter ácido de algunos grupos oxigenados (carboxilos, hidroxilos y lactonas) y del carácter básico de los electrones deslocalizados del plano basal y de grupos oxigenados (tipo pirona, tipo quinona y tipo cromeno) 68
- Figura 5.3** Compilado de espectros FT-IR para muestras de carbones activados expuestas a tratamiento térmico en ambiente de CO₂ a 100 mL/min, temperatura 950°C y tiempo de residencia 180 minutos. a) CAMCH, b) CAMA 71
- Figura 5.4** Micrografías SEM carbones activados. a) MCH b) MA 72
- Figura 5.5** Gráficos obtenidos para análisis pH_{pcz} para CAMCH, CAMA, CAC obtenidos incubando las muestras por 48 horas con agitación cada 12 horas a temperatura ambiente. 73
- Figura 5.6** Gráfica de la superficie de respuesta tridimensional obtenida para el CAMCH. 77
- Figura 5.7** Gráfica de la superficie de respuesta obtenida para el CAMA. 80

CAPITULO 6

- Figura 6.1** Estructura química para 9-fluorenilmetil cloroformiato. 85
- Figura 6.2** Esquema de reacción propuesta para derivatización TMA-FMOC. 90
- Figura 6.3** Cromatogramas para a) blanco (agua) b) TMA 10 mg/L obtenidos con FMOC 1mM, 70:30 Buffer acetato/Acetonitrilo a 1,2 mL/min y detección $\lambda_{Ex/Em} = 263/313$ nm. 90
- Figura 6.4** Curva de calibración para la derivatización y posterior detección cromatográfica de TMA por triplicado en un rango de 0-10 mg/L. 92
- Figura 6.5** Cromatogramas obtenidos para: a) Agua b) Muestra 4 mg/L c) 4 mg/L + recarga 2 mg/L d) 4 mg/L + recarga 2 mg/L. FMOC 1mM, 70:30 Buffer acetato/Acetonitrilo a 1,2 mL/min y detección $\lambda_{Ex/Em} = 263/313$ nm. 95
- Figura 6.6** Gráfico del efecto del tiempo de contacto en la retención de TMA en CAMCH y CAC. 97
- Figura 6.3** Gráfico del efecto del pH en la adsorción de TMA a diferentes tiempos de retención. 97

CAPITULO 7

- Figura 7.1.** Voltamperometría cíclica. (a) Señal de excitación en voltamperometría cíclica. (b) Voltamperograma cíclico. 104
- Figura 7.2** Compilado de espectros de FT-IR de carbones minerales de Lebu con tratamiento de lavado con agua destilada a 60°C. a) MR, b) MH, c) MC, d) MB y e) MA. 108
- Figura 7.3** Compilado de espectros FT-IR para muestras de carbones minerales expuestas a tratamiento térmico en ambiente de N₂ a 150 mL/min, temperatura 750°C y tiempo de residencia 60 minutos. a) MB, b) MC, c) MH, d) MR y e) MA. 109
- Figura 7.4** Micrografías SEM carbones minerales. a) Manto Ratón, b) Manto Huitrero, c) Manto Chico, d) Manto Bronciento, e) Manto Alto. 110
- Figura 7.5** Micrografías SEM carbones minerales. a) Carbonizado Manto Ratón, b) Carbonizado Carbonizado Manto Huitrero, c) Carbonizado Manto Chico, d) Carbonizado Manto Bronciento, e) Carbonizado Manto Alto. Tratamiento con corriente N₂ a 150 mL/min, temperatura 750°C y tiempo de residencia 60 minutos.100x. 111
- Figura 7.6** Voltamperogramas para electrodo de carbón activado comercial con adición de alícuotas de una solución de 1×10^{-3} mol/L de H₂O₂, velocidad barrido 50 mV/s. 113
- Figura 7.7** Voltamperogramas cíclicos de electrodos hechos con carbón manto alto con a) TT1, b) TT2 y c) TT3. Adición solución de 1×10^{-3} mol/L 114

| | |
|---|-----|
| de H ₂ O ₂ (alícuotas de 100 μL ,200 μL y 300 μL), tampón de fosfato 0,1 M pH 7,4, rango de 0-1,5 V y velocidad de barrido de 50 mV/s. | |
| Figura 7.8 Voltamperogramas cíclicos de electrodos hechos con carbón manto bronciento con a) TT1, b) TT2 y c) TT3. Adición solución de 1x10 ⁻³ mol/L de H ₂ O ₂ (alícuotas de 100 μL ,200 μL y 300 μL), tampón de fosfato 0,1 M pH 7,4, rango de 0-1,5 V y velocidad de barrido de 50 mV/s. | 115 |
| Figura 7.9 Voltamperogramas cíclicos de electrodos hechos con carbón manto ratón con a) TT1, b) TT2 y c) TT3. Adición solución de 1x10 ⁻³ mol/L de H ₂ O ₂ (alícuotas de 100 μL ,200 μL y 300 μL), tampón de fosfato 0,1 M pH 7,4, rango de 0-1,5 V y velocidad de barrido de 50 mV/s. | 116 |
| Figura 7.10 Voltamperogramas cíclicos de electrodos hechos con carbón manto chico con a) TT1, b) TT2 y c) TT3. Adición solución de 1x10 ⁻³ mol/L de H ₂ O ₂ (alícuotas de 100 μL ,200 μL y 300 μL), tampón de fosfato 0,1 M pH 7,4, rango de 0-1,5 V y velocidad de barrido de 50 mV/s. | 117 |
| Figura 7.11 Voltamperogramas cíclicos de electrodos hechos con carbón manto Huitrero con a) TT1, b) TT2 y c) TT3. Adición solución de 1x10 ⁻³ mol/L de H ₂ O ₂ (alícuotas de 100 μL ,200 μL y 300 μL), tampón de fosfato 0,1 M pH 7,4, rango de 0-1,5 V y velocidad de barrido de 50 mV/s. | 118 |
| Figura 7.12 Voltamperogramas de los carbones oxidados e impregnados con solución de Fe 0,2 mol/L a) Carbón activado b) Manto Huitrero | 120 |
| Figura 7.13 Voltamperogramas realizados con distintas soluciones soportes para un electrodo fabricado con carbón manto Huitrero oxidado e impregnado con Fe a) pH 1,20 b) pH 3,07 c) pH 9,05. | 122 |

CAPITULO 8

| | |
|---|-----|
| Figura 8.1: Propuesta de adsorción de la Trimetilamina en el carbón activado, mediado principalmente por grupos oxigenados presentes en la estructura del carbón | 126 |
| Figura 8.2: Reacción del H ₂ O ₂ sobre la superficie del carbón activado con grupos básicos o reductores | 126 |

INDICE DE TABLAS

CAPITULO 1

| | |
|--|----|
| Tabla 1.1: Propiedades químicas de la trimetilamina utilizada como adsorbato | 13 |
|--|----|

CAPITULO 3

| | |
|---|----|
| Tabla 3.1: Análisis Elemental y Próximo de carbones Mina Mantos Negros. | 32 |
| Tabla 3.2: Relación en masa H/C y O/C para carbones minerales en estudio. | 32 |
| Tabla 3.3: Resultados para análisis de Índice de Yodo para los diferentes mantos y sus carbonizados. | 38 |

CAPITULO 4

| | |
|---|----|
| Tabla 4.1: Tabla de parámetros de temperatura (°C) y tiempo de residencia (minutos) para diseño experimental del proceso de carbonización de los carbones minerales. | 45 |
| Tabla 4.2: Análisis Elemental y Próximo de Carbonizado Manto Chico (CMCH) y Carbonizado Manto Alto (CMA) | 45 |
| Tabla 4.3: Resultados para análisis de Índice de Yodo para los diferentes carbonizados obtenidos mediante tratamiento térmico a diferentes | 48 |
| Tabla 4.4: Resultados de titulaciones ácido-base según método propuesto por Boehm para los CMCH y CMA. | 49 |
| Tabla 4.5: Índices de yodo obtenido para los diferentes experimentos a partir del manto Chico. | 51 |
| Tabla 4.6: Análisis de Varianza obtenido para Manto Chico. | 52 |
| Tabla 4.7: Coeficientes obtenidos para el Manto chico desde MODDE 7.0 | 52 |
| Tabla 4.8: Índices de yodo obtenido para los diferentes experimentos a partir del manto Huitrero | 55 |
| Tabla 4.9: Análisis de Varianza obtenido para Manto Huitrero. | 55 |
| Tabla 4.10: Coeficientes obtenidos para el Manto Huitrero desde MODDE 7.0 | 56 |
| Tabla 4.11: Índices de yodo obtenido para los diferentes experimentos a partir del manto Ratón. | 57 |
| Tabla 4.12: Análisis de Varianza para carbón del manto Ratón. | 57 |
| Tabla 4.13: Coeficientes obtenidos para el Manto Ratón desde MODDE 7.0 | 58 |

| | |
|---|----|
| Tabla 4.14: Índices de yodo obtenidos para los diferentes experimentos a partir del manto Alto. | 58 |
| Tabla 4.15: Análisis de Varianza para carbón del manto Alto. | 59 |
| Tabla 4.16: Coeficientes obtenidos para el Manto Alto desde MODDE 7.0 | 59 |
| Tabla 4.17: Índices de yodo obtenidos para los diferentes experimentos a partir del manto Bronciento | 61 |
| Tabla 4.18: Análisis de varianza del manto Bronciento | 62 |
| Tabla 4.19: Tabla de coeficientes para el carbonizado del manto Bronciento | 62 |

CAPITULO 5

| | |
|--|----|
| Tabla 5.1: Tabla de parámetros de temperatura (°C) y tiempo de residencia (minutos) para diseño experimental del proceso de activación de los carbones minerales. | 70 |
| Tabla 5.2: Análisis Elemental y Próximo de carbonizados | 70 |
| Tabla 5.3: Resultados para análisis de Índice de Yodo para los diferentes mantos y sus carbonizados. | 73 |
| Tabla 5.4: Resultados de titulaciones ácido-base obtenidas mediante el método propuesto por Boehm para los CAMCH, CAMA y CAC. | 74 |
| Tabla 5.5: Índices de yodo obtenido para los diferentes experimentos a partir del manto Chico. | 75 |
| Tabla 5.6: Análisis de varianza para CAMCH. | 75 |
| Tabla 5.7: Coeficientes obtenidos para el CAMCH desde MODDE 7.0 | 76 |
| Tabla 5.8: Índices de yodo obtenidos para los diferentes experimentos a partir del CAMA | 78 |
| Tabla 5.9: Análisis de varianza del CAMA. | 78 |
| Tabla 5.10: Tabla de coeficientes para el carbonizado del CAMA desde MODDE 7.0 | 79 |

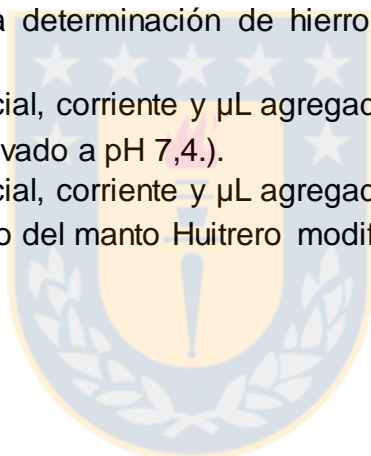
CAPITULO 6

| | |
|---|----|
| Tabla 6.1: Condiciones optimizadas de elución. | 89 |
| Tabla 6.2: Resultados de estudio de linealidad mediante método batch para la derivatización y posterior detección cromatográfica de TMA. | 91 |
| Tabla 6.3: Resultados para ANOVA de los datos obtenidos para la curva de calibración de TMA | 92 |
| Tabla 6.4: Valores obtenidos para 10 medidas del blanco de la curva de calibración de TMA. | 93 |
| Tabla 6.5: Señales analíticas (altura) obtenidas para las muestras de 4 mg/L de TMA medidas en un rango de tiempo de 0-8 horas. | 94 |

| | |
|---|----|
| Tabla 6.6: Señales analíticas (altura) obtenidas para las muestras de 4 mg/L de TMA medidas en un rango de tiempo de 1-7 días. | 94 |
| Tabla 6.7: Valores de alturas para estudio de recuperación. | 95 |
| Tabla 6.8: Porcentajes e recuperación del analito | 96 |
| Tabla 6.9: Resultados obtenidos para el estudio del efecto de la masa de carbón activo a diferentes tiempos de agitación. | 98 |

CAPITULO 7

| | |
|---|-----|
| Tabla 7.1: Análisis Próximo y elemental de carbones Mina Mantos Negros. | 107 |
| Tabla 7.2: Resultados para análisis de Índice de Yodo para los diferentes mantos y sus carbonizados. | 112 |
| Tabla 7.3. Resultado para titulación Boehm e identificación de sitios activos carboxilos del carbón activado y del Manto Huitrero (con y sin oxidar). | 112 |
| Tabla 7.4: Resultado para determinación de hierro inicial en carbones estudiados | 119 |
| Tabla 7.5: Datos de potencial, corriente y μL agregados de solución H_2O_2 1×10^{-1} M para carbón Activado a pH 7,4.). | 123 |
| Tabla 7.6: Datos de potencial, corriente y μL agregados de solución H_2O_2 1×10^{-1} M para carbonizado del manto Huitrero modificado a pH 9,05. | 123 |



AGRADECIMIENTOS

A Dios por brindarme siempre su fortaleza, por acompañarme y levantarme de los tropiezos de la vida para continuar.

A mis padres que incondicionalmente han apoyado cada paso que he dado en mi vida, sin cuestionarme, pero sí con su mano firme que ha impedido que decline mis proyectos. A ellos debo mi formación académica y la finalización de este trabajo.

A mi Padre por ser el principal gestor de la idea principal de este trabajo, pensando siempre en mejorar la calidad de vida de los habitantes de la Provincia de Arauco.

A mi pareja, compañero de vida, y mis hijos que me acompañaron en este largo proceso de formación profesional.

A mi Director de tesis, Profesor Carlos Peña FarFal por su dedicación, paciencia y asesoría constante, que permitieron culminar este trabajo.

A todos mis compañeros del grupo de trabajo de LABEL del departamento de Análisis Instrumental, por esos entretenidos y amenos días de trabajo.

A la Universidad de Concepción, por brindarme un espacio para el desarrollo y ampliación de mis conocimientos.

A la Facultad de Farmacia e Ingeniería Química, que con su apoyo, me brindaron la oportunidad de continuar con este proyecto.

A Don Edgard Salgado, representante de Minera Mantos Negros de Lebu, por su apoyo y aporte financiero para la realización de este trabajo.

A Conicyt por su apoyo financiero mediante la adjudicación de la Beca de Doctorado Nacional convocatoria año 2011 y Tesis de Postgrado en la Industria convocatoria año 2011 código Proyecto 78111107.

A Innova Biobío por su apoyo financiero mediante la adjudicación del “Apoyo a la realización de tesis o trabajo profesional de educación superior de pre y post grado”, código Proyecto 97.

A todas aquellas personas que de alguna u otra manera ayudaron en el desarrollo y culminación de este trabajo.

RESUMEN

El trabajo pretende dar un valor agregado a un importante recurso natural como es el carbón, orientándolo a un buen manejo ambiental, de crecimiento, desarrollo social y económico del país, aplicándolo como materia prima para el desarrollo de nuevos materiales carbonosos para control de emisiones generadas por diferentes industrias, tales como la pesquera, alimenticia, entre otras. Estas emisiones han traído grandes problemas a las poblaciones cercanas a ellas, debido a que contienen compuestos como trimetilamina (aminas en general), uno de los principales causantes de los malos olores percibidos por la población, problema que no es nuevo en nuestro país.

Es importante tener presente que cada carbón tiene un comportamiento particular y características propias, lo que hace que los resultados sean innovadores en Chile, ya que no se encuentra descrito bibliográficamente algún trabajo relacionado con el tema específico para carbón mineral, y mucho menos de la provincia de Arauco, zona con una compleja historia carbonífera, por lo tanto los resultados no podrían ser 100% comparados con otros estudios presentes en la literatura, si bien estos no dejan de ser una importantes referencia bibliográfica en cuanto a metodologías utilizadas..

La caracterización de la materia prima es una etapa fundamental, ya que de la composición química del carbón, tanto orgánica como inorgánica se derivan la calidad del carbón (lo que se define como rango) y sus diferentes aplicaciones. El análisis próximo, análisis elemental, análisis petrográfico y análisis por espectrofotometría de absorción atómica del carbón mineral darán a conocer su composición química. Para conocer un poco más sobre su estructura y superficie se realizarán análisis de espectroscopia Infrarroja de FTIR, difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido.

Mediante tratamientos termo analíticos se logró aumentar la superficie específica, procedimiento realizado en dos etapas (carbonización o pirolisis y activación). La estructura de los poros y su tamaño son consecuencias directas del proceso de carbonización y de la materia prima empleada. Se realizó un diseño experimental para optimizar las condiciones de trabajo (temperatura y tiempo de residencia en horno tubular) en el aumento de la superficie específica del carbón mineral.

Los estudios demostraron que los carbones modificados y con mayores superficies específicas tienen capacidad adsorbente para TMA en fase acuosa comparable con un carbón activado comercial y de mayor superficie específica, trabajando a pH 9. Siendo los carbones modificados con mayor presencia de grupos oxigenados los que presentaron mejor comportamiento.

También se demostró la capacidad electro analítica de los carbones en estudio, aplicándolos en la preparación de electrodos de pasta de carbono en la oxidación de H_2O_2 . Este estudio es de gran importancia, pues de acuerdo a los resultados, el manto huitrero, que es un carbón de muy poca demanda comercial, es el que presenta los mejores resultados, dado un valor agregado a un carbón que actualmente no se comercializa

CAPITULO 1

1. INTRODUCCIÓN

El carbón es el recurso fósil más abundante en el mundo. La agencia Internacional de Energía (IEA) estima que existen reservas en el mundo de alrededor de 1000 billones de toneladas de carbón, repartidas en más de 70 países. Al ritmo actual se calcula que existen reservas seguras para 133 años, mientras que para el petróleo y el gas, los tiempos de agotamiento de las reservas son 42 y 60 años, respectivamente [1].

La minería del carbón chileno se remonta a la época colonial. En Chile los yacimientos de carbón se localizan en diferentes zonas, ubicadas principalmente en las provincias de Concepción, Arauco, Valdivia y Magallanes.

La actividad carbonífera se ha caracterizado por requerir una gran mano de obra, con respecto a otras actividades mineras. En el caso de Chile, esta situación se manifiesta en la creación de importantes ciudades en torno al carbón, como es el caso de la ciudad de Lota. De esta forma, a comienzos del siglo XX, la producción del carbón se concentraba en Coronel (44,1%) y Lota (32,6%), además de Curanilahue (13,7%) y Lebu (5,6%) [2]. El impacto del carbón en los centros poblados se observa con claridad en la evolución poblacional de los principales centros mineros de la VIII región.

Pero este gran auge del carbón en Chile se vio truncado por el decaimiento de la industria del carbón en región pasando de una grave crisis económica, hasta el cierre de la mayoría de las minas de la zona.

Actualmente, en Chile hay un bajo consumo del carbón nacional y una pobre generación de dinámicas económicas frente a la consolidación de una industria del carbón. Esta tendencia se contradice con la mentalidad que se tiene a nivel internacional, donde los países ricos en carbón, están generando nuevas tecnologías, en torno a la industria carboquímica, la que puede generar importantes divisas, gracias a la obtención de productos con alto valor agregado.

En los países con un papel preponderante en relación con el recurso carbonífero, como Estados Unidos, Francia, Alemania, Reino Unido, Rusia, China, India, Colombia y Brasil muestra una fuerte coincidencia en los temas asociados con el desarrollo, conocimiento, generación y aplicación de tecnologías avanzadas en la industria del carbón, cuya dirección está orientada a la búsqueda de ciclos completos y cerrados tendientes a cero residuos [3]. Indudablemente esta tendencia conlleva a una mayor apuesta de recursos financieros, de infraestructura, generación de competencias de alto nivel, con la implementación a largo plazo de una nueva industria generada al alero de la extracción del carbón. La figura 1.1

muestra las nuevas tendencias que se están generando a partir del carbón con el fin de darle un valor agregado a este recurso.

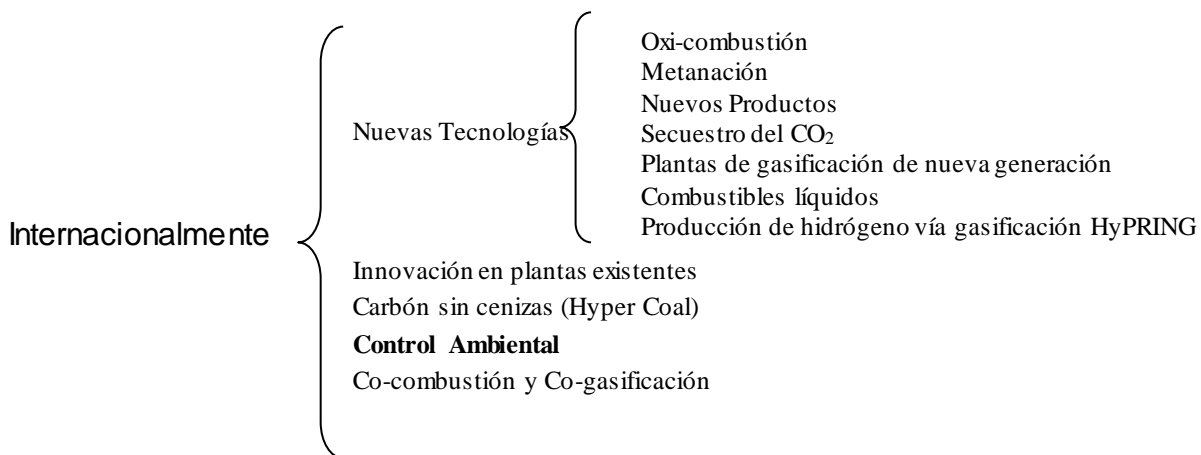


Figura 1.1. Nuevas tendencias en la industria carboquímica [4]

Tomando en cuenta este escenario internacional, es necesario dar una mirada más amplia a este recurso natural abundante en nuestro país, buscando nuevas aplicaciones de sus derivados y como materia prima para nuevos productos.

1.1 CARBÓN MINERAL

El origen del carbón es la descomposición de vegetales terrestres que se acumulan en zonas pantanosas de poca profundidad. Estos restos se van acumulando y quedan cubiertos de agua, como consecuencia, desprovistos del oxígeno del aire, el que los degradaría. Entonces comienza una lenta transformación por la acción de bacterias anaerobias (microorganismos que no necesitan oxígeno). Con el tiempo se produce un aumento del contenido de carbono. La mantención del ambiente anaerobio permite que continúe el proceso de carbonización. Se estima que una capa de carbón de un metro de espesor proviene de la transformación por diferentes procesos durante la diagénesis de más de diez metros de limos carbonosos.

En las cuencas carboníferas las capas de carbón están intercaladas con otras capas de rocas sedimentarias como areniscas, arcillas, conglomerados y, en algunos casos, rocas metamórficas como esquistos y pizarras. Esto se debe a la forma y el lugar donde se genera el carbón.

Los carbones son rocas sedimentarias heterogéneas tanto en su composición orgánica (macerales) como inorgánica (minerales), formadas hace millones de años a partir de materia vegetal. Los componentes orgánicos se clasifican de acuerdo a sus propiedades físico-químicas en tres grupos, vitrinita, liptinita e inertinita. La fracción mineral está representada por carbonatos, arcillas, sulfuros u óxidos [5].

Los carbones, dependiendo su formación pueden tener diferentes rangos, que van desde la turba (menor rango) a la antracita (mayor rango). Aún los de un mismo rango, pueden mostrar diferencias físicas, químicas y aplicaciones tecnológicas. Estas diferencias son marcadas en los carbones de bajo rango, pero van disminuyendo a medida que aumenta el rango hasta casi desaparecer en la antracita.

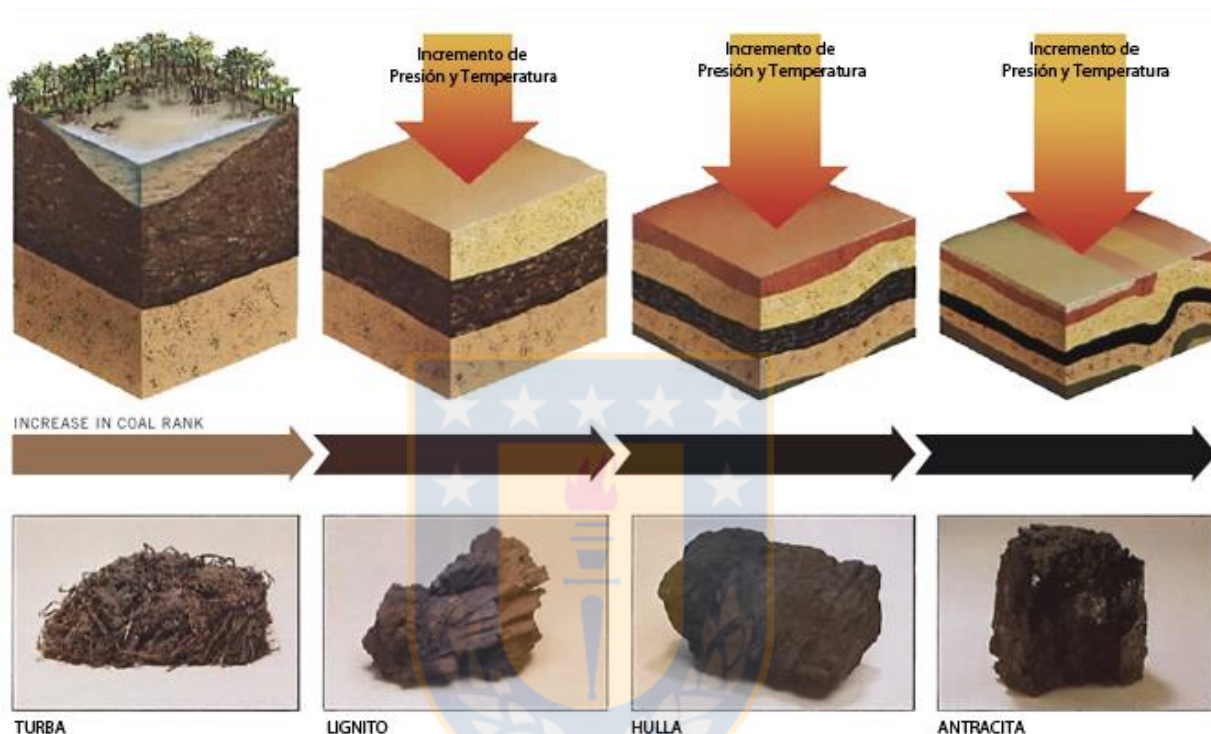


Figura 1.2: Distintos tipos de carbón en función de la presión y temperatura. La turba tiene el menor contenido de carbón, mayor humedad y menor poder calorífico, al haber sufrido menor presión tras su formación. (<https://fuentesdeenergiatecno.wordpress.com/2-combustibles-fosiles/carbon/>)

El carbón está formado por entidades polinucleadas que incluyen sistemas aromáticos e hidroaromáticos. Estos sistemas aumentan en tamaño de bajo a alto rango. Es notable la relativa abundancia de estructuras de anillos simples y dobles enlaces, y la ausencia de sistemas con cuatro anillos aromáticos. Un modelo reciente asume que el carbón está formado por unidades aromáticas e hidroaromáticas, de las cuales tres o cinco anillos están enlazados por cortos puentes alifáticos y de éter formando agregados macromoleculares [6].

Dentro de la complejidad del carbón, los elementos químicos que lo forman están distribuidos entre sus partes orgánica e inorgánica en una variedad de modos. Los elementos principales del carbón, carbono, hidrógeno, nitrógeno, oxígeno y azufre, con concentraciones de más de 1000 ppm, componen fundamentalmente la materia orgánica del carbón. El silicio, aluminio, hierro, calcio, magnesio, manganeso,

titanio, potasio, sodio y fósforo son los elementos mayores y menores de la materia mineral del carbón, con un rango de concentraciones de 100 a 1000 ppm. Adicionalmente, la mayoría de los elementos químicos del sistema periódico, también se encuentran presentes en el carbón, aunque en niveles de contenido muy bajos (<100 ppm) y por tal razón son considerados elementos trazas. Ellos están asociados tanto a la materia orgánica como la inorgánica y su asociación puede cambiar en los carbones de diferente procedencia, además, en un cierto carbón un elemento traza puede estar presente en más de una forma [7].

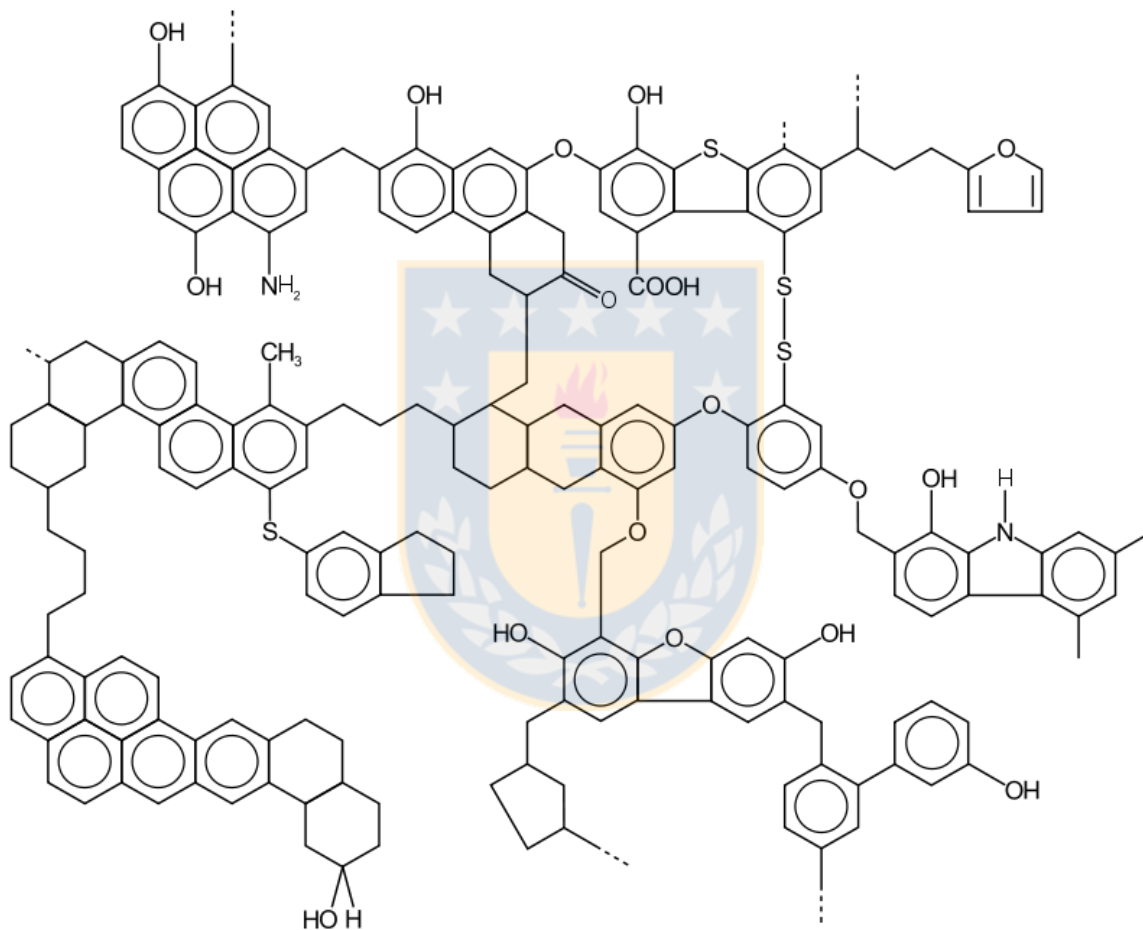


Figura 1.3. Ejemplo de estructura molecular del carbón mineral.[7]

Diferentes carbones minerales exhiben un considerable número de variaciones en cuanto a su comportamiento de volatilización, debido a que tienen diferentes extensiones de carbonificación. El grado de aromatización en la estructura del carbón aumenta con el incremento en el rango del carbón. La información de su composición maceral es un parámetro de importancia sobre la desvolatilización y la conversión del carbón.

1.2 CARBÓN ACTIVADO

Cualquier material con un alto contenido de carbono es susceptible a ser transformado en carbón activado. De hecho, el carbón mineral, maderas y cáscaras de coco son las materias más comunes en la producción de este material a nivel mundial. Por otro lado, existen otros precursores que también se han investigado, tales como cáscara de almendra, cuercos de aceitunas, cuercos de duraznos, etc. [8]. Alrededor de un tercio de la producción mundial de carbón activado es a partir de carbón mineral de tipo bituminoso, sobre el 50% de la producción de carbón activado de China y USA utilizan como materia prima el carbón mineral [9].

Para la producción de carbón activado se debe partir de una materia prima con propiedades bien definidas, tales como abundancia, dureza, estructura inherente de poros, alto contenido de carbono, bajo contenido de ceniza y alto rendimiento en masa durante el proceso de carbonización. [10]

Es un adsorbente muy versátil, porque el tamaño y distribución de sus poros pueden ser controlados para satisfacer las necesidades de la tecnología actual y futura. Por otra parte, mediante una adecuada selección del precursor, método de activación y control de las variables del proceso de producción, las propiedades adsorbentes del producto pueden ser adaptadas para cumplir necesidades tan diversas como la purificación de aguas o el control de emisiones de gasolina de los automóviles [11]. Los métodos de activación consisten básicamente en el desarrollo de poros en un material carbonoso por medio de reacciones químicas. Muchos métodos de activación se han usado para diferentes tipos de carbones y para diversas aplicaciones, entre ellos el método de activación con gas es el más importante. Este proceso también se conoce como activación termocatalítica. Algunos gases o agentes activadores más utilizados son el CO_2 y el vapor de agua, cuya finalidad es aumentar la porosidad y el área superficial o superficie específica del carbón, por medio de procesos catalíticos sobre la superficie de éste a una temperatura lo suficientemente alta para eliminar la mayor parte de los constituyentes volátiles y parte de los átomos de carbono. Estos agentes activadores no son efectivos para todos los tipos de carbones. Se ha demostrado que esta efectividad depende del rango del carbón [12]. Por otro lado tenemos la activación química que involucra la adición de reactivos químicos para que el carbón sea parcialmente oxidado con el fin de aumentar el tamaño de sus poros. Esta oxidación se puede realizar con ácidos para promover una modificación química que incrementa la reactividad de la superficie externa del carbón y para permitir facilidad de acceso a su superficie interna. Este proceso es generado por reacciones de deshidratación química que tienen lugar a temperaturas más bajas [13].

La elevada superficie específica facilita la adsorción física de gases y vapores de mezclas gaseosas o sustancias dispersas en líquidos. La estructura del carbón activado está constituida por un conjunto irregular de capas de carbono, con

espacios que constituyen la porosidad (Figura 1.4). Este ordenamiento al azar de las capas y el entrecruzamiento entre ellas impiden el ordenamiento de la estructura para dar grafito (Figura 1.5), aún cuando se someta a tratamientos térmicos de hasta 3000°C. Los carbones activados, pueden presentar elevadas superficies específicas, del orden de 500 m²/g e incluso llegar a los 3000 m²/g. Los elevados valores de superficie específica se deben en gran medida a la porosidad que presentan los materiales carbonosos. La superficie específica y las dimensiones de los poros dependen del precursor y de las condiciones de los procesos de carbonización y activación utilizados [14].



Figura 1.4. Estructura del carbón activado.[14]

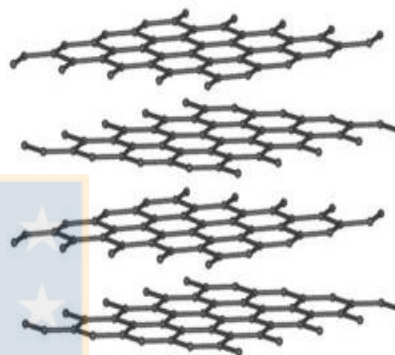


Figura 1.5. Estructura del Grafito.[14]

Una vez aplicado el procedimiento adecuado de activación, se obtiene el denominado carbón activado, lo que denota un material con una estructura de poros interna, accesible y bien desarrollada. Los poros se clasifican, según la IUPAC, en tres grandes grupos en base a los procesos que tienen lugar en cada uno de ellos y al tamaño de los poros. De esta manera, la estructura del carbón activado va a incluir diferentes tamaños de poros, macroporos, mesoporos y microporos, definidos en base a los distintos métodos de adsorción [15].

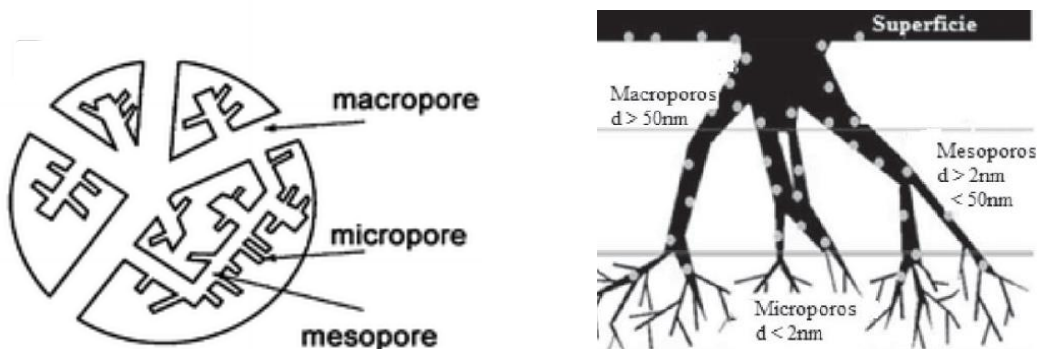


Figura 1.6: Diferentes tamaños de poros que se pueden encontrar en los carbones activados.[15]

Otro factor muy importante en las propiedades adsorbentes del carbón activado es su naturaleza química. El carbón activado presenta en su estructura átomos de carbono con valencia insaturada, grupos funcionales y componentes inorgánicos responsables de las cenizas, todos ellos con un efecto importante en los procesos de adsorción. Los diferentes grupos funcionales se forman en el proceso de activación por interacción de los radicales libres de la superficie del carbón con átomos, tales como oxígeno y nitrógeno, que provienen del precursor o de la atmósfera. Estos grupos funcionales hacen que la superficie del carbón se haga químicamente reactiva, permitiendo modificar las propiedades adsorbentes, especialmente para moléculas de carácter polar [16]. Así, el carbón activado puede considerarse en principio como hidrofóbico, por su poca afinidad con el agua, lo que tiene mucha importancia en adsorción de gases en presencia de humedad, o de especies en disolución acuosa, pero la presencia de grupos funcionales en la superficie del carbón activado hace que puedan interactuar con agua, haciendo de la superficie más hidrófila. También se tiene la formación de grupos hidroxilo, carboxilo, entre otros, que son inherentes a la fabricación de carbón activado, haciendo adquirir al carbón activado un carácter anfótero, es decir, puede actuar como ácido o base [17].

Muchas de las aplicaciones de los materiales carbonosos activados se ven fuertemente influenciadas por su química superficial. El alto contenido de heteroátomos como nitrógeno, oxígeno, le confiere al material diferentes características ácidas, básicas u óxido – reductoras. El oxígeno, es el heteroátomo más común en la superficie de los materiales carbonosos, estos se encuentran formando complejos con características muy similares a las grupos funcionales comunes en química orgánica. Los óxidos en la superficie pueden tener características ácidas o básicas, su comportamiento ácido se debe a la presencia de grupos carboxilo (RCOOH), anhídrido carboxílico ((RCO)₂O), lactona (RCOOR), hidroxilo (ROH) de carácter fenólico o grupos carbonilo reactivos (RCO, R hace referencia a la matriz carbonosa) [18].

Cabe destacar un inconveniente de los carbones minerales de tipo bituminoso (carbón utilizado en este estudio). Los carbones bituminosos experimentan una fase plástica en la etapa de carbonización que puede promover la aglomeración y la coquización. Estas propiedades termoplásticas favorecen la producción de un material altamente anisotrópico, limitando el desarrollo de la estructura porosa y, que dificulta la entrada de gases en la etapa de activación [19-20].

En diferentes investigaciones se ha encontrado que la oxidación del carbón antes de la carbonización permite reducir o eliminar las propiedades plásticas y obtener un carbonizado con un desarrollo apropiado de estructura porosa. También un carbón mineral pre-oxidado puede lograr un aumento significativo del área superficial específica con respecto al mismo proceso sobre un carbón sin oxidar [21-24].

Este pre-tratamiento del carbón conlleva a importantes cambios tanto en sus propiedades físicas como químicas. Los cambios en las propiedades físicas incluyen eliminar la plasticidad y favorecer el desarrollo de una textura porosa. En cuanto a las propiedades químicas se aumentan los grupos oxigenados con una disminución de los grupos alifáticos que son las estructuras más vulnerables a la oxidación.

En cuanto al efecto de la oxidación sobre la reactividad en el proceso de activación, se ha encontrado que hay un aumento en las velocidades de gasificación de las partículas con la oxidación.

Diversos autores también coinciden en que la oxidación modifica la estructura porosa del carbón e incide en la activación porque permite un mayor desarrollo del área superficial específica y un mayor volumen de poro. Este aumento se hace mayor al incrementar el grado de pre-oxidación del carbón [25-26].

Una característica de los carbones activados, es que, una vez que han sido saturados con los compuestos que debe adsorber en una aplicación industrial, este puede ser regenerado, para así recuperar su estado original. Para cumplir con este objetivo se conocen diversos procesos, tales como regeneración por oscilación térmica, regeneración al vacío y adsorción por oscilación de presión. Las ventajas de la regeneración del carbón activado son principalmente, el que reduce el coste del usuario y también se reduce considerablemente el problema de eliminación o almacenamiento del material gastado [27].

1.3 APLICACIONES DEL CARBÓN ACTIVADO

La importancia del carbón activo radica en sus numerosas e interesantes aplicaciones, en diferentes industrias como la alimentaria, farmacéutica, química, nuclear, petrolífera, de tratamiento de aguas de consumo y depuración de efluentes industriales y domésticos, tratamiento de aire y de gases, entre muchas otras.

En la industria alimentaria, química y farmacéutica, se consume aproximadamente el 40% de la producción mundial de carbón activo. Entre las aplicaciones más importantes del carbón activo dentro de estos sectores se destacan:

- ❖ Decoloración en la fabricación de azúcares (jarabe de caña, maíz, etc.).
- ❖ Purificación de antibióticos, vitaminas y otros productos farmacéuticos.
- ❖ Mejora de propiedades organolépticas, color, sabor y olor de bebidas y aceites comestibles.

En todos los casos anteriores, así como en otras aplicaciones más específicas, el proceso de adsorción/desorción tiene lugar en fase líquida y suele usarse tanto carbón activo granular como en polvo; el primero presenta la posibilidad de una

regeneración relativamente fácil, mientras que el segundo, por lo general, se desecha una vez usado.

En las aplicaciones en fase gaseosa se utiliza principalmente carbón activo granular, aunque también se está empezando a utilizar en polvo (especialmente en la eliminación de dioxinas y mercurio de los gases efluentes de las plantas de incineración), debido a la mejora que se produce en cuanto al contacto gas/sólido. Algunos ejemplos destacables de aplicaciones en fase gas son:

- ❖ Recuperación de disolventes reactivos y co-productos (ej. Monómeros de estireno y cloruro de vinilo)
- ❖ Separación de componentes gaseosos. Máscaras de gas (para uso industrial y militar)
- ❖ Separación de Xe/Kr en plantas nucleares.
- ❖ Almacenamiento y transporte de gases combustibles como, metano o hidrógeno, como aplicación emergente.

Aunque el empleo de carbón activo en procesos catalíticos representa un consumo inferior al 5%, principalmente en procesos muy específicos (desulfurización, demercurización etc.), no deben descartarse para un futuro a corto/medio plazo algunas aplicaciones industriales de elevado consumo potencial (eliminación de NO_x y SO₂) dado el significativo incremento de las actividades de investigación en estos campos, alentadas por las características fisicoquímicas y superficiales de los carbones activos.

Entre las propiedades fundamentales de los carbones activos, que hacen de ellos interesantes soportes para catalizadores, cabe destacar la posibilidad de conocer con precisión las propiedades físicas de la superficie del soporte (distribución de tamaño de poros y área superficial) y la relativa facilidad con que pueden modificarse las propiedades químicas de la superficie del mismo, con el consiguiente efecto sobre la naturaleza de la interacción fase activa/soporte [28]

1.4 PROBLEMÁTICA MEDIOAMBIENTAL Y CARBÓN ACTIVADO

Durante el último tiempo ha tomado importancia el concepto de “contaminación por olores”, no sólo porque involucra situaciones que efectivamente representan un riesgo y/o daño para la salud de los individuos, sino también por la presencia del contaminante, generando molestias que menoscaban la calidad de vida de éstos. Las grandes aglomeraciones urbanas y, la conciencia creciente de las poblaciones acerca del derecho de vivir en un medioambiente libre de contaminación conllevan a la sociedad actual a la búsqueda de nuevas soluciones para esta contaminación odorífica.

Existe un conjunto de actividades relacionadas con la emisión de malos olores. Estas son actividades de procesamiento, transporte y disposición de sustancias

provenientes del tratamiento de productos y residuos ganaderos, plantas de colección, bombeo, transporte y tratamiento de aguas servidas y sus lodos, plantas de tratamiento y disposición de residuos domiciliarios, como también el manejo y transporte de los mismos, cervecías, producción de pulpa de papel, productos químicos, tratamiento y secado de vegetales. [29].

La contaminación por olores ha sido un tema tratado sólo tangencialmente dentro de la legislación nacional, dedicándose la mayor parte de la normativa, actualmente vigente, a cuestiones relativas a la contaminación atmosférica, a la calidad del aire y a la regulación de las emisiones de gases peligrosos (monóxido de carbono, dióxido de azufre, arsénico, etc.) [30].

Dado lo anterior, sólo es posible encontrar unas pocas normas que tratan la cuestión en términos genéricos o para aspectos muy específicos. En Chile, el único cuerpo normativo que trata de manera expresa la contaminación por olores, dice relación con una norma de emisión dictada en 1999, se trata del Decreto Supremo 167, del Ministerio Secretaría General de la Presidencia de la República, que Establece Norma de Emisión para Olores Molestos (Compuestos Sulfuro de Hidrógeno y Mercaptanos: Gases TRS) asociados a la Fabricación de Pulpas Sulfatadas [31].

Los mercaptanos, compuestos de sulfuro, aminas, ácidos orgánicos, aldehídos, y cetonas son ejemplos de compuestos que emiten malos olores. Los mercaptanos, aminas, y cetonas son generados por actividades industriales. Mientras que los ácidos orgánicos, aldehídos, y cetonas son generados durante la descomposición de hidrocarburos en desechos alimentarios. Entre los gases mal olorosos, los compuestos volátiles de sulfuros son producidos desde varias fuentes que pueden causar malos olores aún a bajas concentraciones [32].

El procesamiento de materias primas, principalmente harina y aceite de pescado para la producción de alimento para peces puede generar olores molestos para la comunidad. Estas emisiones consisten principalmente en sulfuro de hidrógeno (H_2S) y aminas, tales como trimetilamina ($(CH_3)_3N$) [33]. Las aminas alifáticas de cadena corta son un grupo de compuestos de creciente interés, tanto por su volumen de producción en industrias de diversa naturaleza (reactivos de partida en la síntesis de numerosos productos farmacéuticos, polímeros, pesticidas, etc.), como por su carácter nocivo para la salud y los ecosistemas. Algunas aminas dentro de este grupo se originan en procesos naturales. Además, son precursoras de las nitrosaminas, especies potencialmente carcinogénicas. Las aminas alifáticas se caracterizan por ser muy volátiles y de elevada polaridad. Ello justifica su alta difusión en la naturaleza, tanto en el aire como en ecosistemas acuáticos, así como que su análisis sea a menudo problemático, lo que también es debido a las bajas concentraciones presentes en las muestras reales.

La trimetilamina es una amina alifática maloliente frecuentemente identificada en emisiones gaseosas de varias industrias. También pueden encontrarse cantidades

significativas de trimetilamina en emisiones procedentes de plantas de tratamiento de aguas residuales. La inhalación de trimetilamina tiene efectos nocivos sobre la salud, entre los que se incluyen la irritación de las vías respiratorias, ojos y piel. Su concentración máxima permitida en atmósferas laborales para exposición diaria está establecida en 12 mg/m³. (ACGIH 1993-1994).

La tendencia mundial a la eliminación de todo tipo de residuales tóxicos, incluye la creación de diversas mejoras tecnológicas a los procesos que generan estos compuestos, pero al no ser suficientes, se ha tenido que recurrir al tratamiento de estos como residuales.

Las tecnologías de tratamiento se pueden dividir en dos grandes grupos: las destructivas y las no destructivas. Los tratamientos destructivos, son aquellos en que los contaminantes se transforman en otras sustancias, mediante un procedimiento adecuado, mientras que los no destructivos consisten en la separación física o química de los contaminantes del aire a tratar. Dentro de las destructivas, las principales tecnologías son la oxidación térmica regenerativa, la oxidación térmica recuperativa, la oxidación catalítica y más ocasionalmente, la biofiltración. En cuanto a las no destructivas, las tecnologías más habituales son la adsorción, la condensación criogénica y la absorción. Una de las técnicas no destructivas para la eliminación de compuestos tóxicos es la adsorción sobre carbón activado. El carbón activado ha probado ser un adsorbente por excelencia, fácil de manipular y de gran efectividad, y su empleo para el tratamiento de gases es conocido y de una gran actualidad [34].

Las tecnologías relacionadas con el control de contaminantes y la recuperación selectiva de diversos compuestos, requieren materiales adsorbentes específicos, entre los cuales los carbones activados son los más versátiles por sus propiedades, determinadas por los métodos de activación y la naturaleza de la materia prima, ya que ningún carbón puede utilizarse universalmente ni es eficaz para todos los fines. Estas aplicaciones van, desde la recuperación de moléculas grandes, conteniéndolas en su interior, hasta la adsorción y almacenamiento de gases [14]. Es precisamente, esta característica del carbón activado, la que contribuye a su propiedad más importante, la estructura porosa interna altamente desarrollada y al mismo tiempo, accesible para los procesos de adsorción. En estos "sitios", que consisten en una serie compleja de planos de base y bordes de micro cristalitos tiene lugar la adsorción. A medida que los sitios se van llenando, se va alcanzando el equilibrio en el proceso de adsorción. (Figura 1.7).

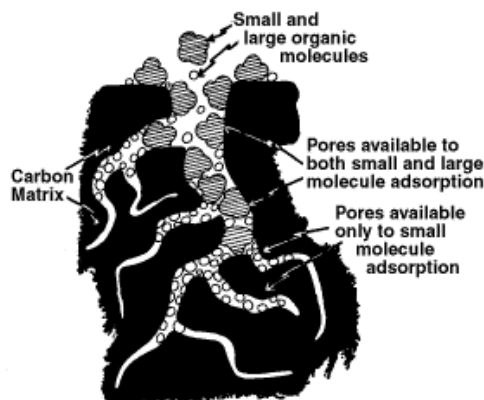


Figura 1.7. Diferentes porosidades en la matriz de carbón activado disponibles para la adsorción de moléculas de diferentes tamaños. (<https://odyb.net/disease/water-filter-purify-safe-drinking/>)

La química de la superficie de un carbón influye sobre la velocidad y la capacidad de la adsorción, debido a la interacción entre superficie y adsorbatos. Los grupos funcionales sobre esta superficie tienen gran influencia sobre las propiedades adsorbentes, respecto de los posibles adsorbatos. Estos grupos pueden ser carboxílico, fenólico, hidroxilo, carbonilo o peróxidos, entre otros [35].

El carbón activado ha demostrado ser eficiente en la retención de compuestos azufrados, principalmente H_2S [36-38], mercaptanos [39-42], sulfuro de dimetilo [43], compuestos nitrogenados [44-45], entre otros, así como también en la eliminación de algunos compuestos orgánicos volátiles [46-48].

En esta tecnología, se hace pasar el efluente (líquido o gaseoso) a tratar a través de un lecho con carbón activo que retiene los compuestos tóxicos. El carbón activo se va cargando de los productos y llega un momento en que se satura y pierde la capacidad adsorbente. En este punto se tienen dos posibilidades: desechar este carbón, gestionarlo como residuo y sustituirlo por uno nuevo o, regenerar el carbón, por ejemplo con vapor de agua o con un gas inerte (nitrógeno) [49].

1.5 METODOLOGÍAS ANALÍTICAS

1.5.1 Capacidad de adsorción del carbón activado

El carbón activado es considerado un buen adsorbente en el control de contaminantes, tanto en fase acuosa como gaseosa, debido a su alta capacidad de adsorción, la que está relacionada con su bien desarrollada estructura porosa, área superficial específica y la presencia de un amplio espectro de grupos funcionales en su superficie. Para cumplir con este objetivo, los adsorbentes deben tener propiedades químicas específicas.

Actualmente las investigaciones basadas en carbones activados se han centrado en la modificación de los grupos funcionales generados en la superficie, con el fin de obtener una superficie químicamente específica para tratamientos tanto en medio acuoso como gas. Los métodos de modificación que se están investigando se dividen en cuatro grupos: Impregnación [50-51], tratamiento ácido/base [52], tratamientos térmicos [53] y oxidación por gases [54].

En el caso de la impregnación puede no ser muy favorable, ya que los reactivos utilizados pueden bloquear la entrada de los poros disminuyendo el área superficial específica y el volumen total de poros. Las modificaciones por tratamiento ácido/base, pueden crear grupos funcionales en la superficie del carbón activado sin modificar el área superficial específica y el volumen total de poros, mejorando las características de adsorción, de acuerdo a las concentraciones de los grupos funcionales. La existencia de grupos funcionales en la superficie de la matriz carbonosa permite que pueda ser modificada por medios térmicos y químicos. Muchas investigaciones han empleado exitosamente reacciones de oxidación en la producción de carbones activados, los cuales poseen grupos funcionales de ácidos débiles [55-56].

Existen numerosas investigaciones que estudian la capacidad de adsorción de acuerdo a los cambios químicos en la superficie una vez aplicadas las modificaciones. Un punto de interés, es la relación entre la capacidad de adsorción y la concentración de los grupos funcionales creados en la superficie [57].

Diferentes estudios sobre la determinación de la capacidad de adsorción para trimetilamina sobre carbón activado, tanto en medio líquido como gaseoso se han publicado. Las principales características de la trimetilamina se presentan en la tabla 1[32].

Tabla 1.1: Propiedades químicas de la trimetilamina utilizada como adsorbato.

| Propiedades | Trimetilamina |
|--|---------------------------|
| Símbolo | TMA |
| Fórmula | $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ |
| Peso molecular (g/mol) | 59,1 |
| Momento dipolar ^a (Debye) | 1,020 |
| Volumen crítico (cm ³ /mol) | 221,5 |
| Presión de vapor a 25°C (mm Hg) | 1620 |

Lee *et al* investigaron las características de adsorción para metil mercaptano, disulfuro de dimetilo y **trimetilamina** utilizando carbón activado preparado a partir de cáscara de coco modificado con tratamiento ácido/base utilizando un

cromatógrafo gaseoso con detector FID. El siguiente esquema simplificado del montaje experimental utilizado. Este montaje es análogo a muchos otros estudios, por lo cual puede considerarse un esquema general utilizado en este tipo de investigaciones con cromatografía gaseosa para trimetilamina en fase gaseosa.

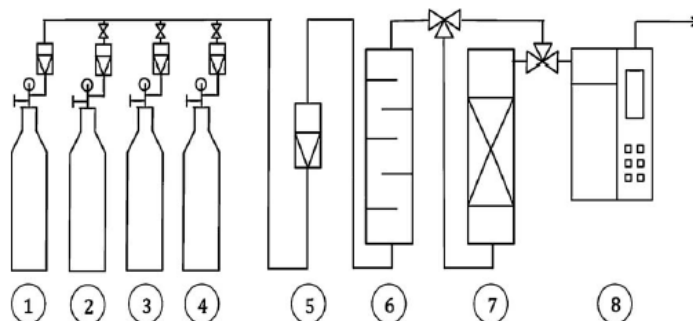


Figura 1.8: Diagrama esquemático del montaje experimental: 1) Aire, 2) MM, 3) DSDM, 4) TMA, 5) Flujo metro, 6) Cámara de mezclado, 7) Lecho de adsorción, 8) GC

En este estudio la capacidad de adsorción se incrementó para metil mercaptano y disulfuro de dimetilo cuando se aplicó el tratamiento ácido, pero disminuyó con la aplicación del tratamiento básico. Para la trimetilamina la capacidad de adsorción disminuyó en ambos casos. Sin embargo, los intervalos de diferencia del equilibrio en la capacidad de adsorción, de acuerdo a ambos tratamientos fueron relativamente pequeños [32].

Existen estudios relacionados con la remoción de amoníaco y trimetilamina por medio de adsorbentes, tales como zeolitas y silicatos, carbón activado, fibras de carbón activado y carbonizados. La eficiencia de las remociones se han hecho a diferentes rangos de temperatura, sin embargo la mayoría de los estudios han trabajado a temperatura ambiente.

Materiales carbonosos con alta porosidad son conocidos como buenos adsorbentes de aminas alifáticas. Abe *et al* sugirieron que la adsorción de trimetilamina es adecuada para adsorbentes con una estructura porosa bien desarrollada, área superficial y volumen de poros alta, y son influenciadas más por la presencia de grupos ácidos o básicos en la superficie del adsorbente.

Existen diversas metodologías analíticas para la determinación de aminas, como la cromatografía gaseosa y la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) asociada a diferentes detectores donde destacan: fluorescencia (FLD) [58-59], ultravioleta (UV) [60-61], espectrometría de masa (MS)[62] y detector electroquímico (ECD)[63]. Sin embargo, la cuantificación de estas aminas, que suelen encontrarse a nivel de trazas, es un trabajo complejo por varias razones. En primer lugar, su aislamiento y pre-concentración son problemáticos debido a sus propiedades físico-químicas, como son su elevada polaridad, solubilidad en agua, volatilidad y basicidad. Para solucionar estos problemas la mayoría de los análisis que utilizan cromatografía incorporan una derivatización química antes del paso cromatográfico. Existen varios

reactivos portadores y/o formadores de grupos fluoróforos o cromóforos. La derivatización suele llevarse a cabo en disolución, es decir, las muestras acuosas son mezcladas directamente con la disolución del reactivo, formándose derivados más adecuados para su aislamiento, pre-concentración y detección. La mayoría de los reactivos disponibles para aminas no reaccionan con grupos amino terciario, y por tanto las aminas alifáticas terciarias de cadena corta no están incluidas en la gran mayoría de trabajos publicados. Este es el caso de la trimetilamina (TMA), a pesar de la creciente demanda de métodos para controlar este compuesto en el campo medioambiental y en higiene industrial.

El reactivo 9-fluorenilmetil cloroformiato (FMOC) ha sido ampliamente utilizado en cromatografía líquida para aminas primarias y secundarias, y también reacciona con aminas terciarias en disolución y bajo condiciones de reacción suaves [64]. Sin embargo, los rendimientos de reacción son sustancialmente inferiores a los observados para las aminas primarias y secundarias.

En resumen, los estudios coinciden en que la modificación de los carbones activados de diferente origen, modifica la superficie, cambiando las concentraciones de los grupos funcionales que están presentes en el carbón activado y, también modificando los tiempos de penetración y el equilibrio en la capacidad de adsorción de los adsorbatos estudiados. La implementación de diferentes metodologías analíticas y el uso de técnicas analíticas convencionales han permitido el desarrollo de variadas investigaciones relacionadas con temas contingentes como lo son la contaminación atmosférica y la búsqueda de nuevas tecnologías de mitigación utilizando carbón activado.

1.5.2 CARBONES ACTIVADOS EN DISPOSITIVOS ELECTROQUÍMICOS

Entre los diferentes materiales de carbono, los carbones activados son especialmente atractivos como electrodos desde el punto de vista económico. En cuanto al comportamiento electroquímico, los carbones activados han sido ampliamente utilizados en el desarrollo de nuevos materiales con propiedades electroquímicas.

En los últimos años se ha focalizado el interés en la aplicación de carbones como electrodos. Son muchas las razones por las cuales el carbono se ha convertido en un material altamente atractivo, por ejemplo:

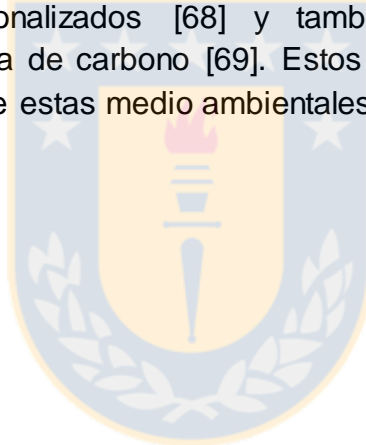
- su alta conductividad,
- es un material que tras métodos físicos o químicos de activación permiten obtener una alta área superficial (incluso superior a los 2000 m²/g) y una distribución de poro determinada,
- se puede presentar como polvos, tejido de telas, fieltro, fibras, aerogeles o nanotubos,

- es de fácil accesibilidad y procesabilidad,
- tiene un costo relativamente bajo.
- Son químicamente estables en distintas soluciones (fuertemente ácidas/básicas).
- Capacidad de funcionamiento en un amplio intervalo de temperaturas.

Se han estudiado las características texturales y químicas de los materiales de carbono, y sus propiedades electroquímicas para diferentes aplicaciones, entre estas como supercondensadores y electrodos de pasta de carbono con diferentes aplicaciones analíticas.

En los supercondensadores donde los electrodos son carbonosos es predominante el efecto capacitivo en la doble capa electroquímica, es decir, la acción únicamente de fuerzas electrostáticas entre los iones y la superficie cargada electrostáticamente [65-67].

Estudios utilizando carbones activados de diferentes orígenes, han demostrado ser muy útiles en la preparación de electrodos de pasta de carbón, a partir de carbones activados altamente funcionalizados [68] y también en la preparación de biosensores utilizando pasta de carbono [69]. Estos electrodos tienen diferentes aplicaciones analíticas, entre estas medio ambientales [70].



2. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Miller B., Coal Energy System. Elsevier Academic Press, **2005**. p.51
2. Vivallos C., Brito A. Inmigración y Sectores Populares en las Minas de Carbón de Lota y Coronel (Chile 1850-1900). *Atenea* 501,73-94.ISSN 0716 1840, **2010**.
3. Mercado Nacional e Internacional del Carbón Colombiano. Unidad de Planificación Minero Energética. ISBN 958-97750-7 UPME, **2006**.
4. Centro de Investigación, Invención e Innovación en Carbón. Carbón, Diamante Colombiano. INCARB, **2010**.
5. Gupta R., Advanced Coal Characterization: A Review. *Energy & Fuels*, **2007**, 21, 451-460
6. Barraza J.M. Informe Final Proyecto: Beneficio de Carbones del Cauca y Valle del Cauca mediante separación Ciclónica en medio denso y Flotación burbujeante. Universidad de Valle, Colombia, **2001**.p.8.
7. Reyes F. Cálculo de Parámetros de Calidad de los Carbones de la Mina Guachinte (Valle, Colombia), utilizando PGNAA MS y XRD. *Tesis Doctoral*. Universidad del Valle, Facultad de Ciencias, **2005**, p. 3.
8. Bastidas M., Buelvas L., Márquez M., Rodríguez K. Activated Carbon Production from Carbonaceous Precursors of the Department of Cesar, Colombia *Información Tecnológica* 21(3), **2010**, 87-96.
9. Marten G., Asensio M., Font R., Marcilla A. Steam-Activated Carbons from a Bituminous Coal in a Continuous Multistage Fluidized Bed Pilot Plant. *Carbon* 34(12),**1996**, 1515-1520,
10. Rodríguez-Reinoso F. Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales. Red Temática VF: *Red Iberoamericana de Adsorbentes para la Protección Ambiental*, **2004**.
11. Estupiñan H., Vasquez C., Pulido J. Obtención de un Material Carbonáceo Activado de Antracita para posibles aplicaciones Metalurgias. *Revista Facultad de Ingeniería* 37. **2006**, 31-40.
12. Hsisheng T., Tien-Sheng Y., Li-Yeh H. Preparation of Activated Carbon from Bituminous Coal with Phosphoric Acid Activation. *Carbon* 36 (9), **1998**, 1387–1395.
13. Rodríguez-Reinoso F. Carbón Activado: Estructura, Preparación y Aplicaciones. Departamento de Química Inorgánica. Universidad de Alicante, **2005**.
14. Manual del Carbón Activo. Máster en Ingeniería del Agua. Universidad Politécnica, Universidad de Sevilla, **2009**.
15. Fernández A., Casto R., Castillo E., Muñiz R., García I., Marín M. Aspectos Industriales de la Producción de Carbón Activado y sus Aplicaciones en la Mitigación Ambiental. *Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales*, Habana, Cuba, **2006**.

16. Stavitskaya S. S., Sych N. V. The Influence of Certain Modifying Additives on Structure, Sorption, and Catalytic Properties of Activated Carbons. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 83 (11), **2010**, 1895–1902.
17. Luna D., González A., Gordon M., Martín N. Obtención de Carbón Activado a partir de la Cáscara de Coco. *ContactoS* 64, **2007**, 39–48.
18. Strelko V. V., Stavitskaya S. S., Tsyba N. N., Lysenko A. A., Zhuravskii S. V., Goba V. E. Directed Modification of Carbons of Varied Origin and Chemical Nature of the Surface in Order to Control Their Catalytic Activity. *Russian Journal of Applied Chemistry* 80(3), **2007**, 389-396.
19. Jian S., Hippo E., Marsh H., O'Brien W., Crelling J. Activated Carbon Produced from an Illinois Basin Coal. *Carbon* 35(3), **1997**, 341-352.
20. Wang Q., Zhang X., Xu D., Chen Q. Effect of Pre-oxidation on the Properties of Crushed Bituminous Coal and Activated Carbon Prepared Therefrom. *J China Univ Mining & Technol* 17(4), **2007**, 494-497.
21. Pis J., Mahamud J., Parra J., Pajares J., Bansal R. Preparation of Active Carbons from Coal Part II. Carbonisation of Oxidised Coal. *Fuel Processing Technology* 50, **1997**, 249-260.
22. Hsisheng T., Jui-An H., Yung-Fu H., Chien-To H. Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coals with CO₂ Activation: Effects of Oxygen Content in Raw Coals. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, **1996**, 4043-4049.
23. Pis J., Centeno T., Mahamud M., Fuertes A., Parra J., Pajares J., Bansal R. Preparation of Active Carbons from Coal Part I. Oxidation of coal. *Fuel Processing Technology* 47 **2000**, 119- 138
24. Guerrero N., López D., García P. Efecto de la acción de un carbón bituminoso sobre la reactividad y el desarrollo de área superficial en la activación. *Revista Colombiana del Carbón*, 6, **2008**, 42-48.
25. Bansal R., Parra J., Pis J., De Jousa J. Effect of coal preoxidation on the development of microporosity in activated carbons. *Carbon*, 34(6), **1996**, 783-787.
26. Ruiz B., Parra J.B., Pajares J.A., Pis J.J. Effect of Coal Pre-Oxidation on the Optical Texture and Porosity of Pyrolysis Chars. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 75, **2006**, 27–32.
27. Clean Air Technology Center, CATC (md-12). Boletín Técnico: Seleccionando un Sistema de Adsorción para COV: ¿Carbón, Zeolita, o Polímeros? Environmental Protection Agency. EPA 456/F-00-**2001**
28. Rosas J. Preparación y Caracterización de Materiales Carbonosos para la Eliminación de Contaminantes Gaseosos. *Tesis Doctoral*. Facultad de Ciencias. Universidad de Málaga, **2009**.
29. Martínez J.V., Cortada C., Muñoz F., Valor I., Suárez C. Legislación sobre contaminación ambiental por olores; Ingeniería Química, **2003**.
30. Canales P., Borquez B., Vega J. La Contaminación por Olores y su Regulación en la Legislación Nacional y Extranjera (España y Alemania). **2007**.

31. Manual de aplicación de la norma de emisión olores molestos (Compuestos sulfuro de hidrogeno y mercaptanos: gases TRS) asociados a la fabricación de pulpa sulfatada. CONAMA, **2011**.
32. Song-Woo L., Wan Mohd A. Wan D., Min-Gyu L. Adsorption characteristics of Methyl Mercaptan, Dimethyl Disulfide, and Trimethylamine on coconut-based activated carbons modified with acid and base. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16, **2010**, 973–977.
33. Guía para el suministro de información al registro de emisiones y transferencia de Contaminantes. http://www.copsperu.org.pe/etapa4/GUIA_harina_de_pescado.pdf
34. Depuración de Aire. Compuestos Orgánicos Volátiles. Catalogo CONDORCHEM. www.condorchem.com.
35. El carbón activo como adsorbente. <http://www.textoscientificos.com/quimica/carbon-activo/adsorbente>
36. Bashkova S., Baker F.S., Wu, X.X., Armstrong TR., Schwartz V. Activated Carbon Catalyst for Selective Oxidation of Hydrogen Sulphide: On the Influence of Pore Structure, Surface Characteristics, and Catalytically-Active Nitrogen. *Carbon* 45, **2007**, 1354–136
37. Azargohar R., Dalai A.K. The Direct Oxidation of Hydrogen Sulphide over Activated Carbon Prepared from Lignite Coal and Biochar. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 89(4), **2011**, 844-853.
38. Dalai AK., Cundall MT., De M. Direct Oxidation of Hydrogen Sulphide to Sulphur using Impregnated Activated Carbon Catalysts. *Canadian Journal of Chemical Engineering* 86(4), **2008**, 768-777.
39. Bagreev A., Menendez J., Dukhno I., Tarasenko J, Bandosz T. Oxidative adsorption of Methyl Mercaptan on Nitrogen-enriched Bituminous Coal-based Activated Carbon. *Letters to the Editor. Carbon* 43, **2005**, 195–213.
40. Bashkova S., Bagreev A., Bandosz T. Adsorption of Methyl Mercaptan on Activated Carbons. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 2777-2782.
41. Tamai H., Nagoya H., Shiono T.. Adsorption of Methyl Mercaptan on Surface modified Activated Carbón. *Journal of Colloid and Interface Science* 300, **2006**, 814–817.
42. Bashkova S., Bagreev A., Bandosz T. Catalytic Properties of Activated Carbon Surface in the Process of Adsorption/Oxidation of Methyl Mercaptan. *Catalysis Today* 99, **2005**, 323–328.
43. Hong Cui, Scott Q. Turn. Adsorption/Desorption of Dimethyl Sulfide on Activated Carbon Modified with Iron Chloride. *Applied Catalysis B: Environmental* 88, **2009**, 25–31.
44. Pérez M., Domingo M., López J. Adsorption of Methylamines on Carbon Materials at Zero Surface Coverage. *Langmuir* **2000**, 16, 7012-7018.

45. Iyobe T., Asada T., Kawata K., Oikawa K. Comparison of Removal Efficiencies for Ammonia and Amines Gases between Woody Charcoal and Activated Carbon. *Journal of Health Science*, 50(2), **2004**, 148-152.
46. Ramosa M., Bonellia P., Cukiermana A., Ribeiro L. Carrott, P. Adsorption of Volatile Organic Compounds onto Activated Carbon Cloths Derived from a Novel Regenerated Cellulosic Precursor. *Journal of Hazardous Materials* 177, **2010**, 175–182.
47. Boulinguez B, Le Cloirec P. Adsorption on Activated Carbons of Five Selected Volatile Organic Compounds Present in Biogas: Comparison of Granular and Fiber Cloth Materials. *Energy Fuels* 24, **2010**, 4756–4765.
48. Harper M. Sorbent Trapping of Volatile Organic Compounds from Air: Review. *Journal of Chromatography A*, 885, **2000**, 129–151.
49. Pérez L. Diseño de un Biofiltro. Memoria. Universidad Politécnica de Cataluña
50. Chingombe P., Saha B., Wakeman R.J. Surface Modification and Characterization of a Coal-based Activated Carbon. *Carbon* 43, **2005**, 3132-3143.
51. Ju H.S., Kim B.H, Jung S.C., Ra D.G., J. Korean Soc. Environ. Eng. 22, 2000, 203.
52. Garcia T., Murillo R., Cazorla-Amoros D., Mastral A.M., Linares-Solano A., Role of the Activated Carbon Surface Chemistry in the Adsorption of Phenanthrene *Carbon* 42, **2004**, 1683-1689.
53. Kim SC, Hong IK Pore Development of the Activated Carbon Prepared by Steam Activation Process *J. Ind. Eng. Chem.* 4(3), **1998**, 177-184.
54. Hu CX, Zhou JS, Luo ZY, Sheng HE, Wang G., Cen KF. Effect of Oxidation Treatment on the Adsorption and the Stability of Mercury on Activated Carbon. *Journal of Environmental Sciences* 18 (6), **2006**, 1161-1166.
55. Valdés H., Zaror C. Influence of Activated Carbon Chemical Surface Composition on the Adsorption of Benzothiazoles. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería* 18(1), **2010**, 38-43.
56. Leng C.C., Pinto NG. Effects of Surface Properties of Activated Carbons on Adsorption Behavior of Selected Aromatics. *Carbon* 35 (9), **1997**, 1375-1385.
57. Tamai H., Nagoya H., Shiono T. Adsorption of Methyl Mercaptan on Surface Modified Activated Carbón. *Journal of Colloid and Interface Science* 300, **2006**, 814–817.
58. Proestos C., Loukatos P., Komaitis M. Determination of biogenic amines in wines by HPLC with Precolumn Dansylation and Fluorimetric Detection. *Food Chemistry*, **2008**, 1218-1224.
59. Pereira JV, Pontes M, Marques J.C. Simultaneous Analysis of Free Amino Acids and Biogenic Amines in Honey and Wine Samples using in loop Orthophthalaldehyde derivatization Procedure. *Journal of Chromatography A*, **2008**, 435-443.
60. Anli J R.E., Vural N, Yilmaz S., Vural Y.H. The determination of biogenic amines in Turkish red wines. *Journal of Food Composition and Analysis*, 17(1), **2004**, 53-62.

- 61.. Hlabangana L, Hernandez – Cassou S , Saurina J. Determination of biogenic amines in wines by Ion - air Liquid Chromatography and Post--column derivatization with 1,2-naphthoquinone 4-sulphonate. *Journal of Chromatography A*, 1130(1), **2006**, 130-136.
62. Millan J.S., Sampedro M.C., Unceta N., Goicolea M.A., Barrio R.J. Simple and rapid determination of Biogenic Amines in wine by Liquid Chromatography-Electrospray Ionization ion trap mass Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 584(1), **2007**, 145-152.
63. Muresan JL., Ronda R., Frebort I., Catalin I., Csoregi E. Amine oxidase amperometric biosensor coupled to Liquid Chromatography for biogenic amines Determination. *Microchim Acta*, 163, **2008**, 219-225.
64. Cháfer-Pericás C., Herráez-Hernandez R., Campins-Falco P. Liquid Chromatographic Determination of Trimethylamine in water. *Journal of Chromatography A* 81023), **2004**, 27–31.
65. Zhang J., Gong L., Sun K., Jiang J., Zhang X. Preparation of Activated Carbon from waste *Camellia Oleifera* shell for Supercapacitor application. *Journal Solid State electrochem*, 16, **2012**, 2179-2186.
66. Guo P., Yi G., Zhibin L., Yuqian C., Zhao X.S. Preparation of Sucrose-based Microporous Carbons and their Application as Electrode Material for Supercapacitors. *Microporous and Mesoporous Materials*, 156, **2012**, 176-180.
67. Sánchez J., Stoeckli F., Centeno T. The role of the Electric Conductivity of Carbons in the Electrochemical Capacitor Performance. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 65, **2011**, 176-181.
68. Flores-Álvarez J. M., González I., García-de la Rosa L.A., Mancilla-Peña F., Reyes-Gómez J.
Carbon Paste Electrodes modified with Biosolids, Soils and Biocomposites utilized to Study the Interaction between Organic Matter and Copper. *Journal of Environmental Management* 92, **2011**, 448-456.
69. Ji S., Jong Gu K., Tae-Sung B., Hye-Ryeon Y., Young-Seak L. Surface Modification of Electrospun Spherical Activated Carbon for a High-Performance Biosensor Electrode. *Sensors and Actuators B*, 158, **2011**, 151–158.
70. Ahumada E. Obtención de un Carbón Activo Impregnado de Hierro (II) para ser usado en Tratamientos de agua que contienen Compuestos Fenólicos. *Revista Semestral Pharos Artes, Ciencia y Tecnología. Universidad de las Américas*, **2004**, 21-36.

CAPITULO 2

HIPOTESIS Y OBJETIVOS

2.1 Hipótesis General

- 2.1.1** La modificación de carbones activados obtenidos a partir de carbón mineral de las minas de Lebu permitirá la adsorción de trimetilamina (compuesto modelo) en fase acuosa, la que será evaluada mediante cromatografía líquida de alta resolución siendo más eficientes aquéllos que presentan grupos funcionales oxigenados.
- 2.1.2** La modificación de carbones activados obtenidos a partir de carbón mineral (minas de Lebu), permitirán desarrollar electrodos de pasta de carbono para la determinación de compuestos con capacidad analítica (estudio de oxidación de peróxido de hidrógeno).

2.2 Objetivo General

Generar valor agregado al carbón mineral extraído en la provincia de Arauco desarrollando materiales con propiedades adsorbentes, y su posterior aplicación en la adsorción de trimetilamina (fase acuosa) y en la preparación de electrodos de carbono para determinaciones electroanalíticas.

2.2.1 Objetivos Específicos

1. Planificar y realizar muestreo de carbón mineral procedentes de diferentes mantos de la mina Mantos Negros de Lebu.
2. Caracterizar el carbón mineral mediante análisis próximo, análisis elemental, análisis petrográfico, espectroscopia infrarroja (FTIR), espectrofotometría de absorción atómica, difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido.
3. Preparar y caracterizar la química superficial de carbonizados obtenidos a partir de carbón mineral con pre-tratamiento de oxidación utilizando una corriente de N₂.
4. Preparar y caracterizar la química superficial de carbón activado a partir del carbonizado obtenido mediante activación física con CO₂.
5. Estudiar de la capacidad de adsorción del carbón activado con mayor área superficial para trimetilamina en fase acuosa.
6. Estudiar el comportamiento electroquímico de carbones minerales y sus derivados utilizándolos en la preparación de electrodos de pasta de carbono y su aplicación en algunas determinaciones electroanalíticas.

CAPITULO 3

EXTRACCIÓN, MUESTREO Y MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN FÍSICO QUÍMICOS DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DE LOS CARBONES MINERALES Y MODIFICADOS.

3.1 RESUMEN

Se estudiaron carbones minerales extraídos de una mina de Lebu (octava región, Chile). Se caracterizaron los carbones minerales utilizando análisis próximo, análisis elemental, espectroscopia Infrarroja FTIR, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis petrográfico.

Los carbones minerales analizados presentan muy poca variación en la relación H/C y O/C, presentando un promedio de 0,077 y 0,14, respectivamente. Estudios de FT-IR identificaron grupos oxigenados -OH en la banda 1 (3392 cm^{-1}), las que podrían estar enlazadas a algún heteroátomo, también mostraron la presencia de grupos -CH alifático, -CH₂ y -CH₃, alifáticos C—O—C, vibraciones de estiramiento asociados a grupos -OH y -NH y H—C—C asociados a anillos individuales y condensados. Los patrones de DRX de los carbones muestran que son de naturaleza amorfa.

Se describen las metodologías utilizadas en la caracterización de los carbones modificados para conocer sobre su estructura y superficie. Se realizaron análisis de titulación Boehm, pH_{pzc} , espectroscopia Infrarroja FTIR, microscopia electrónica de barrido (SEM) e Índice de Iodo. Estas metodologías fueron utilizadas en las diferentes etapas del presente estudio.

3.2 INTRODUCCIÓN

Existen yacimientos de carbón ligníticos a bituminosos ampliamente distribuidos. Estas cuencas sedimentarias del Paleógeno-Neógeno se encuentran en la llanura costera y la plataforma continental en el lado occidental de la Cordillera de los Andes. En total, las tres cuencas albergan aproximadamente 1.2 mil millones de toneladas métricas de reservas de carbón. Dada la magnitud de los recursos de carbón de Chile y considerando las tasas históricas y actuales de la producción de carbón, las reservas existentes se prevé que dure más de cien años en el futuro. [1] La Cuenca de Arauco en el centro sur de Chile (Fig. 1) alberga una serie de importantes yacimientos de carbón bituminoso y subbituminosos en estratos del Eoceno. Se estima que su producción es del orden de cinco millones de toneladas métricas [2].

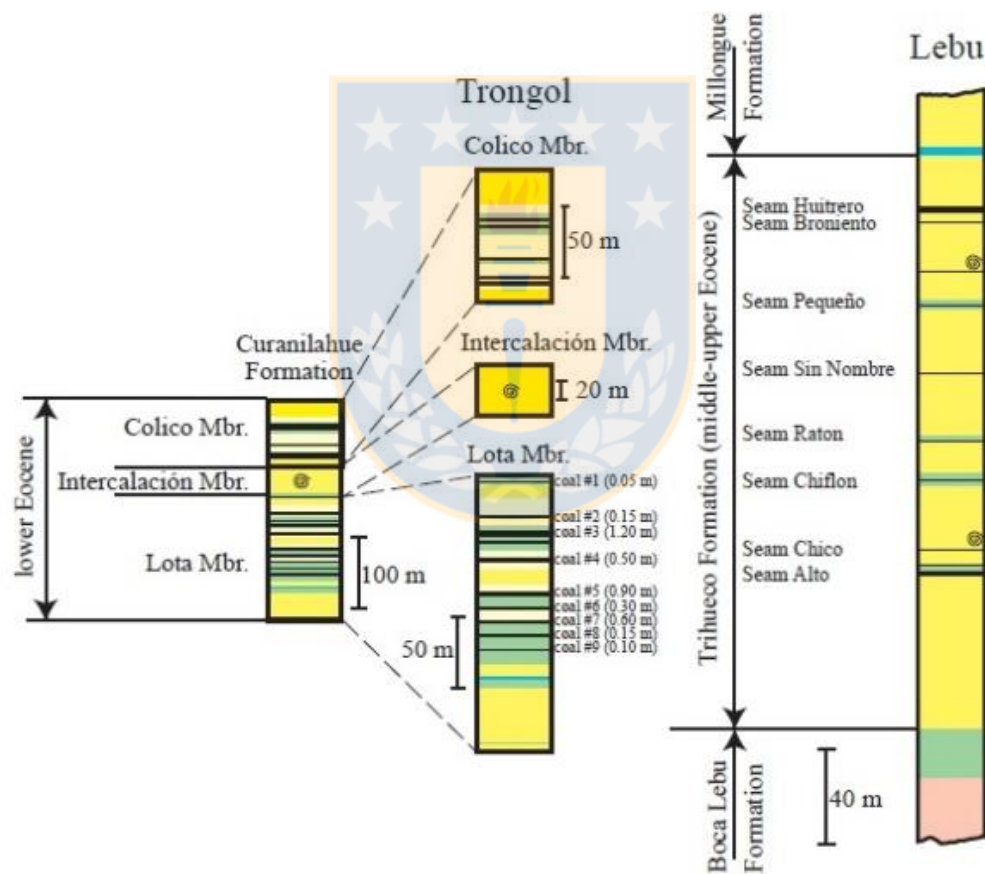


Figura 3.1. Columnas estratigráficas generalizadas para los diferentes cuencas de carbón de la provincia de Arauco [2].

El muestreo y preparación de la materia prima es una etapa de mucha importancia en el desarrollo del estudio, ya que la obtención de una muestra en el área

carbonífera presenta diferentes complicaciones, debido a la poca homogeneidad del carbón.

El objetivo de un muestreo de carbones, es obtener una muestra parcial representativa de una unidad de muestreo, de tal manera que la distribución y proporción de sus variables físicas, químicas y petrográficas sean equivalentes a esa unidad de muestreo. Para muchos propósitos la muestra luego es reducida en tamaños de partícula y masa, proceso que se denomina preparación. La muestra final de análisis consiste generalmente de solo 60 gramos con un tamaño de partícula menor de 0,2 mm (malla 60) [3]

El carbón por su variabilidad en su composición, es uno de los materiales más difíciles de muestrear, razón por la cual los países productores y consumidores han desarrollado normas claras y precisas sobre muestreo, preparación y análisis. La heterogeneidad no uniforme de los mantos de carbón hacen que la búsqueda de muestras al azar no sea igualmente representativas del manto de carbón y puedan variar considerablemente de una muestra a otra. Es por esto, que el muestreo debe involucrar especificaciones según la clase de carbón a muestrear, el manto y la localización [3].

El acondicionamiento de la materia prima consiste en tomar una muestra de gran tamaño e ir reduciendo el material por medio del método del cuarteo hasta obtener una muestra representativa

La caracterización de carbones, antes y después de ser modificados, proporcionan una información detallada de los diferentes tipos, y constituye una base fundamental para el diseño de técnicas y procedimientos para la remoción de impurezas, principalmente el azufre y en consecuencia sus potenciales aplicaciones.

La naturaleza heterogénea del carbón hace que la caracterización presente dificultades en la determinación de su estructura y sus posibles procesos de conversión. La caracterización de un material tan complejo, por lo tanto, hace necesario más de una técnica analítica para predecir su comportamiento durante los procesos de conversión tales como la combustión, gasificación, coquización y licuefacción.

Existen análisis convencionales, tales como análisis proximal, análisis elemental, estos asumen al carbón como un material homogéneo y proporcionan sólo propiedades a granel. Sin embargo estas técnicas analíticas pueden ser complementadas con otras más avanzadas, tales como FT-IR, ^{13}C NMR, SEM y DRX, las que proporcionan mayor información sobre la estructura orgánica e inorgánica del carbón [4].

3.3 Muestreo y preparación de la materia prima

El muestreo se realizó en conjunto con la empresa, la cual dispuso el personal necesario para esta tarea. A partir de los camiones con aproximadamente 1

tonelada de carbón se tomaron aproximadamente 100 Kg de carbón por cada manto, creando un lecho de no más de 30 cm con la carga, se obtienen muestras manualmente tomando puntos de muestreos en forma de zig-zag. La muestra posteriormente fue reducida por medio del método de cuarteo y posteriormente se tamizaron en tamices #18 a #140. El siguiente esquema muestra la preparación de la muestra.

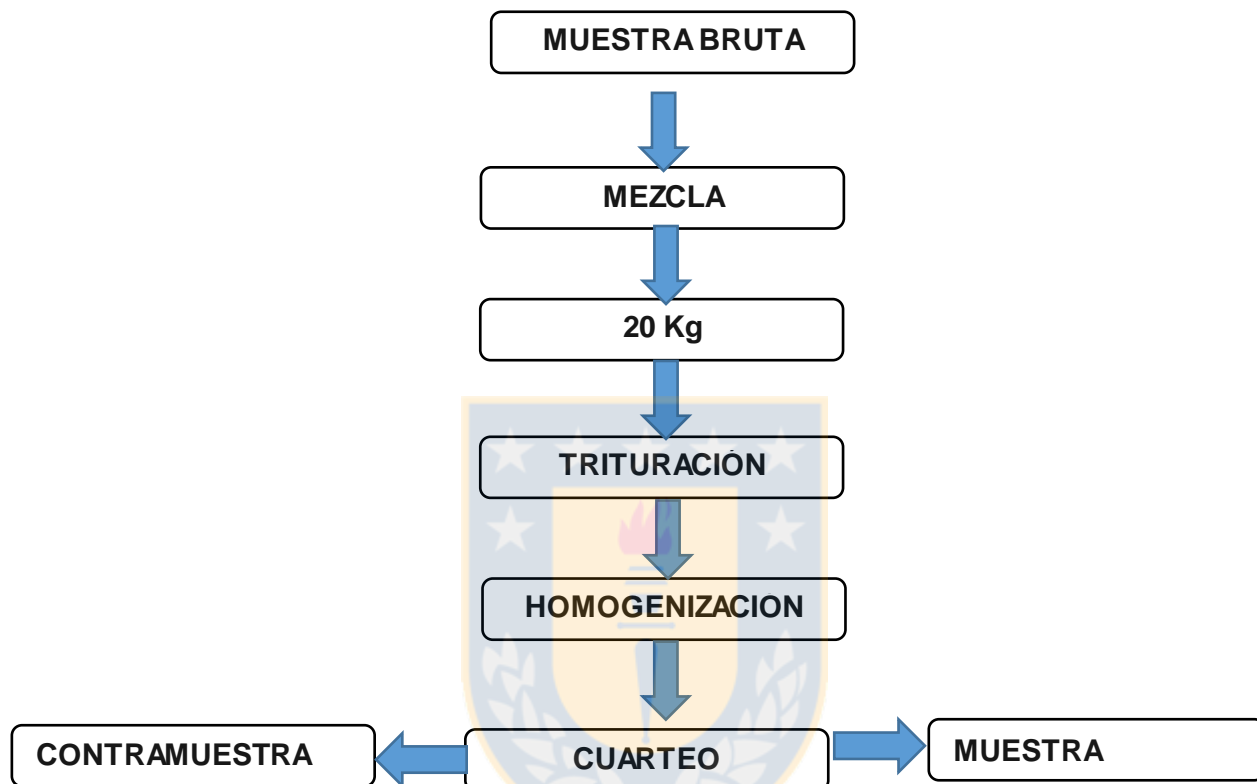


Figura 3.2 Esquema del proceso de preparación y obtención de muestra utilizado en el estudio del carbón mineral de Lebu. (Elaboración Propia)

Se seleccionaron 5 muestras provenientes de los diferentes mantos de la mina Mantos Negros ubicada en la comuna de Lebu, Provincia de Arauco, Octava Región, estas son: Manto Huitrero, Manto Ratón, Manto Chico, Manto Bronciento y Manto Alto.

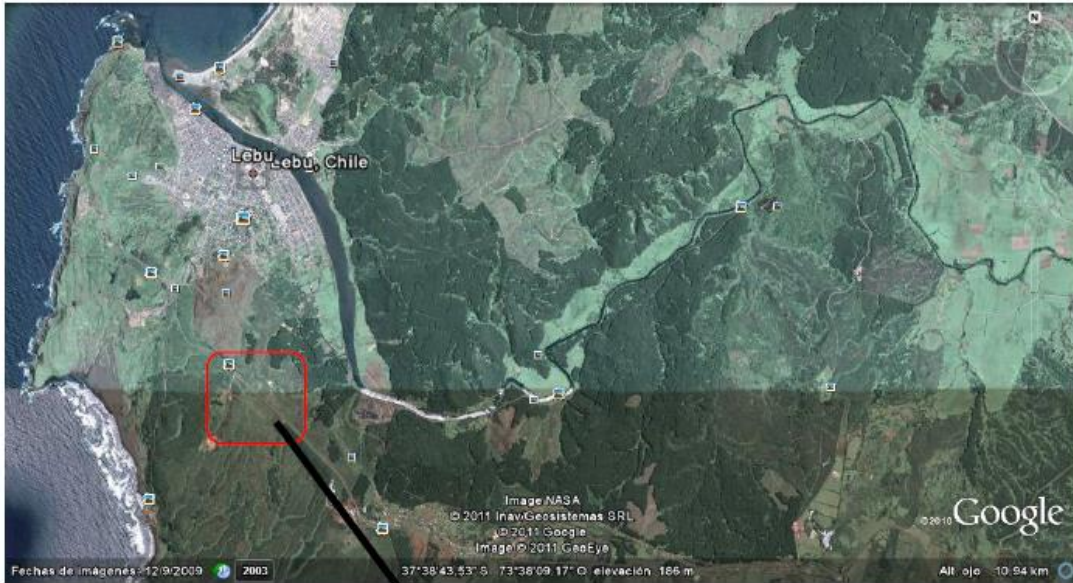


Figura 3.3. Ubicación de la mina Mantos Negros en la ciudad de Lebu, Provincia de Arauco (obtenida de Google Earth)

3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA

La materia prima se caracterizó de acuerdo a los siguientes ensayos:

3.4.1 Análisis Elemental

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente. El procedimiento de análisis empleado, se

realizó de acuerdo con la norma ASTM D5373, 2002 en un equipo de marca Leco modelo CHN2000. [5]

3.4.2 Análisis Próximo

Incluye la determinación del contenido de humedad, materia volátil, cenizas y carbono fijo. El análisis se realizó siguiendo la Norma ASTM 5142 (2005) en un Analizador Termogravimétrico LEGO TGA 601, el cual registra pérdida de peso de 1 g de carbón en función de la temperatura bajo condiciones específicas y controladas. [6]

3.4.3 Análisis de Azufre

Este análisis determina el contenido total de azufre en las muestras de carbón en estudio. Se utilizó un sulfurómetro de marca LECO SC32 de acuerdo a la norma ASTM D4239 (2002). [7]

3.4.4 Análisis Petrográfico

El análisis petrográfico suministra información de la composición maceral y mineral de un carbón. Para este análisis deben prepararse probetas circulares conteniendo la muestra de carbón soportada en una Resina epóxica con endurecedor, para su posterior lijado y pulido, en una pulidora Labopol-5 marca Struers. Para el análisis se utilizó un microscopio metalográfico Eclipse LVD 100 marca Nikon, acoplado a una cámara Nikon USB DS, que captura la imagen y la envía a un computador para su procesamiento. [8]

3.4.5 Difracción de Rayos X

A partir de esta técnica instrumental se conoció información cualitativa sobre la composición de la fase mineral del carbón. Las muestras originales fueron analizadas con radiación Cu-K α en un difractómetro. Los difractogramas fueron tomados en modo continuo con una velocidad de escaneo de 10°/min, un paso de 0,02° en 2 θ . [9]

3.4.6 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Este análisis entrega información sobre la estructura química del carbón. Identificando los grupos funcionales presentes en la muestra y, también la presencia de materia mineral. Para realizar en análisis se preparó una pastilla de Bromuro de potasio y carbón en una relación 1:100. La mezcla homogenizada se sometió a 3000

lbs. de presión y, luego se introduce en el equipo de análisis. Se usaron dos equipos: Shimadzu modelo 8400 y Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System. [10].

3.4.7 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Permitió conocer la morfología por análisis de imagen de la superficie del carbón mineral. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL Scanning Electron JSM-6380LV, para determinar la topografía de las muestras de carbón. Este equipo utiliza una fuente de electrones de donde sale un haz de electrones con una corriente de 30 keV y un detector de electrones reflejados por la muestra. [10]

3.4.8 Índice de Yodo

Este método se basa en la cuantificación del yodo adsorbido por el carbón activado, titulando con tiosulfato de sodio el exceso de yodo de una solución.

Se pesaron 1,5 gramos de la muestra (en base seca) y se colocaron en un matraz erlenmeyer con tapa esmerilada de 250 mL, luego se agregaron 5 mL de HCl al 5 % al matraz. Se agitó cuidadosamente hasta que la muestra quedó completamente húmeda, se llevó a ebullición durante 30 segundos y se enfrió a temperatura ambiente. Posteriormente se adicionó 50 mL de una solución de yodo 0,1 N, se tapó y agitó vigorosamente durante 30 seg.

Después se filtró la solución y en un vaso de precipitado se recolectó el filtrado descartando los primeros 15 mL. Una alícuota de 25 mL del filtrado se llevaron a un matraz Erlenmeyer de 125 mL y se tituló con la solución estandarizada de tiosulfato de sodio 0,1 N (MERCK) hasta coloración amarilla pálida, en ese momento se adicionó unas gotas de indicador de almidón. Se continuó la titulación hasta decolorar la solución con el tiosulfato de sodio. El volumen de tiosulfato gastado fue registrado.[11]

3.5 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN CARBONES MODIFICADOS

Los carbones carbonizados y activados se caracterizaron de acuerdo a los siguientes ensayos:

3.5.1 Análisis Elemental. Descrito en el punto 3.3.1

3.5.2 Análisis Próximo. Descrito en el punto 3.3.2

3.5.3 FT-IR. Descrito en el punto 3.3.6

3.5.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Descrito en el punto 3.3.7

3.5.5 Índice de Yodo. Descrito en el punto 3.3.8

3.5.6 Titulación Boehm

Las propiedades acido-base de los carbonizados fueron estudiadas determinando los grupos funcionales ácidos de la superficie, usando el método de titulación selectiva de Boehm[12]. Para ello se tomaron $0,1 \text{ g} \pm 0,0005 \text{ g}$ de cada muestra y 100 mL de cada una de las siguientes bases: 0,05M de NaOH, 0,025 M de Na_2CO_3 , 0,05 M de NaHCO_3 y 0,05M de $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$. Se realizó cada ensayo por duplicado. Se almacenaron en tubos con tapa hermética a temperatura ambiente por 24 hrs., seguido se filtraron. Luego se tomó una alícuota de 10,00 mL del sobrenadante de cada una de las muestras y se titularon con HCl 0,05 M.

La cantidad de grupos funcionales ácidos fue calculada usando los datos de la titulación como mmoles consumidas de cada reactivo por los grupos ácidos en la superficie.

3.5.7 pH en el punto de carga cero (pH_{pzc})

La determinación del pH en el punto de carga cero, pH_{pzc} , se evaluó mediante un método de masas [13] para lo cual se utilizaron diferentes concentraciones de carbón carbonizado y activado entre 0,050 y 2,000 % m/v. Se colocaron en matraces erlenmeyer de 50 mL, y se le adicionaron 10 mL de solución 0,10 mol/L de NaCl. Las mezclas se mantuvieron a 25 °C y agitación constante durante 2 días, posteriormente se midió el pH de cada solución con un pHmetro Thermo Orion model 920.

3.6 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.6.1 Muestreo y preparación de la materia prima

El muestro y parte de la preparación de la materia prima se realizó *in situ* y con la ayuda de personal capacitado para ello, ya que es una etapa crítica en la investigación. En los camiones no hay una mezcla homogénea de carbón, sino que también contiene rocas, tierra, polvo y piedras que no son del interés de la presente investigación, razón por la cual la muestra inicial es muy abundante. Luego por medio del método del cuarteo se va limpiando la muestra hasta llegar a una muestra representativa de cada manto y libre de impurezas.

Finalmente se separa mediante tamices, de manera de obtener diferentes muestras de cada carbón con distintos diámetros para su posterior análisis, modificación y aplicación. A continuación se presentan algunas imágenes de la etapa de muestreo por cuarteo.

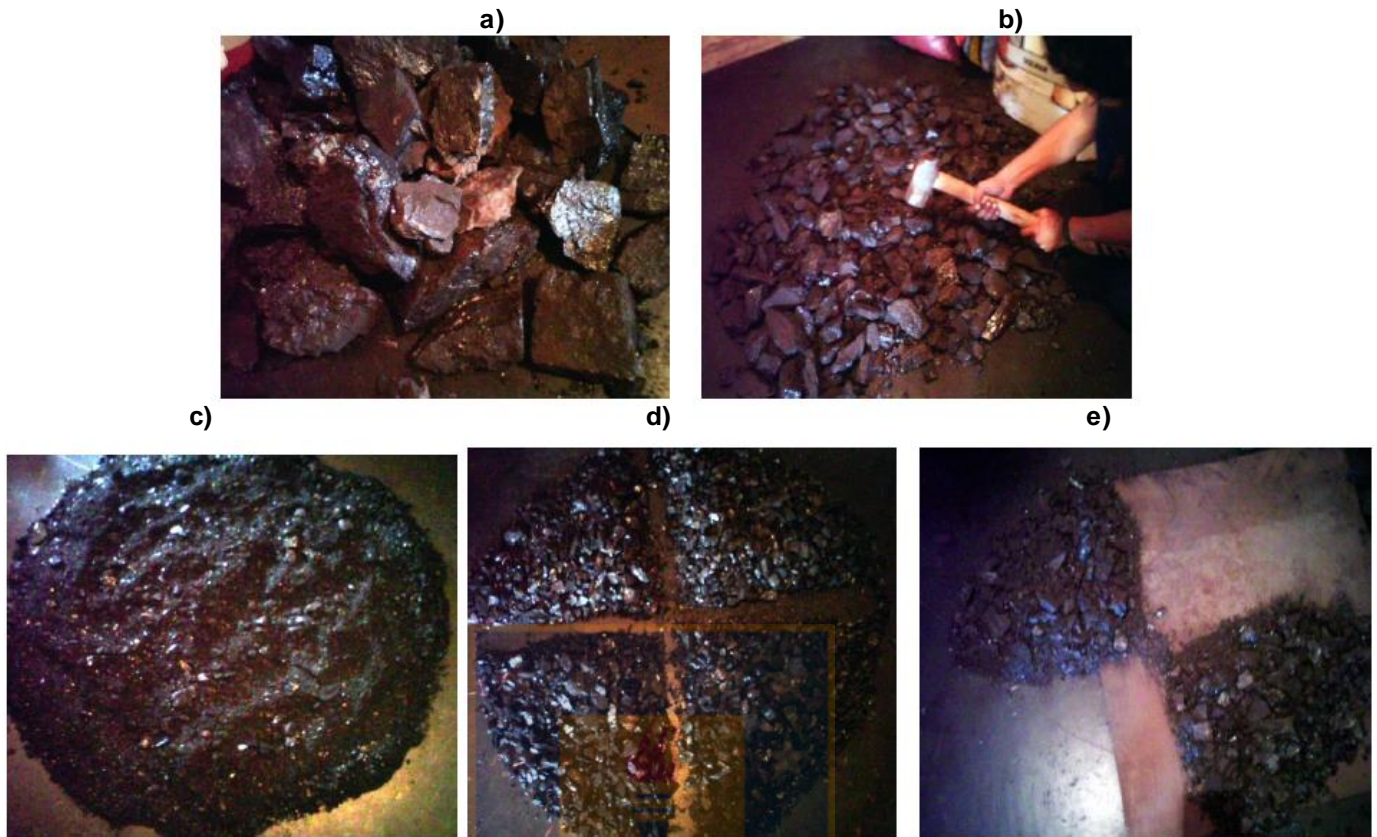


Figura 3.4 Fotografías etapa de muestreo realizada en dependencias de la Mina Mantos Negros en sector de Lebu. a) Toma muestra carbón original (muestra bruta) b) Reducción del tamaño de la muestra c) Muestra tamaño partícula reducida (10 kg app) d) Método de cuarteo parte I para obtención de muestra representativa e) Método de cuarteo parte II para obtención de muestra representativa. (Elaboración Propia)

3.6.2 Caracterización químico-física de la materia prima.

Los diferentes mantos estudiados se caracterizaron de acuerdo a diversos ensayos. Las siguientes tablas presentan los para los carbones de:

- Manto Chico (MCH)
- Manto Alto (MA)
- Manto Bronciento (MB)
- Manto Huitrero (MH)
- Manto Ratón (MR)

Tabla 3.1: Análisis Elemental y Próximo de Carbones Mina Mantos Negros.

| Muestras | Análisis Próximo (% base seca) | | | | Análisis elemental (%base seca) | | | | |
|----------|--------------------------------|---------|-----------------|--------------|---------------------------------|------|------|-------|------|
| | Humedad (%) | Cenizas | Materia Volátil | Carbono Fijo | C | H | N | O | S |
| MCH | 2,93 | 2,19 | 39,77 | 58,04 | 75,37 | 5,32 | 1,96 | 14,22 | 0,95 |
| MA | 2,70 | 7,43 | 40,48 | 52,09 | 72,97 | 5,49 | 1,68 | 8,96 | 3,47 |
| MB | 3,04 | 11,90 | 33,33 | 50,76 | 69,49 | 4,92 | 1,38 | 9,37 | 2,93 |
| MH | 3,09 | 12,72 | 37,57 | 49,71 | 69,49 | 4,92 | 1,38 | 9,54 | 1,94 |
| MR | 2,66 | 19,29 | 39,09 | 41,68 | 61,99 | 4,63 | 1,25 | 7,18 | 5,65 |

Tabla 3.2: Relación en masa H/C y O/C para carbones minerales en estudio.

| Muestras | Relación H/C | Relación O/C |
|------------|--------------|--------------|
| MCH | 0,071 | 0,19 |
| MA | 0,075 | 0,12 |
| MB | 0,071 | 0,13 |
| MH | 0,071 | 0,14 |
| MR | 0,075 | 0,12 |
| Desviación | 0,002 | 0,03 |
| Promedio | 0,072 | 0,14 |

De la tabla 3.1 se puede observar los resultados donde las mayores diferencias en cuanto a composición química están dadas por el % cenizas, materia volátil, carbono fijo y porcentaje de azufre.

Los altos porcentajes de materia volátil y bajos de carbono fijo indican un proceso de carbonización incompleto, generando carbones de bajo rango, entre ellos el de tipo subbituminoso. También los altos contenidos de materia volátil, son responsables de los espacios vacíos existentes en la estructura de los carbones sometidos a tratamientos térmicos, ya que al ser sometidos a altas temperaturas estas se desprenden. La materia volátil contiene un alto contenido en oxígeno, por lo tanto los enlaces de carbono que quedan libres al desprenderse el oxígeno podrían reaccionar mejor en los procesos de adsorción. Todos los carbones analizados muestran un proceso de carbonización pobre, mostrando una variación de 2,85 % de materia volátil entre las diferentes muestras.

La mayor variación entre muestras se da para las cenizas, con un 6,37%. Las cenizas proporcionan una idea de qué tipo de minerales formaban parte del carbón, estos pueden ser SiO_2 (silicatos), $\text{AlO}_3\text{xSiO}_2$ (aluminosilicatos), CO_3^{2-} (carbonatos), S^{2-} (sulfuros), SO_4^{2-} (sulfatos), Na, Mg, K, Ca, Pb, Ca, P, entre otros. En las muestras con mayor % cenizas se podría esperar que la materia mineral

tienda a aglomerarse, posibilitando el aumento del tamaño de poros, pues interactúan con partículas carbonizadas.

En estudios de adsorción de sustancias líquidas con carbones, las relaciones H/C y O/C son factores que controlan las propiedades de adsorción. Se ha encontrado que al aumentar estas relaciones atómicas, la capacidad de adsorción del carbón disminuye [14]. La tabla 3.2 muestra los carbones analizados presentan muy poca variación de estas relaciones entre ellos. Para la relación H/C tiene un promedio de 0,077 con una variación del 0,002%, y para la relación O/C presenta un promedio de 0,14 con una variación del 0,03%.

3.6.3 Análisis Petrográfico

El análisis Petrográfico del carbón suministra información acerca del rango, composición maceral, microlitotipos y distribución de los minerales en el carbón. Además de ser una herramienta que ayuda a entender el origen y formación del carbón, al igual que sus características y su naturaleza. De manera general, se puede encontrar la presencia de 3 macerales: vitrinita, liptinita e inertinita, cada uno de ellos da a conocer el posible origen del carbón estudiado.

En este estudio se realizó un análisis cualitativo de los macerales presentes en el carbón. En todos los carbones se puede observar que el grupo maceral predominante es la vitrinita, representada por una banda homogénea gris a la luz azul, lo que es muy usual en este tipo de análisis. En el caso del manto alto y chico observa mayoritariamente vitrinita, siendo el contenido de liptinita e inertinita casi nula. En el manto Bronciento se hace evidente la presencia de materia mineral, tanto con luz blanca y azul, los minerales muestran una reflectancia similar o mayor que la inertinita. A diferencia de los mantos anterior el manto ratón presente una mayor proporción de inertinita que de liptinita, pero la vitrinita sigue siendo el maceral de mayor proporción.

Las siguientes micrografías muestran la presencia de los diferentes macerales en los carbones analizados tanto por luz blanco como azul.

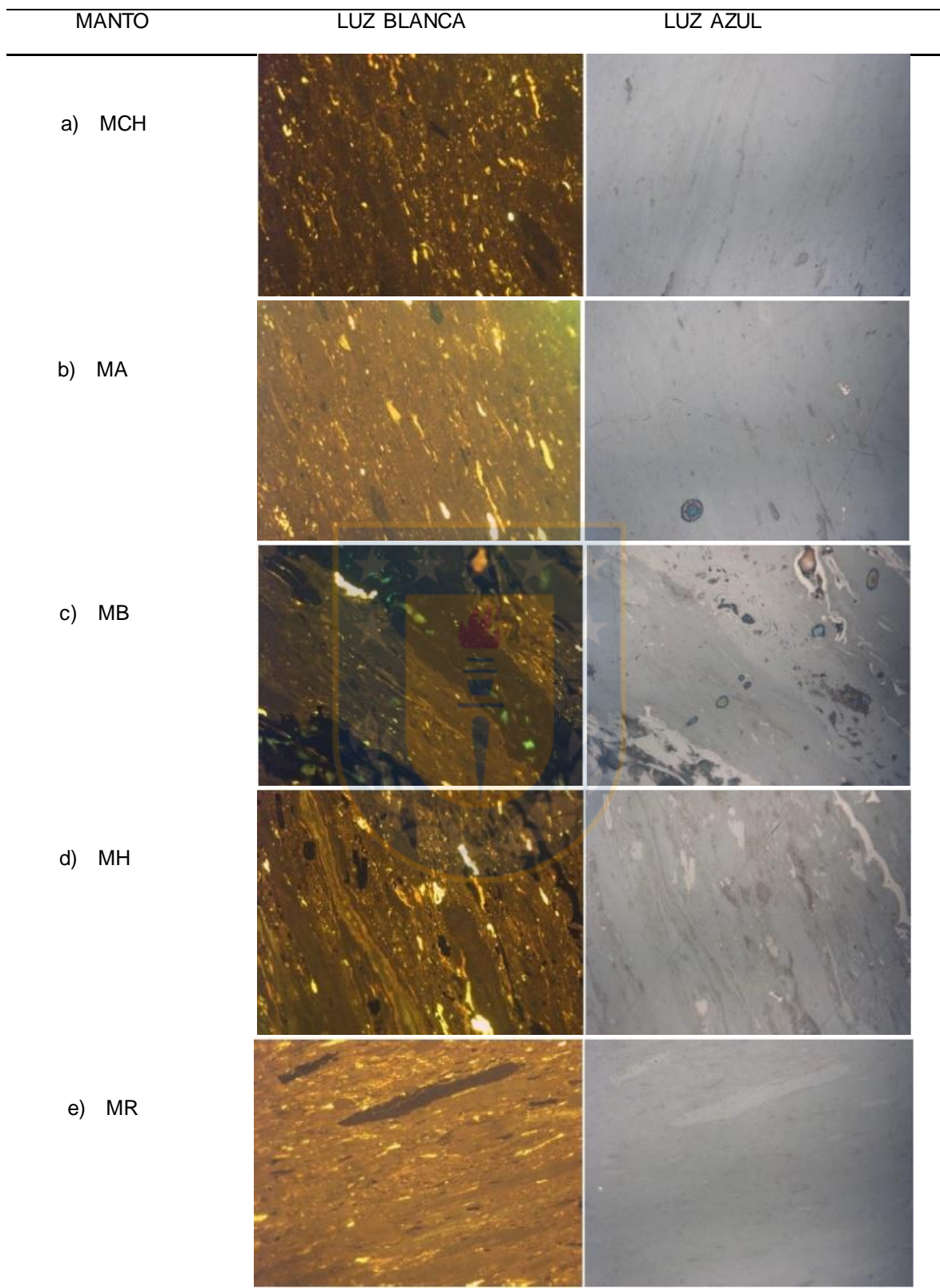


Figura 3.5. Micrografías obtenidas para el estudio de macerales en los carbones minerales de los diferentes mantos tanto para luz blanca y azul. (Elaboración Propia)

3.6.4 Análisis de difracción de Rayos X

La figura 3.6 se presentan los perfiles de difracción de rayos x obtenidos para muestras representativas de los 5 mantos de la mina Mantos Negros de la ciudad de Lebu.

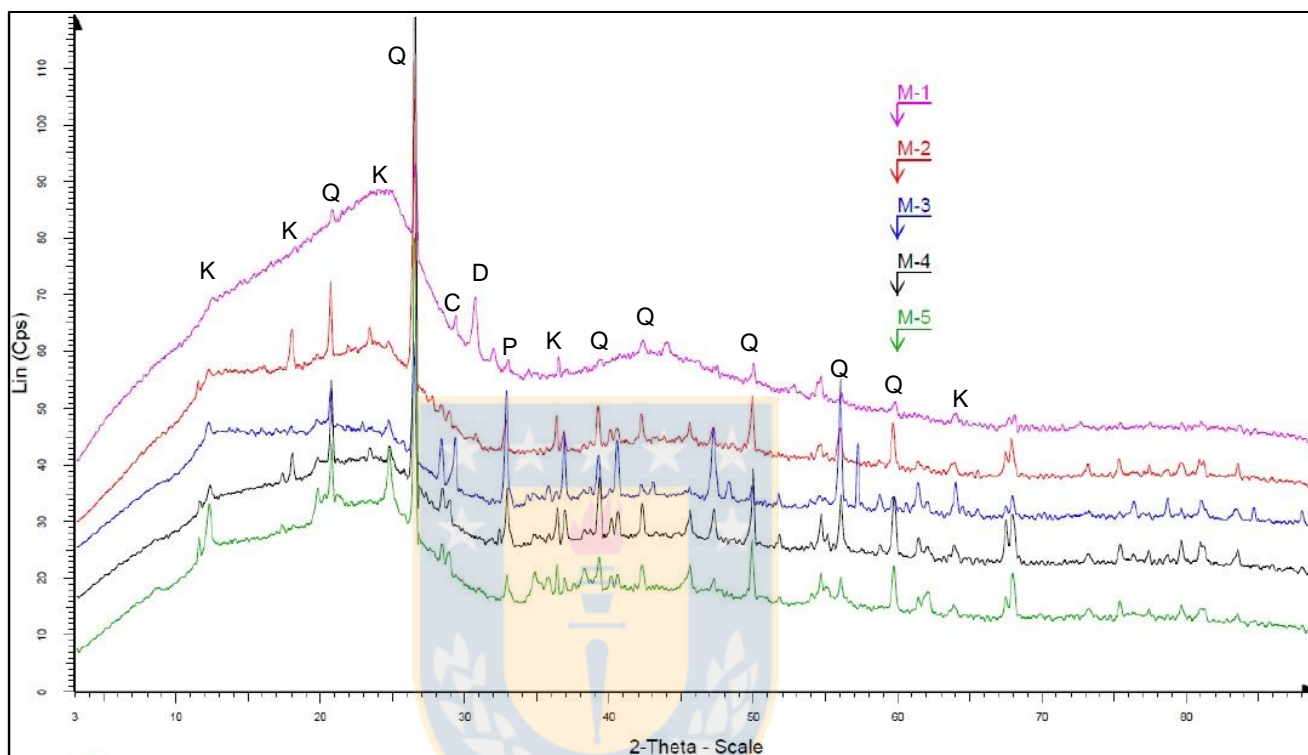


Figura 3.6. Compilado Perfiles de Difracción de Rayos X carbonos de Lebu. M-1: MCH, M-2: MA, M-3: MR, M-4: MB, M-5: MH. (Q=Cuarzo, K=Caolinita, C=Calcita, D=Dolomita, P=Pirita) (Elaboración Propia)

Dado que la materia mineral tiene importancia en casi todos los aspectos de las aplicaciones del carbón, la aceptación del carbón para cualquier aplicación industrial depende mucho de la materia orgánica e inorgánica [15]

Los resultados más significativos indican que todas las muestras de carbón presentan un perfil similar, presentando máximos anchos y difusos, lo que da a conocer su naturaleza amorfa. Presenta asociaciones en baja proporción de otros compuestos minerales, por ejemplo se observa la presencia de máximos aislados asociados, donde el cuarzo es el elemento mayoritario presente en todas las muestras. Además, se identifican Caolinita, Calcita, Dolomita y Pirita.

3.6.5 FT-IR

Los estudios realizados a materiales carbonosos, dependen de cada muestra. Existen algunas limitaciones a matrices carbonosas, pudiendo existir superposición

y/o traslape de las bandas de absorción, además los carbones pueden actuar como cuerpo negros. Cuando existe una mayor cantidad de grupos oxigenados en las muestras las bandas de absorción se hacen más intensas.

Se reconocen cuatro regiones espectrales: [16-18]

- 3100 a 2800 cm^{-1} (C-H aromático, C-H Alifático)
- 1750 a 1600 cm^{-1} (C=C aromático, C=O)
- 1260 A 1034 cm^{-1} (C-O)
- 900 A 650 cm^{-1} (C-H aromático)

Los espectros FT-IR de los carbones minerales originales sin tratamiento se muestran en las figuras 3.7.

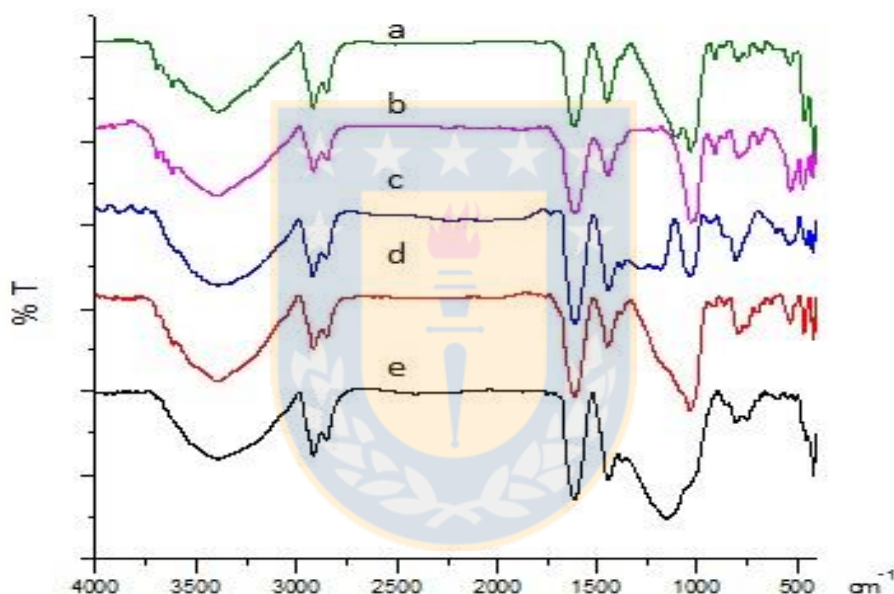


Figura 3.7. Compilado de espectros de FT -IR de carbones minerales de Lebu con tratamiento de lavado con agua destilada a 60°C. a) MR, b) MH, c) MC, d) MB y e) MA. (Elaboración Propia)

La figura 3.7 muestra el espectro FT IR de las muestras de carbón analizadas. Los espectros encontrados dan a conocer una gran variedad de vibraciones. Se pueden identificar grupos oxigenados -OH en la banda 1 (3392 cm^{-1}), las que podrían estar enlazadas a algún heteroátomo. Las bandas entre 2850 y 2950 cm^{-1} , son características de grupos CH_2 y CH_3 (banda 2 y 3). También se pueden identificar grupos $-\text{C}=\text{O}-\text{O}-\text{CO}$, $\text{C}=\text{C}-\text{OH}$ (aromáticos), $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, aromáticos $-\text{OH}$ (entre 1580-1800 cm^{-1}). Otros grupos aromáticos se encuentran entre 600 y 920 cm^{-1} . La presencia de grupos minerales se puede observar entre las bandas de 460 – 540 cm^{-1} y 1000 y 1050 cm^{-1} . [16,17]

3.6.6 Microscopía Electrónica (SEM)

Se obtuvieron micrografías electrónicas de los mantos en estudio. Mediante el análisis SEM del carbón mineral (figura 3.8) se observó la morfología irregular de las partículas del carbón y la ausencia de porosidad al ver la textura lisa. También se observa la presencia de materia mineral y se evidencia el proceso de carbonización incompleto.

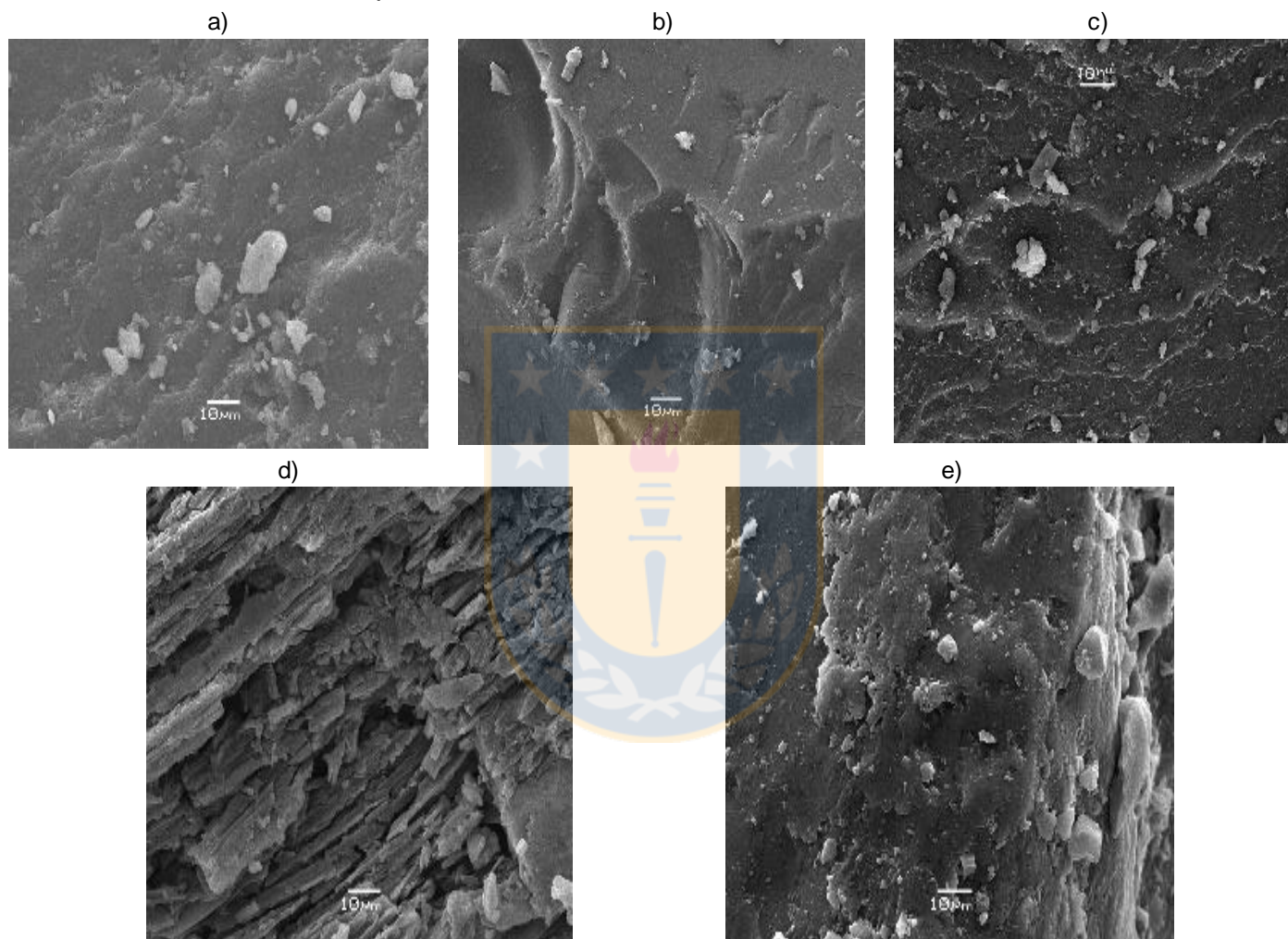


Figura 3.8. Micrografías SEM carbones minerales x100. a) MR b) MH, c) MCH d) MB e) MA. (Elaboración Propia)

3.6.7 Análisis Índice de Yodo (IY)

El número de yodo es un índice aproximado del área superficial de un material poroso. Esto se debe a que el yodo se adsorbe con mucha eficiencia en una capa monomolecular y su tamaño le permite alojarse hasta los poros más pequeños en

los que se lleva a cabo la adsorción. Por lo tanto, la cantidad de yodo adsorbido es proporcional al área del carbón. Se expresa en mg de yodo adsorbidos por gramo de carbón (mg l/g). Cabe señalar que este valor tiene un valor aproximadamente igual al área superficial obtenida por el método BET de adsorción de N₂, expresada en m²/g de carbón.

La tabla 3.3 muestra los valores obtenidos para el índice de yodo de los carbones minerales.

Tabla 3.3: Resultados para análisis de Índice de Yodo para los diferentes mantos y sus carbonizados.

| Manto | Promedio IY mg _l /gcarbón |
|-------|---|
| MCH | 2,5±0,6 |
| MR | 3,9±0,5 |
| MA | 1,6±0,5 |
| MH | 2,6±0,3 |
| MB | 1,1±0,1 |

Los resultados del análisis muestran valores muy bajos, pues el carbón mineral no presenta una estructura porosa definida. Debido a los bajos, la metodología empleada es poco confiable, ya que mientras más bajos los valores más alejados están del valor de la superficie específica que tendrían estos carbones. Para el caso de los carbones originales, esta desconfianza en los resultados debido a la metodología no es relevante, ya que se esperaban valores mínimos en los resultados.

3.7 CONCLUSIONES

- De la caracterización química de carbón de la provincia de Arauco los resultados muestran que el contenido de carbono y oxígeno son más altos en los mantos inferiores, principalmente Manto Chico y Manto Alto y estos contenidos en los mantos superiores disminuyen considerablemente, debido a las altas presiones a las que han sido sometidas. También, el contenido de carbono y oxígeno mayor parecen disminuir el contenido de azufre, como se muestra en el caso Manto Chico.
- El análisis petrográfico muestra que para todos los mantos estudiados, la vitrinita es el maceral más abundante, con pequeñas variaciones entre los diferentes mantos y también hay pequeñas cantidades de inertinita y liptinita.
- La naturaleza amorfa de los carbones minerales en estudio se observó mediante DRX, obteniendo difractogramas con máximos anchos y difusos.
- El análisis FTIR ayuda a conocer los grupos funcionales que están presentes para cada tipo de carbón, están en diferentes proporciones de los grupos -CH₂, -CH₃, -C = OO-CO, C = C-OH (aromático) y C = O, C = C, aromáticos -OH.
- SEM muestra una superficie irregular, con nula presencia de una red porosa, esto producto del proceso de carbonización evidenciándose bajos valores de índice de yodo.

3.8 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Hackley P., Warwick P., Alfaro G., and Cuebas R. World Coal Quality Inventory: South America. U.S. Geological Survey Open-File Report 2006-1241
2. Helle, S., Alfaro, G.H., Kelm, U., and Tascon, J.M.D..Mineralogical and chemical characterization of coals from southern Chile: International Journal of Coal Geology, 2000 v. 44,85-94.
3. Ecocarbón. Normas generales de muestreo y análisis de carbones. Bogota. Colombia (1995)
4. Rajender Gupta. Advanced Coal Characterization: A Review. Energy & Fuels 2007, 21, 451-460
5. American Society for Testing Materials (ASTM) Committee. D. Standard Practice for Elemental Analysis of Coal and Coke, D5373 (2002)
6. American Society for Testing Materials (ASTM) Committee. D. Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke, D5142 (2005).
7. American Society for Testing Materials (ASTM) Committee. D. Standard Test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke, D4239 (2002)

8. Rodriguez A. Conteo de Macerales en Carbones implementando la Norma Internacional ISO 7404-3 de 2009. Tesis, 2011. Universidad del Valle, Facultad de Ingeniería Química.
9. Baikia K., Boruah R. K., Gogoi P.K. XRD and FT-IR Investigations of Sub-Bituminous Assam Coals. *Bull. Mater. Sci.* 30 (4), 2007, 421–426.
10. Valentim B., Jower J.C., Guedes A., Flores D. Scanning Electron Microscopy and Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy of Low-Sulfur Coal Fly Ash. *International Journal of Energy Clean Environment*, 2011, 147-166
11. ASTM D4607 – 94(2011) Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon, ASTM International, West Conshohocken.
12. Boehm, H.P. "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment" *Carbon*, 40, 2002, 145–149.
13. Babic, B.M.; Milonjic, S.K.; Polovina, M.J.; Kaludierovic, B.V. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. *Carbon*, 37, 1999, 477–481
14. Yan, C.; Yan, Y.; Liu, M.; Nie, M. Phenanthrene sorption to Chinese coal: Importance of coal's geochemical properties. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, vol.192, 86-92.
15. K.L. Pinetown, Colin R. Ward, W.A. Van der Westhuizen. Quantitative evaluation of minerals in coal deposits in the Witbank and Highveld Coalfields, and the potential impact on acid mine drainage. *International Journal of Coal Geology* 70, 2007, 166–183.
16. S.Wang, Y.Tang, H. Schobert, Y. Guo, Y. Su. FTIR and ¹³C NMR Investigation of Coal Component of Late Permian Coals from Southern China. *Energy Fuels* 2011, 25, 5672–5677.
17. L. Sun, J. Shi, J. Xiang, S.Hu, Sheng Su, C. Xu, K. Xu. Study on surface functional group characteristics of Yanzhou coal for thermal maturity. *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* 2012; 7 (Suppl. 2): S177–S184
18. S.Munkhtsetseg, A.V. Khomich, N.A. Poklonskii, J. Davaasambuu. Infrared Absorption spectra of coals with different degrees of coalification. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2007 vol. 74, no. 3.

CAPITULO 4

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DE CARBONIZADOS OBTENIDOS MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO EN AMBIENTE INERTE A PARTIR DE LOS DIFERENTES CARBONES MINERALES

4.1 RESUMEN

Se determinó a nivel de laboratorio condiciones favorables para lograr la carbonización en un ambiente de Nitrógeno a diferentes temperaturas del carbón mineral procedente de las minas de Lebu. Para optimizar el proceso de carbonización se realizó un diseño experimental, de tal manera de encontrar las condiciones óptimas de trabajo de temperatura (°C) y tiempo de residencia de los carbones minerales en el horno tubular para obtener la mayor superficie específica para cada uno de los mantos de carbón estudiados. Se trabajó con un diseño central compuesto.

Las muestras se sometieron a diferentes condiciones: tiempo de activación (30 y 90 min) y temperatura de carbonización (entre 650 y 850 °C), para posteriormente caracterizar las características físicas y texturales desarrolladas en las matrices carbonosas. Mediante las técnicas de caracterización empleadas: análisis elemental y proximal, FT-IR, SEM, titulación ácido-base según Boehm, pH en el punto de carga cero y adsorción de una solución de Yodo. Los resultados demostraron que el carbonizado del Manto Chico y Manto Alto presentaron los mayores resultados de Índice de Yodo. La eliminación de la materia volátil tiene como resultado la generación de una mayor área libre al interior del carbonizado. Las condiciones óptimas de trabajo fueron: Tiempo de residencia de la muestra en el horno de 60 minutos 750°C como temperatura del horno. En estas condiciones los valores de Índice de yodo fueron 255 mgI₂/g carbonizado y 205 mgI₂/g carbonizado, respectivamente.

4.2 INTRODUCCIÓN

En el proceso de carbonización se producen dos fases que son una fase sólida, que corresponde al carbón fijo (carbón) y una fase gaseosa (materia volátil). El rendimiento del proceso de carbonización, dependerá del tipo de materia prima a carbonizar, del porcentaje de humedad, del tipo de horno utilizado y de los parámetros de tiempo y temperatura de operación del horno.

Un inconveniente de los carbones minerales de tipo bituminoso (carbón utilizado en este estudio) que hay que tener en cuenta, es que los carbones bituminosos experimentan una fase plástica en la etapa de carbonización que puede promover la aglomeración y la coquización. Estas propiedades termoplásticas favorecen la producción de un material altamente anisotrópico, limitando el desarrollo de la estructura porosa y, que dificulta la entrada de gases en la etapa de activación [1-2].

En diferentes investigaciones se ha encontrado que la oxidación del carbón antes de la carbonización permite reducir o eliminar las propiedades plásticas y obtener un carbonizado con un desarrollo apropiado de estructura porosa. También un carbón mineral pre-oxidado puede lograr un aumento significativo del área superficial específica con respecto al mismo proceso sobre un carbón sin oxidar [3-4].

Este pre-tratamiento del carbón conlleva a importantes cambios tanto en sus propiedades físicas como químicas. Los cambios en las propiedades físicas incluyen eliminar la plasticidad y favorecer el desarrollo de una textura porosa. En cuanto a las propiedades químicas se aumentan los grupos oxigenados con una disminución de los grupos alifáticos que son las estructuras más vulnerables a la oxidación.

En cuanto al efecto de la oxidación sobre la reactividad del carbón modificado, se ha encontrado que hay un aumento en las velocidades de gasificación de las partículas con la oxidación [5].

Diversos autores también coinciden en que la oxidación modifica la estructura porosa del carbón porque permite un mayor desarrollo del área superficial específica y un mayor volumen de poro. Este aumento se hace mayor al incrementar el grado de pre-oxidación del carbón [5-6].

La metodología de superficie de respuesta es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas utilizadas para modelar y analizar problemas en los que una variable de interés es influenciada por otras. El objetivo es optimizar la variable respuesta de interés. Esto se logra al determinar las condiciones ideales de trabajo del sistema (7)

Existen diferentes tipos de diseños para la optimización de la respuesta, agrupado todos como Diseños de Superficie de Respuesta. Estos incluyen:

- a) Diseño Central Compuesto
- b) Diseño Factorial a Tres-Niveles
- c) Diseño Box-Behnken
- d) Diseño Draper-Lin

El Diseño Central Compuesto comienza con un diseño factorial estándar a dos niveles y agrega dos corridas adicionales para cada factor. Las corridas adicionales, llamadas puntos estrellas, son localizadas en distancias pequeñas abajo del nivel bajo de un factor y a la misma distancia arriba del nivel alto, esto permite la estimación de la curvatura con respecto a ese factor. Mientras cada factor empieza variándose, los otros factores son fijados en sus valores centrales [8].

Las propiedades estructurales de carbonizado debido a su reactividad química en diferentes aplicaciones tienen mucha importancia. Es por esto que una caracterización estructural detallada pasa a ser una tarea difícil y por lo tanto, las investigaciones sobre su estructura siguen siendo una búsqueda constante. La caracterización de la estructura química de carbón y sus derivados han conducido a resultados integrales y bien definidos gracias al desarrollo de métodos espectroscópicos, como son FTIR, espectroscopia UV-visible, el análisis de rayos X, RMN de estado sólido etc. Todas estas técnicas complementadas con las técnicas tradicionales (análisis elemental y próximo) proporcionan información muy útil acerca de la disposición interna de los átomos en carbonizado, teniendo en cuenta que derivan de carbones de diferentes edades y calidades, por lo cual tienen diferentes composiciones químicas, y por lo tanto, diferentes estructuras.

4.3 Materiales y Metodologías

Se seleccionaron 5 muestras provenientes de la mina Mantos Negros ubicada en la ciudad de Lebu, Provincia de Arauco, Octava región, estas son: Manto Huitrero, Manto Ratón, Manto Chico, Manto Bronciento y Manto Alto.

A las muestras carbonizadas se le asignaron las siguientes siglas:

Carbonizado Manto Chico: CMCH,

Carbonizado Manto Alto: CMA,

Carbonizado Manto Bronciento: CMB,

Carbonizado Manto Huitrero: CMH,

Carbonizado Manto Ratón: CMR

El procedimiento para la modificación del carbón mineral utilizó un horno horizontal Thermolyne con un tubo de cerámica refractaria con control de temperatura utilizando una termocupla tipo K a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. El sistema está provisto de una trampa de oxígeno, de manera de minimizar al máximo una combustión del material precursor y, para medir el flujo del gas inerte

se utilizó flujometro másico. Todo el sistema y materiales necesarios para esta etapa fueron facilitados por el Grupo de Carbones de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción. Las muestras fueron colocadas en una nave de cerámica refractaria con capacidad máxima de 5 gramos y, posteriormente carbonizadas en ambiente inerte de N₂ 99,99% pureza (Linde) a un flujo de 150 mL/min. Una vez finalizado el tiempo de residencia el sistema fue enfriado gradualmente hasta alcanzar los 50°C, momento en el que las muestras fueron retiradas y almacenadas en un desecador, al cual por medio de vacío se le extrajo todo el aire posible, así evitar una oxidación exagerada de los carbones.

Los carbonizados obtenidos se caracterizaron de acuerdo a las siguientes metodologías:

- 4.3.1 Análisis Elemental- Descrito en 3.3.1
- 4.3.2 Análisis Próximo .Descrito en 3.3.2
- 4.3.3 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Descrito en 3.3.6
- 4.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) Descrito en 3.3.7
- 4.3.5 Índice de Yodo. Descrito en 3.3.8
- 4.3.6 pH en el punto de carga cero. Descrito en 3.4.7
- 4.3.7 Titulación Boehm. Descrito en 3.4.6
- 4.3.8 Diseño Experimental

Se ocupó un diseño central compuesto con superficie de respuesta para optimizar el proceso de obtención del carbonizado a partir de los carbones minerales en estudio. Esta metodología permitió conocer el comportamiento de los diferentes carbones, cuando son expuestos a diferentes temperaturas, y tiempos de residencia dentro del horno tubular, de manera de poder obtener carbonizados con la máxima superficie específica posible (informada como índice de Yodo, m²/g carbonizado), y relacionarla con su química superficial.

La tabla 4.1 muestra las temperaturas y tiempos de residencias generados a partir del diseño experimental realizado con el software MODDE 7.0 para todos los mantos en estudio

Tabla 4.1: Tabla de parámetros de temperatura (°C) y tiempo de residencia (minutos) para diseño experimental del proceso de carbonización de los carbones minerales.

| Experimento | Temperatura(°C) | Tiempo (min) |
|-------------|-----------------|--------------|
| 1 | 650 | 30 |
| 2 | 850 | 30 |
| 3 | 650 | 90 |
| 4 | 850 | 90 |
| 5 | 608,6 | 60 |
| 6 | 891,4 | 60 |
| 7 | 750 | 17,58 |
| 8 | 750 | 102,42 |
| 9 | 750 | 60 |
| 10 | 750 | 60 |
| 11 | 750 | 60 |

4.4 Resultados

4.4.1 Caracterización física químico de los carbonizados

Se caracterizaron los carbonizados que presentaron los mayores Índices de Yodo, y de los cuales los resultados quimiométricos muestran que tienen una correlación entre las variables y la respuesta observada, estos fueron el CMCH y CMA a una temperatura de 750°C y un tiempo de residencia de 60 minutos. Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 4.2: Análisis Elemental y Próximo de Carbonizado Manto Chico (CMCH) y Carbonizado Manto Alto (CMA)

| Muestras | Análisis Próximo (% base seca) | | | | Análisis elemental (%base seca) | | | | |
|----------|--------------------------------|---------|-----------------|--------------|---------------------------------|------|------|-------|------|
| | Humedad (%) | Cenizas | Materia Volátil | Carbono Fijo | C | H | N | O | S |
| CMCH | 1,73 | 0,19 | 52,89 | 51,32 | 70,39 | 3,98 | 0,57 | 20,34 | 0,05 |
| CMA | 1,20 | 0,83 | 40,67 | 48,45 | 68,49 | 4,05 | 0,87 | 15,45 | 0,27 |

Las muestras con pretratamiento de oxidación con aire a 185°C y posterior tratamiento termo analítico (750°C/60 minutos de residencia en horno) presentan un menor contenido de cenizas por la disolución de algunos componentes inorgánicos en la etapa de lavado de la muestra. Esta disminución favorece la formación de una estructura porosa en el carbonizado, ya que estas cenizas tienden a bloquear los

poros generados. Se observan menores contenidos de materia volátil y menores contenidos de carbono fijo en relación a la muestra original, que indican un incremento en los grupos superficiales oxigenados. Esto puede ser confirmado mediante el análisis elemental, pues se observa un aumento del contenido de oxígeno y la disminución del contenido de carbono. También el contenido de nitrógeno, hidrogeno y azufre en el carbonizado disminuyen al ser sometidos a tratamiento térmico de 750°C y un tiempo de residencia de 60 minutos, los que son eliminados en forma de gases.

4.4.2 FT-IR

Para conocer más de los grupos funcionales presentes en la superficie de los carbonizados la siguiente figura muestra los espectros FT-IR de los carbonizados obtenidos a una temperatura de 750°C y un tiempo de residencia de 60 minutos, condiciones experimentales a las cuales se presentaron las es superficie específicas .

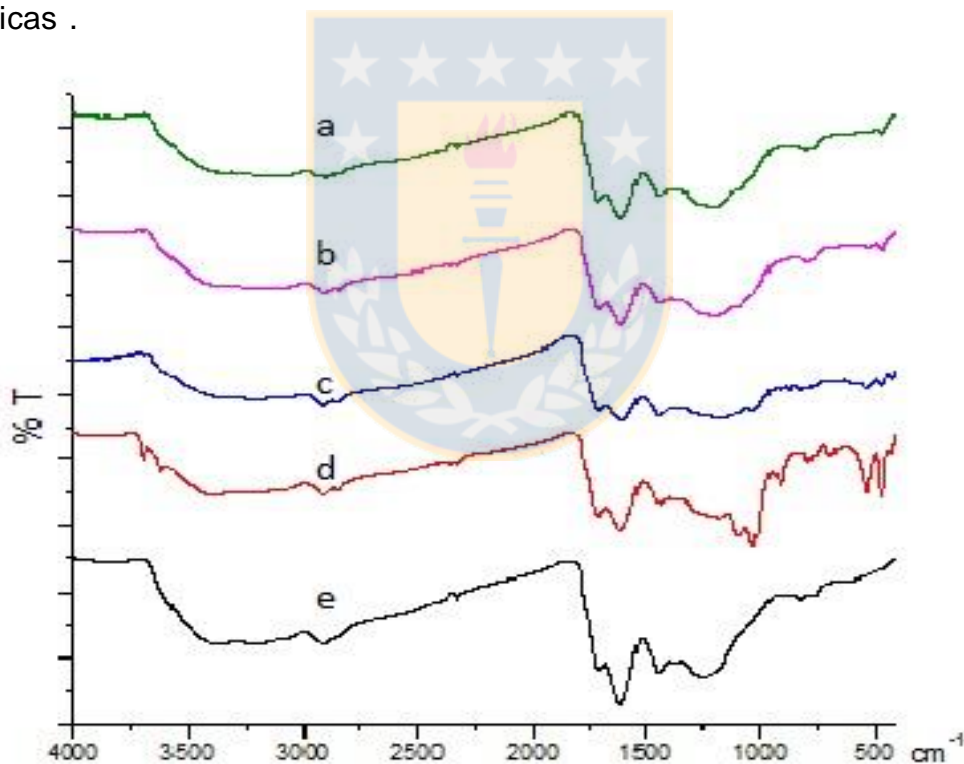


Figura 4.1. Compilado de espectros FT-IR para muestras de carbonizados expuestas a tratamiento térmico en ambiente de N₂ a 150 mL/min, temperatura 750°C y tiempo de residencia 60 minutos. a) CMB, b) CMCH, c) CMH, d) CMR y e) CMA.

En la figura 4.1 se observa poca definición de los espectros en desde 2000 a 4000 cm⁻¹ aproximadamente, donde aparece una gran banda en la zona de los grupos funciones oxigenados, tales como grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo, entre otros. Se puede encontrar en esta zona, una banda para números de onda entre

3200 y 3500 cm^{-1} que corresponde a la vibración de alargamiento del grupo funcional O-H. Esta banda se hace más ancha en los carbones oxidados y carbonizados. Seguido a éstos, en algunos de los espectros, aparecen picos de pequeña intensidad a 2900 cm^{-1} que corresponden a los grupos funcionales C-H, -CH₂, -CH₃. Se observan además, una serie de picos entre los números de onda 1400 y 1700 cm^{-1} , de moderada intensidad, que se pueden atribuir a alargamientos de los grupos funcionales de tipo, C=O y C=C, que podrían corresponder a la presencia de cetonas, ésteres, aldehídos y ácidos carboxílicos.[9,10]

El cambio en los espectros se explica por el proceso de preoxidación con aire a 185°C aplicado a las muestras, proceso que se aplica para evitar plastificación del carbón en el proceso de carbonización.

4.4.3 Microscopía Electrónica (SEM)

En la figura 4.2 se muestra el análisis SEM con aumento 100x para los carbonizados expuestos a tratamiento térmico en ambiente de N₂ a 150 mL/min, temperatura 750°C y tiempo de residencia 60 minutos.

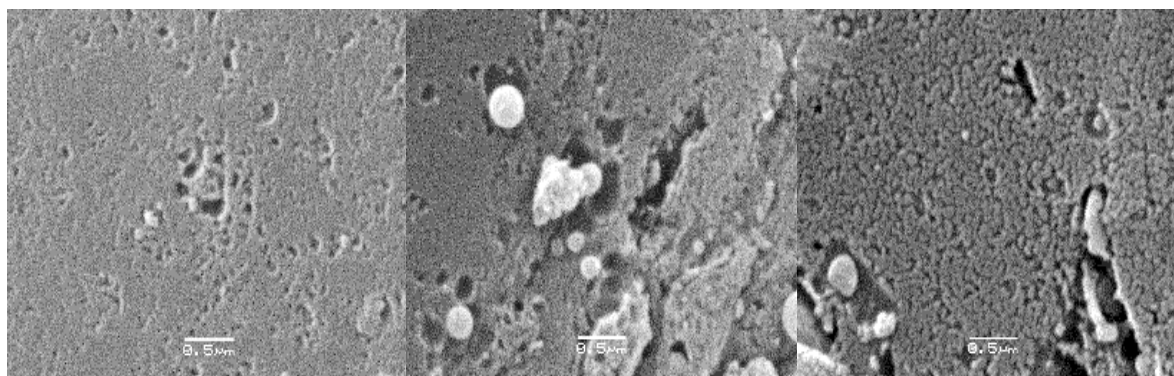
Se observa la presencia de porosidad, lo cual evidencia un significativo aumento de la superficie específica de los carbones al ser sometidos al tratamiento térmico con N₂.

Este aumento de la superficie específica de los carbones se puede evidenciar en el aumento del índice de yodo, análisis que da un valor estimado de la superficie específica que presentan los carbonizados.

a)CMR

b)CMH

c)CMCH



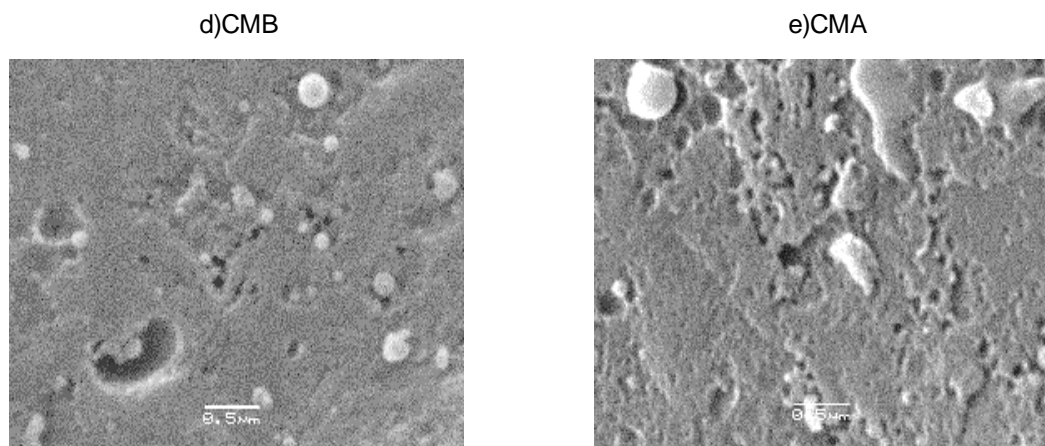


Figura 4.2 Micrograffías SEM carbonizados. a) CMR, b) CMH, c) CMCH, d) CMB, e) CMA. Tratamiento con corriente N₂ a 150 mL/min, temperatura 750°C y tiempo de residencia 60 minutos. 100x.

4.4.4 Análisis Índice de Yodo (IY)

La tabla 4.3 muestra los valores obtenidos para el índice de yodo de los carbonizados.

Tabla 4.3: Resultados para análisis de Índice de Yodo para los diferentes carbonizados obtenidos mediante tratamiento térmico a diferentes

| Manto | Promedio IY mgI ₂ /g carbonizado |
|------------|--|
| Chico | 255±13 |
| Ratón | 83±7 |
| Alto | 205±15 |
| Huitrero | 177±8 |
| Bronciento | 66±6 |

Las mayores respuestas de IY se presentaron en los carbonizados del Manto Chico y Manto Alto, siendo el IY menor observado para el Manto Bronciento. Esto puede ser explicado a partir de su análisis próximo y elemental, ya que los carbonizados que presentan mayores IY, son aquellos que contienen un mayor contenido de carbono y materia volátil, lo cual le confiere a estos mantos de carbón un rango de calidad mucho más alto. También un alto contenido de cenizas interfiere en la formación de una red de poros en los carbonizados, ya que la materia inorgánica tiende a bloquear los macroporos no permitiendo el paso del gas inerte, el que va entrando a través de la porosidad que se va generando en el carbonizado.

4.4.5 Titulación Boehm

En la tabla 4.4 se presentan los resultados obtenidos con las titulaciones ácido-base según método propuesto por Boehm para los CMCH y CMA con tratamiento térmico mediante N₂ a una temperatura de 750°C y un tiempo de residencia de 60 minutos, condiciones a las cuales se presentaron los mayores IY.

Tabla 4.4: Resultados de titulaciones ácido-base según método propuesto por Boehm para los CMCH y CMA.

| | Concentración grupos superficiales ($\mu\text{eq/g}$ Carbón) | | | | |
|------|--|----------|-----------|------------|---------|
| | Carboxílicos | Lactonas | Fenólicos | Carbonilos | Básicos |
| MCH | 0 | 203 | 830 | 1580 | 25 |
| MA | 12 | 156 | 950 | 1257 | 16 |
| CMCH | 294 | 243 | 904 | 628 | 34 |
| CMA | 205 | 197 | 975 | 768 | 21 |

Los tratamientos oxidativos aumentaron la cantidad de grupos oxigenados, especialmente los grupos carboxilos y fenólicos, lo que le confiere un carácter ácido a los carbonizados en estudio. Los grupos carbonilos y lactonas también confieren carácter ácido a los carbonizados, estos grupos presentaron una disminución posterior al tratamiento de pre oxidación y térmico. Los grupos de carácter básico aumentaron levemente. Esto tiene relación con el carácter anfótero que presentan los carbones.

4.4.6 pH en el punto de carga cero (pH_{pzc})

Las siguientes figuras muestran los gráficos obtenidos para el análisis de pH_{pzc} tanto para los mantos originales como carbonizados que presentaron los mayores valores de IY mediante tratamiento térmico a 750°C y un tiempo de residencia de 60 minutos.

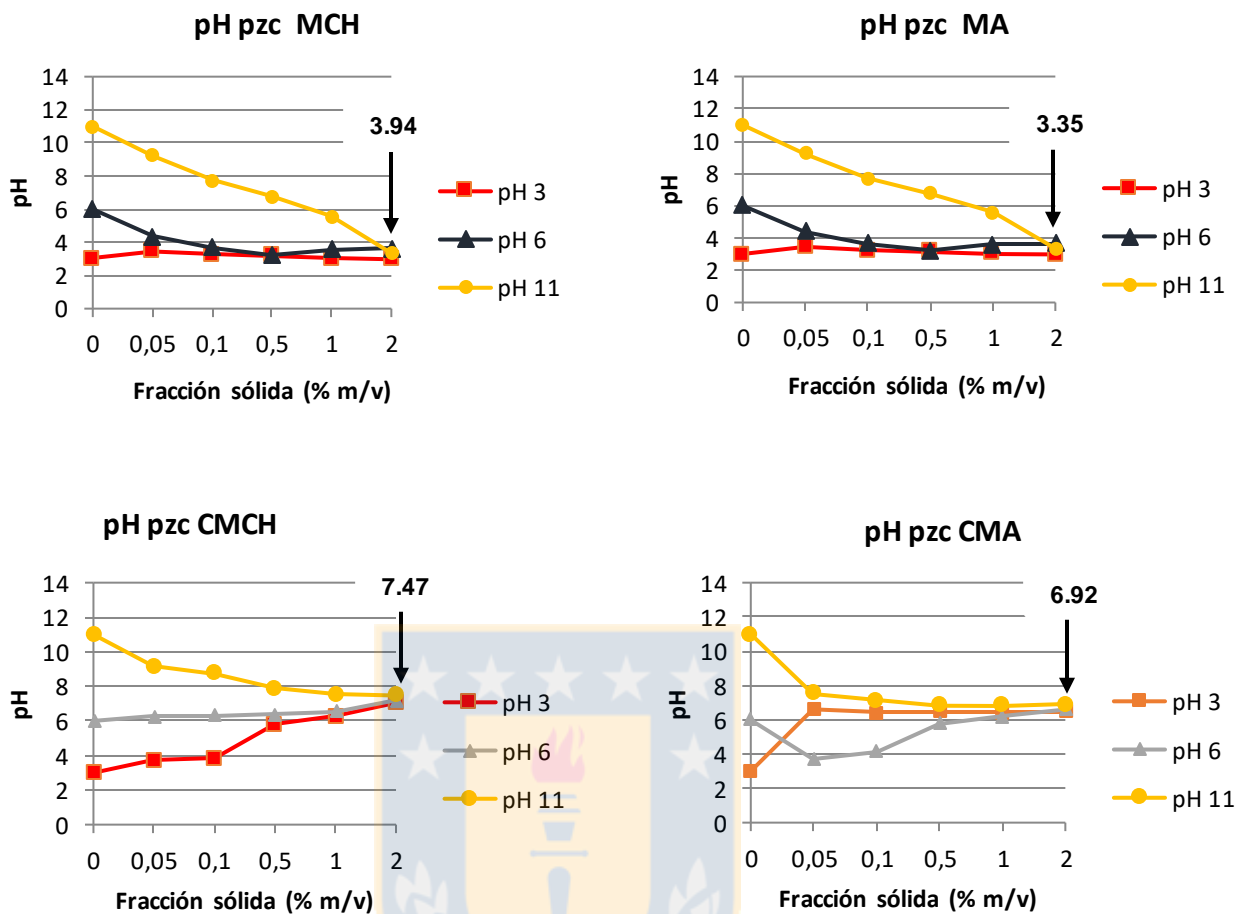


Figura 4.3: Gráficos obtenidos para análisis pH_{pzc} para MCH, MA, CMCH y CMA obtenidos incubando las muestras por 48 horas con agitación cada 12 horas a temperatura ambiente.

El aumento de los grupos oxigenados presentes en los espectros infrarrojos y mediante titulación Boehm se puede confirmar mediante el análisis del pH en el punto de carga cero (pH_{pzc}). El pH del punto de carga cero indica la carga superficial total. En las muestras originales se puede observar que el pH va disminuyendo en relación al pH del electrólito soporte inicial, incluso cuando se encuentra a pH básico. Lo que indica la presencia de cargas negativas presentes en los carbones, las que se deben principalmente a grupos oxigenados como carboxílicos y fenólicos que en solución se van disociando. La disminución del pH_{pzc} está relacionada con el incremento del grado de oxidación de los grupos funcionales superficiales del carbón oxidado por la acción del aire, etapa de preoxidación y tratamientos térmicos, lo que es evidenciado en los espectros infrarrojos. En las muestras carbonizadas la tendencia es más bien de un pH más neutro, se puede observar la presencia de grupos ácidos cuando se trabaja a pH 11, pues baja considerablemente el pH a un valor de 7,47 para en mando Chico y 6,92 en el manto Alto. La presencia de grupos

básicos también es observada cuando se trabaja a pH 3. Este comportamiento es debido al carácter tanto ácido como básico del carbón.

4.4.7 Diseño experimental

Se realizó un diseño experimental con superficie de respuesta y un análisis de varianza (ANOVA) por cada carbonizado, para observar si hay alguna relación entre los parámetros optimizados y la respuesta (Índice de yodo, m^2/g carbonizado), de manera de poder evaluar los resultados y si existe relación con los grupos funcionales superficiales presentes en cada muestra.

Debido al tiempo empleado en las diferentes caracterizaciones de los carbonizados y a los recursos disponibles, solo se caracterizaron los carbonizados que presentaron la mayor superficie específica.

4.4.7.1 Análisis de las muestras del Manto Chico

La siguiente tabla muestra las respuestas de superficie específica expresada como Índice de Yodo (mg/g de carbón) obtenidas para los diferentes experimentos realizados a partir del diseño experimental presentado en la tabla 4.1.

Tabla 4.5: Índices de yodo obtenido para los diferentes experimentos a partir del manto Chico.

| Experimento | Índice de Yodo (m^2/g carbonizado) |
|-------------|---------------------------------------|
| 1 | 87 |
| 2 | 41 |
| 3 | 156 |
| 4 | 158 |
| 5 | 105 |
| 6 | 90 |
| 7 | 62 |
| 8 | 190 |
| 9 | 250 |
| 10 | 245 |
| 11 | 269 |

La tabla 4.6 muestra los resultados obtenidos para el ANOVA para el manto Chico.

Tabla 4.6: Análisis de Varianza obtenido para Manto Chico.

| Indice de Yodo | Grado Libertad (GL) | Suma de cuadrados (SC) | Cuadrado medio (varianza)(CM) | F | Valor de p | Desviación Estándar |
|--------------------------------|---------------------|------------------------|-------------------------------|----------|--------------|---------------------|
| Total | 11 | 312505 | 28409,5 | | | |
| Constante | 1 | 248401 | 248401 | | | |
| Total Corregido | 10 | 64104,2 | 6410,42 | | | 80,0651 |
| Regresión | 5 | 63712,7 | 12742,5 | 162,731 | 0,000 | 112,883 |
| Residuos | 5 | 391,522 | 78,3044 | | | 8,84898 |
| Falta de ajuste (Error Modelo) | 3 | 70,8556 | 23,6185 | 0,147309 | 0,923 | 4,85989 |
| Error Puro (Error Replica) | 2 | 320,666 | 160,333 | | | 12,6623 |

| | | |
|--------|-----------------|--------------------|
| N = 11 | Q2 = 0,981 | Cond. no. = 3,6208 |
| DF = 5 | R2 = 0,994 | Y-miss = 0 |
| | R2 Adj. = 0,988 | RSD = 8,8490 |

De la tabla de ANOVA se obtiene el test $F = 162,731$ que es mayor que el F calculado, a este valor F corresponde un valor- p de $0,000$, este valor- p es menor que el nivel de significación de $0,05$, por lo tanto rechazamos la hipótesis nula y concluimos que existen diferencias significativas entre las medias obtenidas al 5% . Es decir, los factores de tiempo y temperatura si influyen en la variable respuesta. La relación lineal entre las variables obtenidas y predichas, expresada mediante el coeficiente de correlación de determinación ($R^2 = 0,988$) indica que existe una relación.

La tabla 4.7 muestra los coeficientes para el carbonizado del manto Chico

Tabla 4.7: Coeficientes obtenidos para el Manto chico desde MODDE 7.0

| Indice de Yodo | Coeff. SC | Err.Std. | P | Conf. int(±) |
|------------------------|-----------|----------|--------------|--------------|
| Constante | 254,667 | 5,10896 | 6,14091e-008 | 13,133 |
| Temp (X ₁) | -8,15248 | 3,12882 | 0,0479236 | 8,04291 |
| Tie(X ₂) | 45,8809 | 3,12882 | 2,6647e-005 | 8,04291 |
| Temp*Temp | -78,909 | 3,72452 | 4,34224e-006 | 9,57421 |
| Tie*Tie | -64,6547 | 3,72452 | 1,16235e-005 | 9,57421 |
| Temp*Tie | 12 | 4,42449 | 0,0421665 | 11,3735 |

| | | |
|--------|-----------------|--------------------|
| N = 11 | Q2 = 0,981 | Cond. no. = 3,6208 |
| DF = 5 | R2 = 0,994 | Y-miss = 0 |
| | R2 Adj. = 0,988 | RSD = 8,8490 |
| | | Conf. lev. = 0,95 |

En la tabla 4.7 muestra la salida del programa MODDE para la regresión de las variables tiempo y temperatura sobre la variable respuesta Índice de Yodo, obteniéndose diferentes coeficientes. La ecuación para el modelo es $y = 254,667 - 8,15248 X_1 + 45,8809 X_2$.

También se da a conocer el error estándar de la regresión para las diferentes variaciones entre las variables. Los valor-p permiten conocer si los coeficientes son significativamente distintos de cero. En todos los casos los valores obtenidos son menores que el nivel de significación de 0,05, por lo tanto podemos decir que los coeficientes de la ecuación son altamente significativos.

Los coeficientes de las variables temperatura y tiempo son estadísticamente distintas de cero, entonces estos factores explican la variable respuesta (Índice de Yodo), es decir, influyen en el aumento de la superficie específica del carbón cuando es sometido a tratamientos térmicos.

La metodología de superficies de respuesta es un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas utilizadas para modelar y analizar problemas en los que una variable de interés es influenciada por otras. El objetivo es optimizar la variable de interés, determinando las condiciones óptimas del sistema.

En el caso del manto Chico el modelo que permite estudiar cómo influyen los factores tiempo y temperatura sobre la variable de respuesta Índice de Yodo es queda representada mediante la ecuación $y = 254,667 - 8,15248 X_1 + 45,8809 X_2$, siendo X_1 la temperatura aplicada a la muestra y X_2 el tiempo de residencia en el horno de la muestra.

La figura 4.6 muestra la superficie de respuesta obtenida para las muestras de carbón del manto Chico. Esta gráfica ayuda a enfocar los niveles de los factores temperatura y tiempo de residencia a los cuales ocurre un cambio en la altura de la superficie, lo que indica un cambio en la variable respuesta.

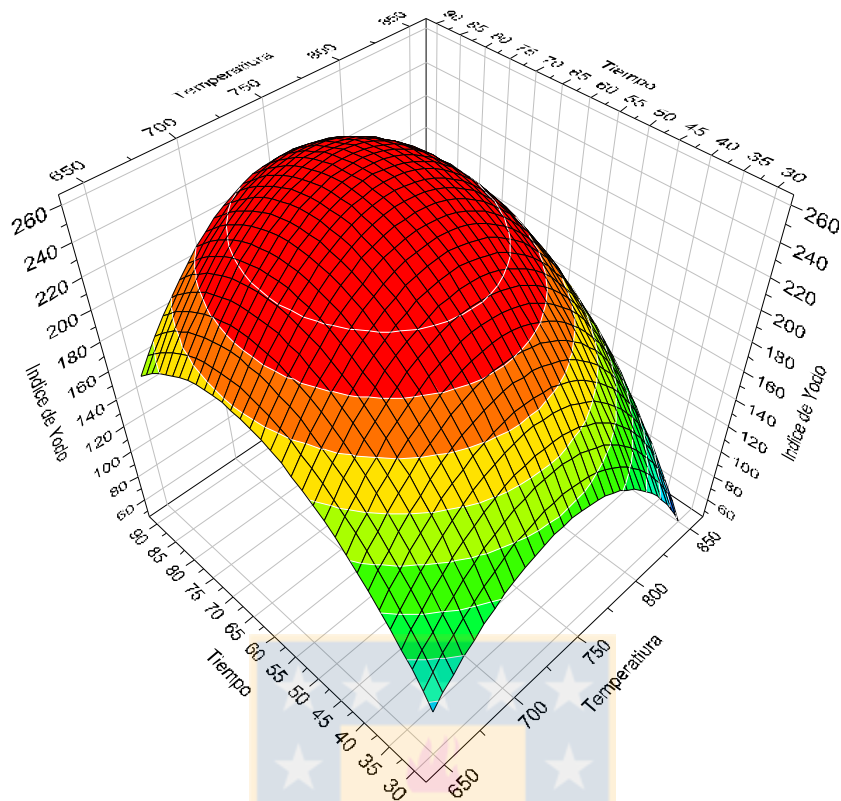


Figura 4.4: Gráfica de la superficie de respuesta tridimensional obtenida para el manto Chico.

Se obtiene el comportamiento de la temperatura y tiempo sobre el aumento de la superficie específica expresada como índice de yodo, como resultado para las condiciones óptimas de trabajo están:

- Tiempo de residencia de la muestra en el horno de 60 minutos
- 750°C como temperatura del horno.

4.4.7.2 Análisis de las muestras del Manto Huitrero

La tabla 4.8 muestra las respuestas de superficie específica expresada como Índice de Yodo (mgI/g de carbón) obtenidas para los diferentes experimentos realizados a partir del diseño experimental

Tabla 4.8: Índices de yodo obtenido para los diferentes experimentos a partir del manto Huitrero.

| Experimento | Índice de Yodo (m ² /g carbonizado) |
|-------------|--|
| 1 | 28 |
| 2 | 67 |
| 3 | 45 |
| 4 | 101 |
| 5 | 49 |
| 6 | 54 |
| 7 | 78 |
| 8 | 124 |
| 9 | 186 |
| 10 | 170 |
| 11 | 174 |

Tabla 4.9: Análisis de Varianza obtenido para Manto Huitrero.

| Índice de Yodo | Grado de Libertad (GL) | Suma de cuadrados (SC) | Cuadrado medio (varianza)(CM) | F | Valor de p | Desviación Estándar |
|--------------------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------|-------------|--------------|---------------------|
| Total | 11 | 138048 | 12549,8 | | | |
| Constante | 1 | 105252 | 105252 | | | |
| Total Corregido | 10 | 32795,6 | 3279,56 | | | 57,2675 |
| Regresión | 5 | 31156,1 | 6231,21 | 19,0027 | 0,003 | 78,938 |
| Residuos | 5 | 1639,56 | 327,912 | | | 18,1083 |
| Falta de ajuste (Error Modelo) | 3 | 1500,89 | 500,298 | 7,21584 | 0,124 | 22,3673 |
| Error Puro (Error Replica) | 2 | 138,667 | 69,3333 | | | 8,32666 |
| N = 11 | | Q2 = | 0,665 | Cond. no. = | 3,6208 | |
| DF = 5 | | R2 = | 0,950 | Y-miss = | 0 | |
| | | R2 Adj. = | 0,900 | RSD = | 18,1083 | |

De la tabla de ANOVA para la regresión se obtiene el test $F = 19,0027$ que es mayor que el F calculado, a este valor F corresponde un valor- p de $0,003$, que es menor que el nivel de significación de $0,05$, se puede concluir que existen diferencias significativas, por lo que los factores de tiempo y temperatura influirían en la variable respuesta.

El coeficiente de correlación ($R^2= 0,950$) indica que existiría una relación entre los factores y la variable respuesta. Sin embargo, la prueba de falta de ajuste que permite evaluar si una relación curvilínea podría ajustar mejor a los datos en un modelo lineal utilizando un estadístico de prueba F particular, indica un valor-p de 0,124, superando al nivel de significación de 0,05.

Tabla 4.10: Coeficientes obtenidos para el Manto Huitrero desde MODDE 7.0

| Indice de Yodo | SC Coeff. | Err Std.. | P | Conf. int(±) |
|----------------|-----------|-----------|--------------|--------------|
| Constante | 176,67 | 10,4549 | 1,32716e-005 | 26,8751 |
| Temp | 12,7607 | 6,40275 | 0,102855 | 16,4588 |
| Tie | 14,5077 | 6,40275 | 0,0728159 | 16,4588 |
| Temp*Temp | -66,5975 | 7,62178 | 0,00032524 | 19,5924 |
| Tie*Tie | -41,84 | 7,62178 | 0,00273788 | 19,5924 |
| Temp*Tie | 4,25 | 9,05417 | 0,658543 | 23,2745 |

| | | |
|--------|-----------------|--------------------|
| N = 11 | Q2 = 0,665 | Cond. no. = 3,6208 |
| DF = 5 | R2 = 0,950 | Y-miss = 0 |
| | R2 Adj. = 0,900 | RSD = 18,1083 |
| | | Conf. lev. = 0,95 |

En la tabla 4.10 se muestra la salida del programa MODDE para la regresión de las variables tiempo y temperatura sobre la variable respuesta Índice de Yodo, obteniéndose diferentes coeficientes.

También se da a conocer el error estándar de la regresión para las diferentes variaciones entre las variables. Los datos para los valor-p obtenidos son en la mayoría mayores que el nivel de significación de 0,05, por lo tanto se puede decir que los coeficientes de la ecuación no son altamente significativos, entonces los factores no explican la variable respuesta (Índice de Yodo), es decir, no influyen en el aumento de la superficie específica del carbón cuando es sometido a tratamientos térmicos en el caso del carbón del manto Huitrero.

4.4.7.3 Análisis de las muestras del Manto Ratón

La siguiente tabla muestra las respuestas de superficie específica expresada como Índice de Yodo (mg_l/g de carbón) obtenidas para los diferentes experimentos realizados a partir del diseño experimental

Tabla 4.11: Índices de yodo obtenido para los diferentes experimentos a partir del manto Ratón.

| Experimento | Índice de Yodo (m ² /g carbonizado) |
|-------------|--|
| 1 | 16 |
| 2 | 53 |
| 3 | 45 |
| 4 | 65 |
| 5 | 34 |
| 6 | 45 |
| 7 | 62 |
| 8 | 46 |
| 9 | 78 |
| 10 | 80 |
| 11 | 91 |

Tabla 4.12: Análisis de Varianza para carbón del manto Ratón.

| Índice de Yodo | Grado Libertad (GL) | Suma de cuadrados (SC) | Cuadrado medio (varianza)(CM) | F | Valor de p | Desviación Estándar |
|--------------------------------|---------------------|------------------------|-------------------------------|-------------|--------------|---------------------|
| Total | 11 | 39221 | 3565,55 | | | |
| Constante | 1 | 34384,1 | 34384,1 | | | |
| Total Corregido | 10 | 4836,91 | 483,691 | | | 21,993 |
| Regresión | 5 | 4010,32 | 802,064 | 4,85168 | 0,054 | 28,3207 |
| Residuos | 5 | 826,584 | 165,317 | | | 12,8576 |
| Falta de ajuste (Error Modelo) | 3 | 728,584 | 242,861 | 4,95636 | 0,172 | 15,584 |
| Error Puro (Error Replica) | 2 | 98 | 49 | | | 7 |
| | | N = 11 | Q2 = -0,117 | Cond. no. = | 3,6208 | |
| | | DF = 5 | R2 = 0,829 | Y- miss= | 0 | |
| | | | R2 Adj. = 0,658 | RSD = | 12,8576 | |

De la tabla de ANOVA para la regresión se obtiene el test F= 4,85168 que es mayor que el F calculado, a este valor F corresponde un valor-p de 0,054, que es mayor que el nivel de significación de 0,05, se concluye que no existen diferencias significativas, por lo que los factores de tiempo y temperatura no influirían en la variable respuesta.

El coeficiente de correlación (R²= 0,829) tampoco indica una correlación entre los factores y la variable respuesta. Sin embargo, la prueba de falta de indica un valor-p de 0,172, superando al nivel de significación de 0,05.

Tabla 4.13: Coeficientes obtenidos para el Manto Ratón desde MODDE 7.0

| Indice de Yodo | SC Coeff. | Err.Std. | P | Conf. int(±) |
|----------------|-----------|----------|-------------|--------------|
| Constante | 83,0004 | 7,42332 | 9,9856e-005 | 19,0823 |
| Temp | 9,07061 | 4,54618 | 0,102564 | 11,6863 |
| Tie | 2,29735 | 4,54618 | 0,634804 | 11,6863 |
| Temp*Temp | -22,2542 | 5,41173 | 0,00924386 | 13,9113 |
| Tie*Tie | -15,002 | 5,41173 | 0,0392663 | 13,9113 |
| Temp*Tie | -4,25 | 6,42878 | 0,537796 | 16,5257 |

| | | |
|--------|-----------------|--------------------|
| N = 11 | Q2 = -0,117 | Cond. no. = 3,6208 |
| DF = 5 | R2 = 0,829 | Y-miss = 0 |
| | R2 Adj. = 0,658 | RSD = 12,8576 |
| | | Conf. lev. = 0,95 |

La tabla 4.13 tabula los diferentes coeficientes de la regresión de las variables tiempo y temperatura sobre la variable respuesta Índice de Yodo y el error estándar de la regresión para las diferentes variaciones entre las variables.

Los datos para el valor-p obtenidos son en la mayoría mayores que el nivel de significación de 0,05, por lo tanto se puede decir que los coeficientes de la ecuación no son significativos, de manera que los factores temperatura y tiempo no explican la variable respuesta (Índice de Yodo), es decir, no influyen en el aumento de la superficie específica del carbón cuando es sometido a tratamientos térmicos en el caso del carbón del manto Ratón.

4.4.7.4 Análisis de las muestras del Manto Alto

La siguiente tabla muestra las respuestas de superficie específica expresada como Índice de Yodo (mgI₂/g de carbón) obtenidas para los diferentes experimentos realizados a partir del diseño experimental del manto alto.

Tabla 4.14: Índices de yodo obtenidos para los diferentes experimentos a partir del manto Alto.

| Experimento | Índice de Yodo (m ² /g carbonizado) |
|-------------|---|
| 1 | 23 |
| 2 | 88 |
| 3 | 105 |
| 4 | 107 |
| 5 | 59 |
| 6 | 95 |

| | |
|----|-----|
| 7 | 71 |
| 8 | 115 |
| 9 | 220 |
| 10 | 190 |
| 11 | 205 |

La tabla 4.15 muestra los resultados obtenidos para el ANOVA para el manto Alto.

Tabla 4.15: Análisis de Varianza para carbón del manto Alto.

| Indice de Yodo | Grado Libertad (GL) | Suma de cuadrados (SC) | Cuadrado medio (varianza)(CM) | F | Valor de p | Desviación Estándar |
|--------------------------------|---------------------|------------------------|-------------------------------|----------|--------------|---------------------|
| Total | 11 | 188044 | 17094,9 | | | |
| Constante | 1 | 148480 | 148480 | | | |
| Total | 10 | 39563,6 | 3956,36 | | | 62,8996 |
| Corregido | | | | | | |
| Regresión | 5 | 38858 | 7771,6 | 55,0682 | 0,000 | 88,1567 |
| Residuos | 5 | 705,634 | 141,127 | | | 11,8797 |
| Falta de ajuste (Error Modelo) | 3 | 255,633 | 85,2112 | 0,378716 | 0,782 | 9,23099 |
| Error Puro (Error Replica) | 2 | 450 | 225 | | | 15 |
| N = 11 | | Q2 = 0,928 | Cond. no. = 3,6208 | | | |
| DF = 5 | | R2 = 0,982 | Y-miss = 0 | | | |
| | | R2 Adj. = 0,964 | RSD = 11,8797 | | | |

De la tabla de ANOVA para la regresión se obtiene el test $F = 55,0682$ que es mayor que el F calculado, a este valor F corresponde un valor- p de $0,000$, que es menor que el nivel de significación de $0,05$, se puede concluir que existen diferencias significativas, por lo que los factores de tiempo y temperatura influirían en la variable respuesta.

El coeficiente de correlación ($R^2 = 0,982$) indica que existe una relación entre los factores y la variable respuesta.

La prueba de falta de ajuste que permite evaluar si una relación curvilineal podría ajustar mejor a los datos en un modelo lineal utilizando un estadístico de prueba F particular, indica un valor- p de $0,124$, superando al nivel de significación de $0,05$.

Tabla 4.16: Coeficientes obtenidos para el Manto Alto desde MODDE 7.0

| Indice de Yodo | SC Coeff. | Err.Std. | P | Conf. int(±) |
|-----------------------------|-----------------|----------|--------------------|--------------|
| Constant | 205,001 | 6,85873 | 7,86232e-007 | 17,631 |
| Temp (X₁) | 14,7402 | 4,20042 | 0,0171147 | 10,7975 |
| Tie(X₂) | 20,4051 | 4,20042 | 0,00464177 | 10,7975 |
| Temp*Temp | -65,0735 | 5,00014 | 4,77645e-005 | 12,8533 |
| Tie*Tie | -57,0711 | 5,00014 | 9,03781e-005 | 12,8533 |
| Temp*Tie | -15,75 | 5,93984 | 0,0453399 | 15,2689 |
| <hr/> | | | | |
| N = 11 | Q2 = 0,928 | | Cond. no. = 3,6208 | |
| DF = 5 | R2 = 0,982 | | Y-miss = 0 | |
| | R2 Adj. = 0,964 | | RSD = 11,8797 | |
| | | | Conf. lev. = 0,95 | |

En la tabla 4.16 muestra la regresión de las variables tiempo y temperatura sobre la variable respuesta Índice de Yodo, obteniéndose diferentes coeficientes. La ecuación para el modelo es $y = 205,001 + 14,7402 X_1 + 20,4051 X_2$.

También se da a conocer el error estándar de la regresión para las diferentes variaciones entre las variables. Los valor-p en todos los casos son menores que el nivel de significación de 0,05, por lo tanto podemos decir que los coeficientes de la ecuación son altamente significativos.

Los coeficientes de las variables temperatura y tiempo son estadísticamente distintas de cero, entonces estos factores explican la variable respuesta (Índice de Yodo), es decir, influyen en el aumento de la superficie específica del carbón cuando es sometido a tratamientos térmicos.

En la figura 4.5 se obtiene el comportamiento de la temperatura y tiempo sobre el aumento de la superficie específica expresada como índice de yodo para el carbonizado del manto alto, como resultado para las condiciones óptimas de trabajo están:

- Tiempo de residencia de la muestra en el horno de 60 minutos
- 750°C como temperatura del horno.

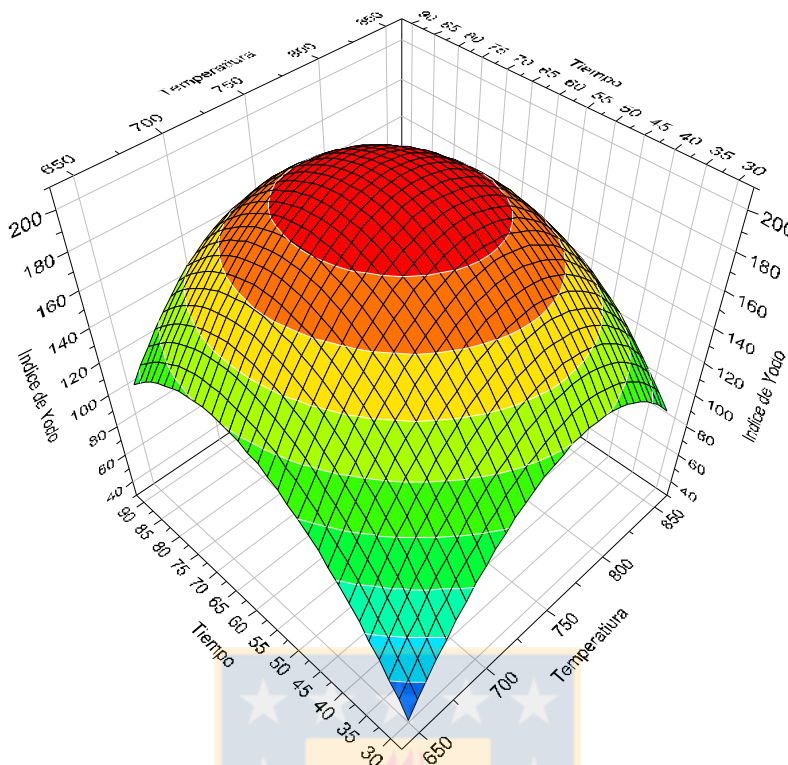


Figura 4.5: Gráfica de la superficie de respuesta tridimensional obtenida para el manto Alto

4.4.7.5 Análisis de muestras del Manto Bronciento

La siguiente tabla muestra las respuestas de superficie específica expresada como Índice de Yodo (mgI₂/g de carbón) obtenidas para los diferentes experimentos realizados a partir del diseño experimental del manto Bronciento.

Tabla 4.17: Índices de yodo obtenidos para los diferentes experimentos a partir del manto Bronciento.

| Experimento | Índice de Yodo (m ² /g carbonizado) |
|-------------|---|
| 1 | 12 |
| 2 | 43 |
| 3 | 34 |
| 4 | 53 |
| 5 | 38 |
| 6 | 21 |
| 7 | 28 |
| 8 | 59 |
| 9 | 72 |

| | |
|----|----|
| 10 | 67 |
| 11 | 70 |

Tabla 4.18: Análisis de varianza del manto Bronciento.

| Indice de Yodo | Grado Libertad (GL) | Suma de cuadrados (SC) | Cuadrado medio (varianza)(CM) | F | Valor de p | Desviación Estándar |
|--------------------------------|---------------------|------------------------|-------------------------------|-------------|--------------|---------------------|
| Total | 11 | 26681 | 2425,55 | | | |
| Constante | 1 | 22455,4 | 22455,4 | | | |
| Total Corregido | 10 | 4225,63 | 422,563 | | | 20,5563 |
| Regresión | 5 | 3504,08 | 700,816 | 4,8563 | 0,054 | 26,4729 |
| Residuos | 5 | 721,553 | 144,311 | | | 12,0129 |
| Falta de ajuste (Error Modelo) | 3 | 708,886 | 236,295 | 37,3098 | 0,026 | 15,3719 |
| Error Puro (Error Replica) | 2 | 12,6667 | 6,33333 | | | 2,51661 |
| | N = 11 | Q2 = | 0,297 | Cond. no. = | 3,9005 | |
| | DF = 5 | R2 = | 0,829 | Y-miss = | 0 | |
| | Comp. = 2 | R2 Adj. = | 0,658 | RSD = | 12,0129 | |

De la tabla 4.18 del ANOVA para la regresión se obtiene el test $F = 4,85168$ que es mayor que el F calculado, a este valor F corresponde un valor- p de $0,054$, que es mayor que el nivel de significación de $0,05$, se concluye que no existen diferencias significativas, por lo que los factores de tiempo y temperatura no influirían en la variable respuesta.

El coeficiente de determinación ($R^2 = 0,829$) tampoco indica una correlación entre los factores y la variable respuesta.

Tabla 4.19: Tabla de coeficientes para el carbonizado del manto Bronciento

| Indice de Yodo | SC Coeff. | Err.Std. | P | Conf. int(±) |
|----------------|-----------|----------|------------------|--------------|
| Constante | 69,3592 | 6,93567 | 0,000170918 | 17,8287 |
| Temp | 3,05462 | 3,79882 | 0,457851 | 9,76521 |
| Tie | 8,92242 | 3,79882 | 0,0656634 | 9,76521 |
| Temp*Temp | -15,8558 | 4,04437 | 0,0111769 | 10,3964 |

| | | | | |
|-----------------|----------|---------|-----------------|---------|
| Tie*Tie | -10,7394 | 4,04437 | 0,0451332 | 10,3964 |
| Temp*Tie | -2,52509 | 4,80445 | 0,621651 | 12,3503 |

| | | |
|-----------|-----------------|--------------------|
| N = 11 | Q2 = 0,297 | Cond. no. = 3,9005 |
| DF = 5 | R2 = 0,829 | Y-miss = 0 |
| Comp. = 2 | R2 Adj. = 0,658 | RSD = 12,0129 |
| | | Conf. lev. = 0,95 |

Los coeficientes de la regresión de las variables tiempo y temperatura sobre la variable respuesta Índice de Yodo y el error estándar de la regresión para las diferentes variaciones entre las variables se muestran en la tabla 4.19.

Los datos para el valor-p obtenidos son en la mayoría mayores que el nivel de significación de 0,05, por lo tanto se puede decir que los coeficientes de la ecuación no son significativos, de manera que los factores temperatura y tiempo no explican la variable respuesta (Índice de Yodo), es decir, no influyen en el aumento de la superficie específica del carbón cuando es sometido a tratamientos térmicos en el caso del carbón del manto Bronciento.

4.5 Conclusiones

- La absorción de yodo, medida como Índice de Yodo, a partir de soluciones acuosas entrega información relacionada con el desarrollo de la porosidad en la matriz de carbón, esto conlleva a un aumento de la superficie específica del carbón cuando ha sido sometido a diferentes tratamientos, tanto químicos como físicos.
- El aumento de la superficie específica como resultado de los diferentes tratamientos se ve afectada por la formación de complejos de oxígeno en superficie de carbón, el pH y el contenido en cenizas.
- Del diseño experimental se concluyó que el carbonizado del Manto Chico y del Manto Alto presenta una correlación significativa entre las variables optimizadas y los resultados de Índice de Yodo. Estos resultados estarían relacionados con su composición elemental, ya que presentan un alto contenido de materia volátil y un bajo contenido de cenizas. La eliminación de la materia volátil tiene como resultado la generación de una mayor área libre al interior del carbonizado.
- En la figura del análisis de superficie de respuesta se obtiene el comportamiento de la temperatura y tiempo sobre el aumento de la superficie específica expresada como índice de yodo para el carbonizado del manto alto, como resultado para las condiciones óptimas de trabajo están: Tiempo de residencia de la muestra en el horno de 60 minutos 750°C como temperatura del horno.

- La caracterización de la química superficial de los carbonizados da a conocer el aumento de los grupos ácidos, como carboxilos, carbonilos, fenólicos, lactonas, entre otros.
- La disminución del pH_{pzc} está relacionada con el incremento del grado de oxidación de los grupos funcionales superficiales del carbón oxidado por la acción del aire, etapa de preoxidación y tratamientos térmicos, lo que es evidenciado en los espectros infrarrojos.
- Las muestras de las muestras originales expresan un carácter mucho más ácido que las muestras que han sido sometidas a tratamiento térmico
- El análisis SEM muestra la presencia de porosidad, lo cual evidencia un significativo aumento de la superficie específica de los carbones al ser sometidos al tratamiento térmico con N_2 .

4.6 Referencias Bibliográficas

1. Pis J., Mahamud J, Parra J., Pajares J., Bansal R. Preparation of Active Carbons from Coal Part II. Carbonisation of Oxidised Coal. *Fuel Processing Technology* 50, **1997**, 249-260.
2. Hsisheng T., Jui-An H., Yung-Fu H., Chien-To H. Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coals with CO_2 Activation: Effects of Oxygen Content in Raw Coals. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, **1996**, 4043-4049.
3. Pis J., Centeno T., Mahamud M., Fuertes A., Parra J., Pajares J., Bansal R. Preparation of Active Carbons from Coal Part I. Oxidation of coal. *Fuel Processing Technology* 47 **2000**, 119- 138
4. Guerrero N., López D., García P. Efecto de la acción de un carbón bituminoso sobre la reactividad y el desarrollo de área superficial en la activación. *Revista Colombiana del Carbón*, 6, **2008**, 42-48.
5. Bansal R., Parra J., Pis J., De Jousa J. Effect of coal preoxidation on the development of microporosity in activated carbons. *Carbon*, 34(6), **1996**, 783-787.
6. Ruiz B., Parra J.B., Pajares J.A., Pis J.J. Effect of Coal Pre-Oxidation on the Optical Texture and Porosity of Pyrolysis Chars. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 75, **2006**, 27–32.
7. Miller J.N., Miller J.C. *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. Madrid. Prentice Hall. 2002
8. Diseño de Experimentos – Diseño de Superficie de Respuesta. STATGRAPHICS – Rev. 9/14/**2006**

CAPITULO 5

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA QUÍMICA SUPERFICIAL DE CARBONES ACTIVADOS OBTENIDOS MEDIANTE TRATAMIENTO TÉRMICO EN AMBIENTE OXIDANTE A PARTIR DE LOS CARBONIZADOS

5.1 RESUMEN

Este estudio se realizó con la intención de otorgar valor agregado a un carbón mineral de bajo precio en el mercado, procedente de la Provincia de Arauco. El interés de utilizar como fuente el carbón mineral para producir carbón activado, se debe a que en Chile los niveles de consumo de carbón mineral son bajos comparados con la abundancia de reservas, la distribución geográfica de las cuencas carboníferas y el potencial identificado para su utilización. La explotación de carbón mineral en el país se reduce a la extracción y comercialización nacional como combustible, sin tener en cuenta que la posible elaboración de otros productos tal como el carbón activado

Se determinó a nivel de laboratorio condiciones favorables para lograr la activación con CO₂ de las partículas de carbón, previamente carbonizado, mediante un proceso térmico con N₂. Las muestras se sometieron a diferentes condiciones: tiempo de activación (30 y 180 min) y temperatura de activación (entre 700 y 950 °C), para posteriormente caracterizar las características físicas y texturales desarrolladas en las matrices carbonosas. Mediante las técnicas de caracterización empleadas: análisis elemental y proximal, FT-IR, SEM, titulación ácido-base según Boehm, pH en el punto de carga cero y adsorción de una solución de Yodo. Se logró observar que las condiciones tiempo y temperatura de activación a 180 minutos y 950°C resultaron ser las más favorables para la obtención de carbón activado, siendo más influyente la temperatura, dado que a medida que ésta aumentó las características mejoraron. El carbonizado que presentó el mejor comportamiento fue el obtenido a partir del Manto Chico, obteniendo un valor de Índice de Yodo de 434±13 mgI₂/g de carbón activado.

5.2 INTRODUCCIÓN

.Los carbones activados, pueden presentar elevadas superficies específicas, del orden de 1000 m²/g e incluso llegar a los 3000 m²/g. Estos elevados valores se deben en gran medida a la porosidad que presentan los materiales carbonosos, siendo los microporos los que mayor contribución tienen en la superficie específica. En principio, cabría pensar que a mayor superficie específica mejores serán las características como adsorbente del carbón activado, puesto que también deberían tener un mayor número de centros para captar el adsorbato. Sin embargo, esto no siempre es cierto, ya que se debe tener en cuenta el posible “efecto de tamiz molecular”. Así, dependiendo del tamaño de las moléculas del adsorbato, puede suceder que éstas sean mayores que algunos de los poros y por tanto no toda la superficie sea accesible a dichas moléculas. Por otro lado también hay que tener en cuenta tanto la geometría del poro como la del adsorbato. Así, por ejemplo, determinadas moléculas pueden penetrar en poros con geometría del “tipo rendija” y no hacerlo en poros de dimensiones similares y geometría cilíndrica [1].

En numerosas ocasiones también se ha observado que determinados compuestos se adsorben muy bien dependiendo de la naturaleza del carbón activo y su forma, siendo menor en algunos, a pesar de poseer éstos una textura porosa, una distribución de tamaños de poros y superficie específica muy similar. Una elevada superficie específica, con una buena distribución de tamaños de poros que la hagan fácilmente accesible al adsorbato, es una condición necesaria, pero no suficiente, para optimizar la preparación de un carbón activado [2].

La superficie de los carbones, en particular los átomos de carbono, en los bordes de los enlaces de su estructura molecular, poseen impurezas (heteroátomos) que pueden encontrarse combinados en mayor o menor proporción al carbono, dando lugar a diferentes grupos superficiales. Por otro lado, los átomos de carbono en la cara de los bordes de su estructura molecular, poseen orbitales que contienen electrones más o menos deslocalizados. La presencia o ausencia de los grupos superficiales, así como el mayor o menor grado de deslocalización de los electrones afecta a las interacciones del carbón con otros elementos o compuestos.[3]

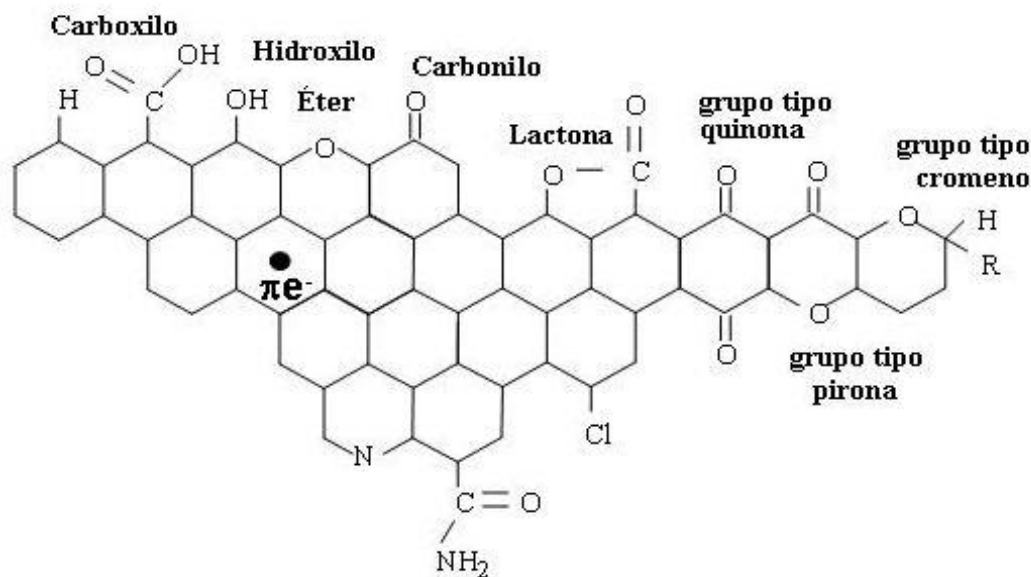


Figura 5.1. Representación esquemática de los principales grupos superficiales que pueden encontrarse en un carbón.[3]

Otra faceta importante de la química superficial de un carbón activado es su naturaleza anfótera, lo cual significa que en la superficie del carbón coexisten grupos superficiales de carácter ácido y grupos superficiales de carácter básico. El que un carbón sea globalmente ácido o básico dependerá tanto de la concentración de estos grupos como de la fuerza como ácido o base de los mismos. De forma intuitiva, se puede deducir que un carbón de tipo básico será preferible para la adsorción de compuestos ácidos que un carbón de tipo ácido y viceversa [3]

Por otro lado los grupos ácidos tienden a liberar protones, especialmente en los medios básicos, mientras que los grupos básicos tienden a captarlos cuando se encuentran en un medio ácido. De esta forma pueden aparecer cargas positivas o negativas en la superficie del carbón.

De forma genérica: si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del carbón ($pH > pH_{PCZ}$), tendremos un predominio de las cargas negativas en la superficie del carbón; por el contrario, si $pH < pH_{PCZ}$ obtendremos una superficie cargada positivamente. Así pues las condiciones en las que un carbón tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones. Dado que el modificar el pH de los efluentes contaminantes no siempre resulta sencillo es preferible optimizar la química superficial del carbón activado teniendo en cuenta los criterios anteriores para que la adsorción sea máxima [3-4].

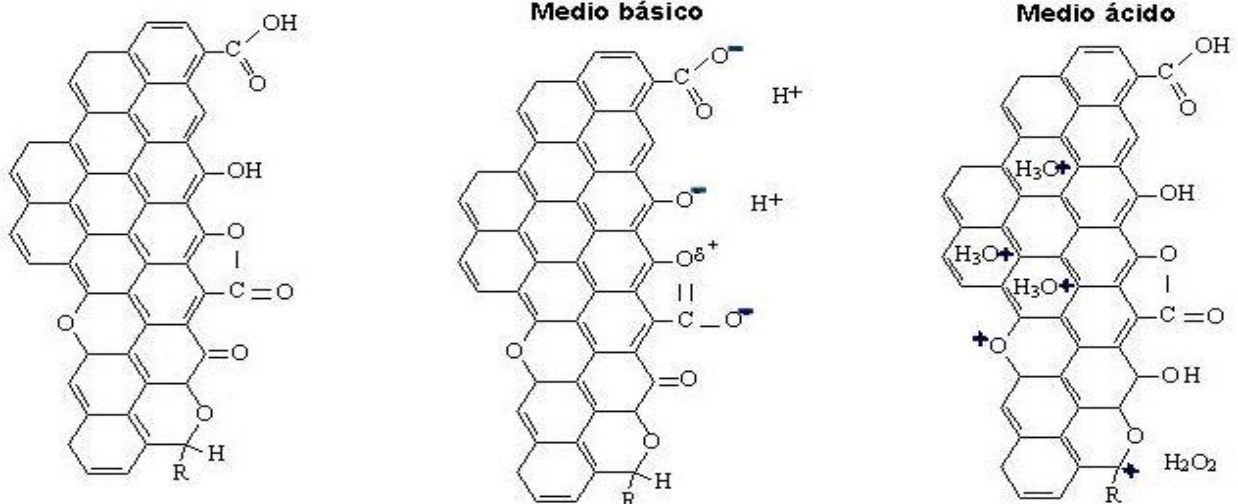


Figura 5.2. Esquema del carácter ácido de algunos grupos oxigenados (carboxilos, hidroxilos y lactonas) y del carácter básico de los electrones deslocalizados del plano basal y de grupos oxigenados (tipo pirona, tipo quinona y tipo cromeno) [3]

Cabe destacar un inconveniente de los carbones minerales de tipo bituminoso (carbón utilizado en este estudio), estos experimentan una fase plástica en la etapa de carbonización que puede promover la aglomeración y la coquización. Estas propiedades termoplásticas favorecen la producción de un material altamente anisotrópico, limitando el desarrollo de la estructura porosa y, que dificulta la entrada de gases en la etapa de activación [4-5].

Diversos autores también coinciden en que la oxidación modifica la estructura porosa del carbón e incide en la activación porque permite un mayor desarrollo del área superficial específica y un mayor volumen de poro. Este aumento se hace mayor al incrementar el grado de pre-oxidación del carbón [6-10].

5.3 Materiales y metodologías

Se seleccionaron dos muestras de los carbonizados obtenidos, estas son:

- a) Manto Chico
- b) Manto Alto,

Por presentar los mayores índices de yodo.

Para la modificación de los carbonizados a carbón activado se utilizó un horno horizontal Thermolyne con un tubo de cerámica refractaria con control de temperatura utilizando una termocupla tipo K a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto. El sistema está provisto de una trampa de oxígeno, de manera de minimizar al máximo una combustión del material precursor. Para medir el flujo del gas inerte se utilizó flujometro másico. Todo el sistema y materiales necesarios para esta etapa fueron facilitados por el Grupo de Carbones de la Facultad de Ingeniería

Química de la Universidad de Concepción. Las muestras fueron colocadas en una nave de cerámica refractaria con capacidad máxima de 5 gramos y, posteriormente carbonizadas en ambiente inerte de CO₂ 99,99% pureza (Linde) a un flujo de 100 mL/min a las temperaturas presentadas más adelante en el capítulo. Una vez finalizado el tiempo de residencia el sistema fue enfriado gradualmente hasta alcanzar los 50°C, momento en el que las muestras fueron retiradas y almacenadas en un desecador, al cual por medio de vacío se extrajo todo el aire posible, para así evitar una oxidación exagerada de los carbones.

Los carbonizados obtenidos se caracterizaron de acuerdo a las siguientes metodologías:

5.3.1 Análisis Elemental- Descrito en 3.3.1

5.3.2 Análisis Próximo .Descrito en 3.3.2

5.3.3 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Descrito en 3.3.6

5.3.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) Descrito en 3.3.7

5.3.5 Índice de Yodo. Descrito en 3.3.8

5.3.6 pH en el punto de carga cero. Descrito en 3.4.7

5.3.7 Titulación Boehm. Descrito en 3.4.6

5.3.8 Diseño Experimental

Se ocupó un diseño central compuesto con superficie de respuesta para optimizar el proceso de obtención del carbón activado a partir de los carbonizados que presentaron un mejor comportamiento en la etapa de carbonización previa (capítulo 5). Esta metodología permitirá conocer el comportamiento de los diferentes carbonizados, cuando son expuestos a diferentes temperaturas, y tiempos de residencia dentro del horno tubular, de manera de poder obtener carbones activados con la máxima superficie específica posible (informada como índice de Yodo, m²/g carbonizado), y relacionarla con su química superficial. La temperatura de activación y el tiempo de residencia se fijaron en 750-950°C y 60-180 minutos, respectivamente.

La siguiente tabla muestra las temperaturas y tiempos de residencias generados a partir del diseño experimental realizado con el software MODDE 7.0 para los carbones en estudio, la cual es común para todos los mantos en estudio

Tabla 5.1: Tabla de parámetros de temperatura (°C) y tiempo de residencia (minutos) para diseño experimental del proceso de activación de los carbones minerales.

| Experimento | Temperatura(°C) | Tiempo residencia (min) |
|-------------|-----------------|-------------------------|
| 1 | 750 | 60 |
| 2 | 950 | 60 |
| 3 | 750 | 180 |
| 4 | 950 | 180 |
| 5 | 708,6 | 120 |
| 6 | 991,4 | 120 |
| 7 | 850 | 35,16 |
| 8 | 850 | 204,84 |
| 9 | 850 | 120 |
| 10 | 850 | 120 |
| 11 | 850 | 120 |

5.4 Resultados

5.4.1 Caracterización químico-física de los carbones activados

Los carbones activados se caracterizaron de acuerdo a diversos ensayos. Los resultados se presentan en las siguientes tablas:

Tabla 5.2: Análisis Elemental y Próximo de carbonizados

| Muestras | Análisis Próximo (% base seca) | | | | Análisis elemental (%base seca) | | | | |
|----------|--------------------------------|---------|-----------------|--------------|---------------------------------|------|------|-------|------|
| | Humedad (%) | Cenizas | Materia Volátil | Carbono Fijo | C | H | N | O | S |
| CAMCH | 1,67 | 0,17 | 63,75 | 48,13 | 85,47 | 2,14 | 0,67 | 28,26 | 0,05 |
| CAMA | 1,22 | 0,79 | 60,44 | 42,26 | 82,89 | 3,79 | 0,24 | 18,75 | 0,45 |

Los resultados dan a conocer una disminución del % de cenizas del carbón activado obtenido en comparación a su precursor (carbonizado). La materia volátil aumenta, lo que indica que se pueden haber generado nuevos espacios libres que den origen a un aumento de la porosidad, y como consecuencia de esto un aumento de la superficie específica.

También aumentaron el % de C y O. En tanto H disminuyó su concentración.

5.4.2 FT-IR

Los espectros FT-IR de los carbones activados se muestran en la figura 5.1. Los espectros de ambos carbones activados obtenidos presentan un comportamiento similar en cuando a los grupos que podrían estar en la superficie del carbón.

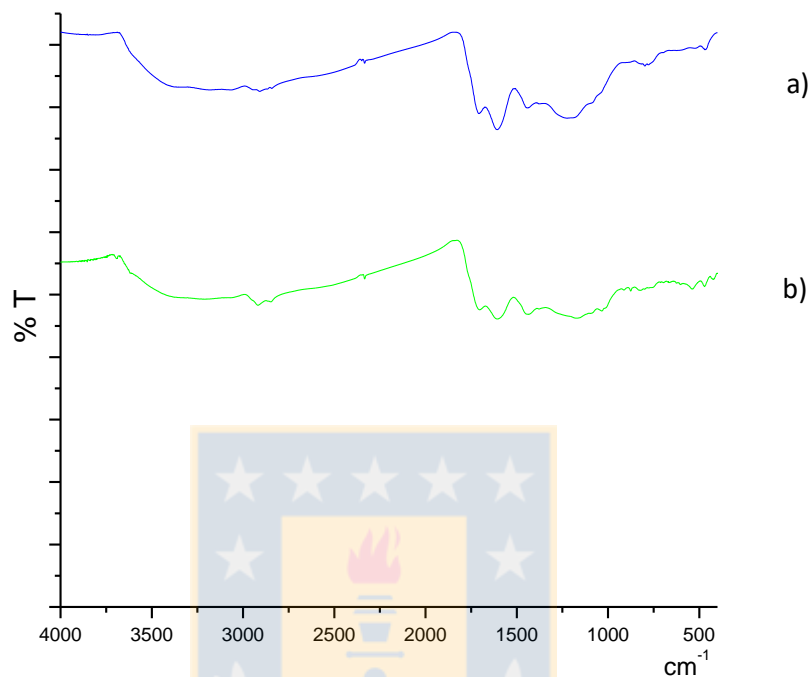


Figura 5.1. Compilado de espectros FT-IR para muestras de carbones activados expuestas a tratamiento térmico en ambiente de CO₂ a 100 mL/min, temperatura 950°C y tiempo de residencia 180 minutos. a) CAMCH, b) CAMA.

Se puede apreciar un aumento del ancho en las bandas que contienen grupos oxigenados, lo que indicaría un aumento grupos funcionales que contienen oxígeno en la superficie de las muestras. Se observa una disminución en la definición de los picos de absorción en las muestras obtenidas para los carbones activados.

En la zona entre 1500-1800 cm⁻¹ se observan algunos picos (aunque poco definidos), los que pueden corresponder a grupos de tipo aromático que contienen O, tales como -C=O-O-C-, C=C-OH (aromáticos), C=O, C=C, aromáticos -OH.

5.4.3 Microscopía Electrónica (SEM)

Se obtuvieron micrografías electrónicas de los carbones activados en estudio. Mediante el análisis SEM de las muestras de carbón activado obtenidas a partir de tratamiento térmico en ambiente inerte a las muestras de carbonizado del manto Alto y Chico (figura 5.2) se logró observar un aumento visible y considerable de la porosidad de la superficie.

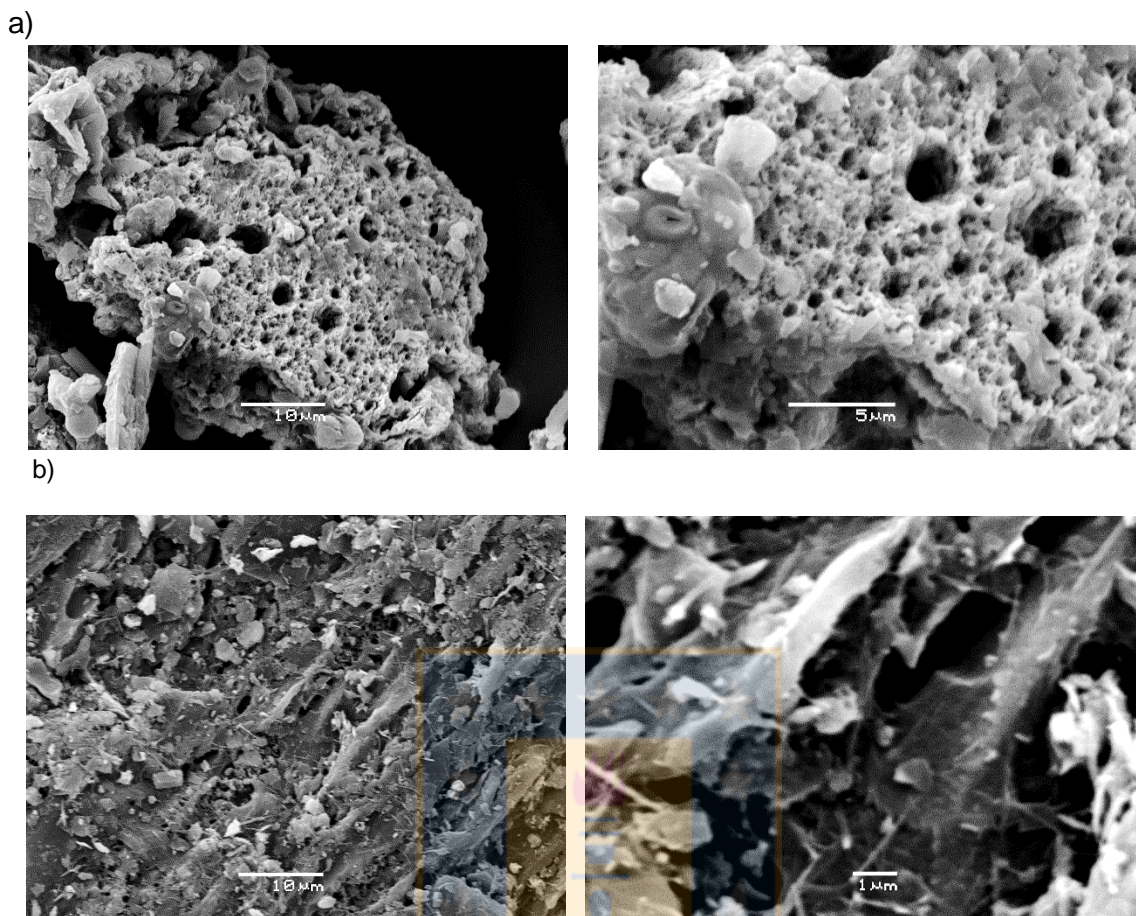


Figura 5.2. Micrografías SEM carbones activados. a) MCH b) MA

5.4.4 Análisis Índice de Yodo (IY)

El proceso consistió en titular y registrar el volumen de tiosulfato gastado para decolorar una solución que provenía del filtrado que se generaba al poner en contacto el carbón activado con HCl (5% en peso) y yodo. Para luego mediante la realización de cálculos que tenían en cuenta las concentraciones de las soluciones y las cantidades de carbón y tiosulfato, lograr el número de yodo de cada una de las muestras.

La tabla 5.3 muestra los valores obtenidos para el índice de yodo de los carbones minerales.

Tabla 5.3: Resultados para análisis de Índice de Yodo para los diferentes mantos y sus carbonizados.

| Manto | Promedio IY mgI ₂ /gcarbón |
|-------|--|
| CAMCH | 434±13 |
| CAMA | 392±8 |

Se observa un aumento considerable en los valores del índice de yodo, lo cual indica un aumento de la superficie específica en ambos carbonos activados.

5.4.5 pH en el punto de carga cero

Los gráficos obtenidos para el análisis de pH_{pcz} son presentados a continuación para los carbonos activados del manto alto y chicos, los cuales presentaron los mayores valores de IY mediante tratamiento con CO₂ a 950°C y un tiempo de residencia de 180 minutos.

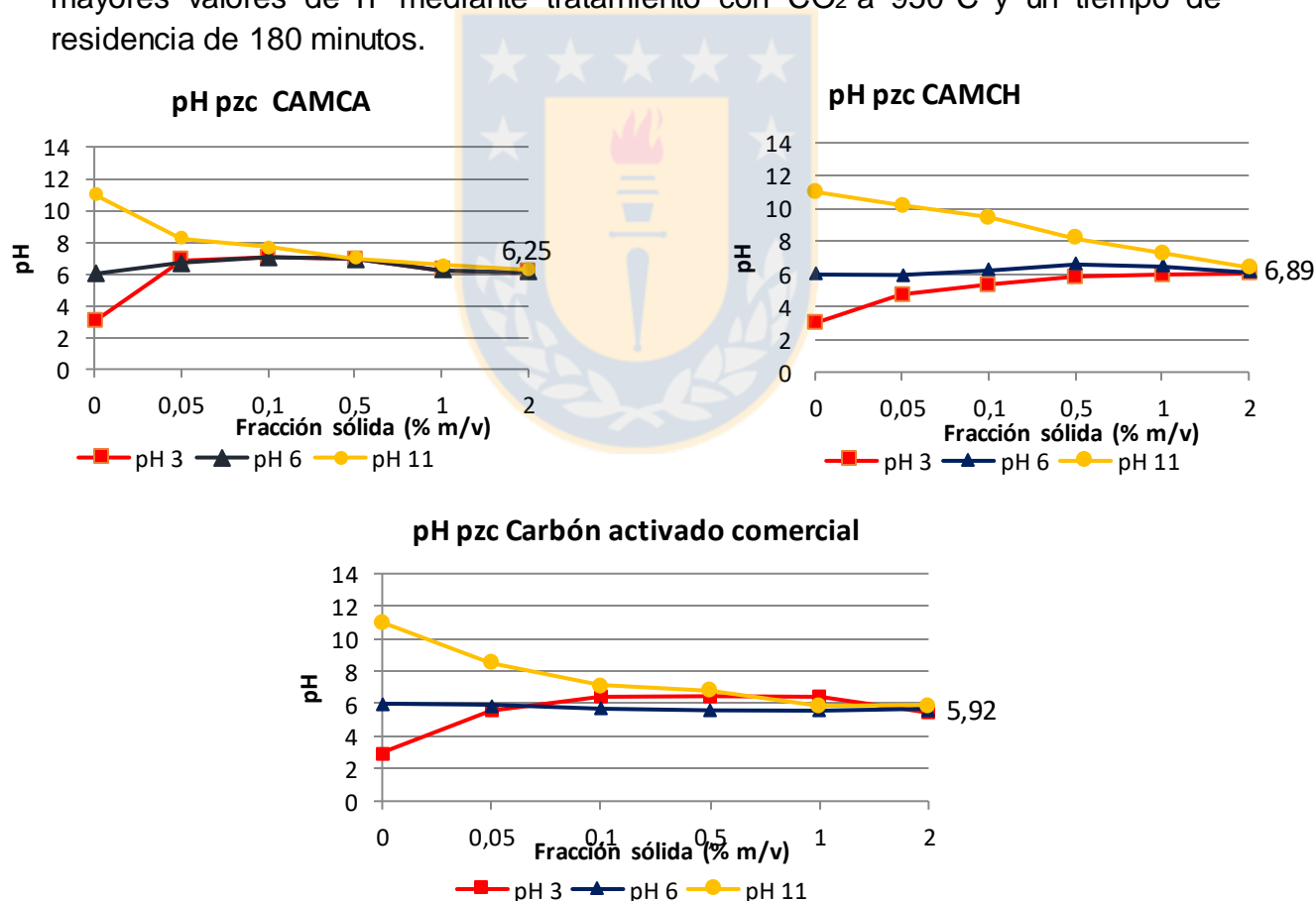


Figura 5.3: Gráficos obtenidos para análisis pH_{pcz} para CAMCH, CAMA, CAC obtenidos incubando las muestras por 48 horas con agitación cada 12 horas a temperatura ambiente.

Los valores del pH en el punto de carga cero (pHpzc) presentados en la figura 7, reflejan que el carácter de los carbones activados es ligeramente ácido (pH <7), pues con los tratamientos de preoxidación y en atmósfera oxidante, las funciones más oxidadas, como carbonilos y carboxilos aumentaron confiriéndole un carácter más ácido al carbón activado. También presenta grupos básicos que hacen que cuando se trabaja a pH 3, la tendencia sea a aumentar el pH, pero sin superar la barrera del pH ácido. Esto se explica por el carácter anfótero del carbón.

5.4.6 Titulación Boehm

En la tabla 5.4 se presentan los resultados obtenidos con las titulaciones ácido-base según método propuesto por Boehm para los CAMCH y CAMA con tratamiento térmico mediante CO₂ a una temperatura de 950°C y un tiempo de residencia de 180 minutos, condiciones a las cuales se presentaron los mayores IY. También se realizó el análisis para un carbón activado comercial (CAC).

Tabla 5.4: Resultados de titulaciones ácido-base obtenidas mediante el método propuesto por Boehm para los CAMCH, CAMA y CAC.

| | Concentración grupos superficiales (µeq/g Carbón) | | | | |
|------|---|----------|-----------|------------|---------|
| | Carboxílicos | Lactonas | Fenólicos | Carbonilos | Básicos |
| CMCH | 356 | 343 | 576 | 1974 | 45 |
| CMA | 285 | 103 | 398 | 1054 | 63 |
| CAC | 65 | 0 | 182 | 2126 | 175 |

Los grupos carbonilos y lactonas siguen presentes aumentando el carácter ácido a los carbones activados, estos grupos no presentaron gran variación posterior al tratamiento térmico. Los tratamientos oxidativos aumentaron la cantidad de grupos oxigenados, especialmente los grupos carbonilos y fenólicos (carácter ácido). Los grupos de carácter básico siguen presentes, esto relacionado con el carácter anfótero de los carbones

5.4.7 Diseño Experimental

Se realizó un diseño experimental con superficie de respuesta y un análisis de varianza (ANOVA) por cada carbonizado, para observar si hay alguna relación entre los parámetros optimizados y la respuesta (superficie específica), de manera de poder evaluar si existe relación con los grupos funcionales superficiales presentes en cada muestra.

Debido al tiempo empleado en las diferentes caracterizaciones de los carbones activados y a los recursos disponibles, solo se caracterizaron los carbones activados que presentaron la mayor superficie específica.

5.4.7.1 Análisis de muestra del Manto Chico

La siguiente tabla muestra las respuestas de superficie específica expresada como Índice de Yodo (mgI₂/g de carbón) obtenidas para los diferentes experimentos realizados a partir del diseño experimental

Tabla 5.5: Índices de yodo obtenido para los diferentes experimentos a partir del manto Chico.

| Experimento | Índice de yodo (mgI ₂ /g de carbón) |
|-------------|---|
| 1 | 243 |
| 2 | 317 |
| 3 | 251 |
| 4 | 445 |
| 5 | 247 |
| 6 | 423 |
| 7 | 256 |
| 8 | 361 |
| 9 | 355 |
| 10 | 350 |
| 11 | 347 |

La tabla 5.6 muestra los resultados obtenidos para el ANOVA para el CAMCH.

Tabla 5.6: Análisis de varianza para CAMCH.

| Índice de Yodo | Grado Libertad (GL) | Suma de cuadrados (SC) | Cuadrado medio (varianza)(CM) | F | Valor de p | Desviación Estándar |
|-----------------|---------------------|------------------------|-------------------------------|---------|--------------|---------------------|
| Total | 10 | 1,10279e+006 | 110279 | | | |
| Constante | 1 | 1,053e+006 | 1,053e+006 | | | |
| Total Corregido | 9 | 49790,5 | 5532,28 | | | 74,3793 |
| Regresión | 5 | 49573,7 | 9914,74 | 182,931 | 0,000 | 99,5728 |
| Residuos | 4 | 216,797 | 54,1993 | | | 7,36202 |
| Falta de ajuste | 3 | 184,797 | 61,5991 | 1,92497 | 0,477 | 7,84851 |

| | | | | |
|----------------|--------|-----------------|-------------|---------|
| (Error Modelo) | | | | |
| Error Puro | 1 | 32 | 32 | 5,65686 |
| | N = 10 | Q2 = 0,971 | Cond. no. = | 4,3670 |
| | DF = 4 | R2 = 0,996 | Y-miss = | 0 |
| | | R2 Adj. = 0,990 | RSD = | 7,3620 |

De la tabla del ANOVA se obtiene el test $F = 182,931$ que es mayor que el F calculado, a este valor F corresponde un valor- p de 0,000, este valor- p es menor que el nivel de significación de 0,05. Por lo tanto se rechaza la hipótesis nula y se concluyó que existen diferencias significativas entre las medias obtenidas al 5%, es decir, los factores de tiempo y temperatura si influyen en la variable respuesta.

La relación lineal entre las variables obtenidas y predichas, expresada mediante el coeficiente de correlación ($R^2 = 0,996$) indica que existe una relación.

La prueba de falta de ajuste que permite evaluar si una relación se podría ajustar mejor a los datos en un modelo lineal utilizando un estadístico de prueba F particular, indica un valor- p de 0,477, superando al nivel de significación de 0,05.

La tabla 5.7 muestra los coeficientes para el carbón activado del manto Chico

Tabla 5.7: Coeficientes obtenidos para el CAMCH desde MODDE 7.0

| Indice yodo | Coeff. SC | Std. Err. | P | Conf. int(±) |
|-------------|-----------|-----------------|--------------|--------------|
| Constante | 351,002 | 5,20573 | 2,89869e-007 | 14,4535 |
| Temp | 64,6178 | 2,60306 | 1,56314e-005 | 7,2273 |
| Tie | 35,5641 | 2,60306 | 0,000166222 | 7,2273 |
| Temp*Temp | -9,93944 | 3,44394 | 0,0447392 | 9,56195 |
| Tie*Tie | -23,1934 | 3,44394 | 0,00253295 | 9,56195 |
| Temp*Tie | 30 | 3,68101 | 0,00123354 | 10,2202 |
| | N = 10 | Q2 = 0,971 | Cond. no. = | 4,3670 |
| | DF = 4 | R2 = 0,996 | Y-miss = | 0 |
| | | R2 Adj. = 0,990 | RSD = | 7,3620 |
| | | | Conf. lev. = | 0,95 |

La tabla 5.7 muestra la regresión de las variables tiempo y temperatura sobre la variable respuesta Índice de Yodo, obteniéndose diferentes coeficientes. La ecuación para el modelo es $y = 351,002 + 64,6178 X_1 + 35,5641 X_2$.

También se da a conocer el error estándar de la regresión para las diferentes variaciones entre las variables. Los valor- p en todos los casos son menores que el nivel de significación de 0,05, por lo tanto se puede decir que los coeficientes de la ecuación son altamente significativos.

Los coeficientes de las variables temperatura y tiempo son estadísticamente distintas de cero, entonces estos factores explican la variable respuesta (Índice de Yodo), es decir, influyen en el aumento de la superficie específica del carbón cuando es sometido a tratamientos térmicos.

En la figura 5.4 se obtiene el comportamiento de la temperatura y tiempo sobre el aumento de la superficie específica expresada como índice de yodo para el carbonizado del manto alto, como resultado para las condiciones óptimas de trabajo están:

- Tiempo de residencia de la muestra en el horno de 180 minutos
- 950°C como temperatura del horno

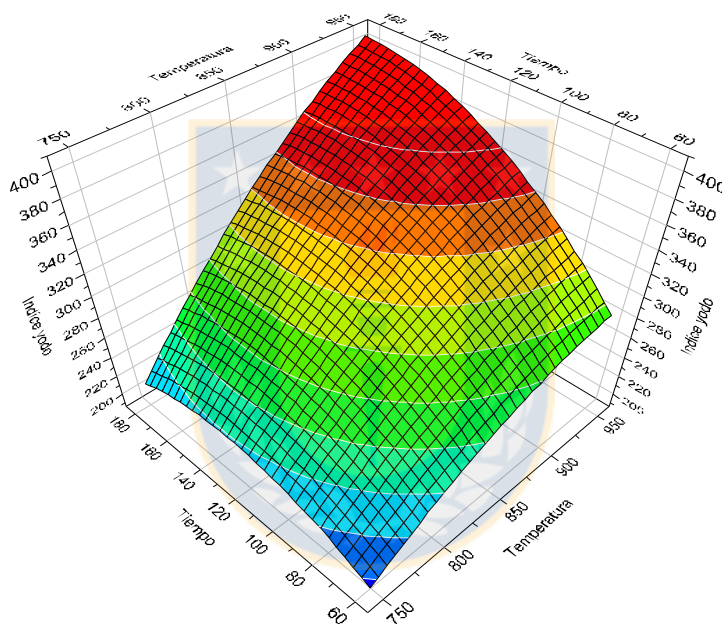


Figura 5.4: Gráfica de la superficie de respuesta tridimensional obtenida para el CAMCH.

5.4.7.2 Análisis de muestras del Manto Alto

La siguiente tabla muestra las respuestas de superficie específica expresada como Índice de Yodo (mgI₂/g de carbón) obtenidas para los diferentes experimentos realizados a partir del diseño experimental del CAMA.

Tabla 5.8: Índices de yodo obtenidos para los diferentes experimentos a partir del CAMA.

| Experimento | Indice de yodo (mgI ₂ /g de carbón) |
|-------------|--|
| 1 | 187 |
| 2 | 298 |
| 3 | 192 |
| 4 | 401 |
| 5 | 189 |
| 6 | 379 |
| 7 | 198 |
| 8 | 329 |
| 9 | 315 |
| 10 | 328 |
| 11 | 319 |

La tabla 5.9 muestra los resultados obtenidos para el ANOVA para el manto Alto.

Tabla 5.9: Análisis de varianza del CAMA.

| Indice de Yodo | Grado Libertad (GL) | Suma de cuadrados (SC) | Cuadrado medio (varianza)(CM) | F | Valor de p | Desviación Estándar |
|--------------------------------|---------------------|------------------------|-------------------------------|---------|--------------|---------------------|
| Total | 11 | 956815 | 86983,2 | | | |
| Constante | 1 | 893475 | 893475 | | | |
| Total Corregido | 10 | 63340 | 6334 | | | 79,5864 |
| Regresión | 5 | 62140,5 | 12428,1 | 51,804 | 0,000 | 111,481 |
| Residuos | 5 | 1199,53 | 239,906 | | | 15,4889 |
| Falta de ajuste (Error Modelo) | 3 | 1110,86 | 370,288 | 8,35237 | 0,109 | 19,2429 |
| Error Puro (Error Replica) | 2 | 88,6666 | 44,3333 | | | 6,65832 |

N = 11 Q2 = 0,872

DF = 5 R2 = 0,981

R2 Adj. = 0,962

RSD = 15,4889

De la tabla del ANOVA se obtiene el test F= 51,804 que es mayor que el F calculado, a este valor F corresponde un valor-p de 0,000, este valor-p es menor

que el nivel de significación de 0,05, por lo tanto se rechaza la hipótesis nula y se concluye que existen diferencias significativas entre las medias obtenidas al 5%, es decir, los factores de tiempo y temperatura si influyen en la variable respuesta. La relación lineal entre las variables obtenidas y predichas, expresada mediante el coeficiente de correlación ($R^2= 0,962$) indica que existe una relación.

La prueba de falta de ajuste que permite evaluar si una relación se podría ajustar mejor a los datos en un modelo lineal utilizando un estadístico de prueba F particular, indica un valor-p de 0,109, superando al nivel de significación de 0,05 La tabla 5.10 muestra los coeficientes para el carbonizado del manto Alto

Tabla 5.10: Tabla de coeficientes para el carbonizado del CAMA desde MODDE 7.0

| Indice yodo | Coeff. SC | Std. Err. | P | Conf. int(±) |
|------------------|-----------|-----------|--------------|--------------|
| Constant | 320,667 | 8,94252 | 3,17481e-007 | 22,9875 |
| Temp | 73,5936 | 5,47657 | 4,08523e-005 | 14,078 |
| Tie | 36,6598 | 5,47657 | 0,00112533 | 14,078 |
| Temp*Temp | -19,3986 | 6,51926 | 0,0309572 | 16,7583 |
| Tie*Tie | -29,6517 | 6,51926 | 0,0061219 | 16,7583 |
| Temp*Tie | 24,5 | 7,74445 | 0,0249951 | 19,9078 |

| | | |
|--------|-----------------|--------------------|
| N = 11 | Q2 = 0,872 | Cond. no. = 3,6208 |
| DF = 5 | R2 = 0,981 | Y-miss = 0 |
| | R2 Adj. = 0,962 | RSD = 15,4889 |
| | | Conf. lev. = 0,95 |

En la tabla 5.8 se muestra la regresión de las variables tiempo y temperatura sobre la variable respuesta Índice de Yodo, obteniéndose diferentes coeficientes. La ecuación para el modelo es $y= 320,667 + 73,5936 X_1+ 36,6598 X_2$.

Los valor-p en todos los casos son menores que el nivel de significación de 0,05, por lo tanto podemos decir que los coeficientes de la ecuación son altamente significativos.

Los coeficientes de las variables temperatura y tiempo son estadísticamente distintas de cero, entonces estos factores explican la variable respuesta (Índice de Yodo), es decir, influyen en el aumento de la superficie específica del carbón cuando es sometido a tratamientos térmicos.

En la figura 5.5 se obtiene el comportamiento de la temperatura y tiempo sobre el aumento de la superficie específica expresada como índice de yodo para el carbonizado del manto alto, como resultado para las condiciones óptimas de trabajo están:

- Tiempo de residencia de la muestra en el horno de 180 minutos
- 950°C como temperatura del horno

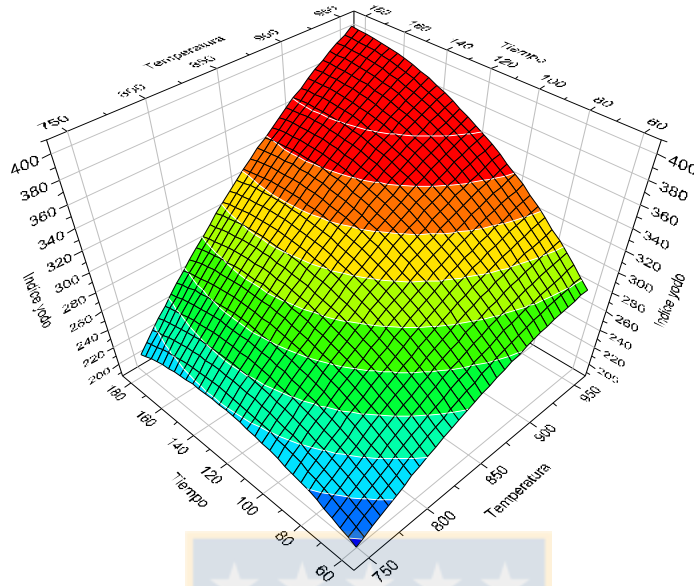


Figura 5.5: Gráfica de la superficie de respuesta obtenida para el CAMA

5.5 Conclusiones

- El manto Chico fue el que presentó el mayor aumento del índice de Yodo, esto fue observado también en las micrografías.
- Mayor desarrollo de estructura porosa a un tiempo de residencia de 180 minutos dentro del horno tubular a una temperatura de 950°C en ambiente oxidante de CO₂.
- Se logró demostrar estadísticamente que las variables de tiempo y temperatura si están relacionadas al momento de obtener los resultados del IY para los carbones activados en estudio.
- Mediante FTIR se observó un aumento en las bandas en la zona donde se encuentran los principales grupos oxigenados.
- La disminución en el pH del punto cero de carga en los carbones oxidados está relacionada con el incremento en el número de sitios ácidos en la superficie del carbón, pues con un tiempo prolongado en medio oxidante las funciones más oxidadas, como carbonilos y carboxilos aumentan.
- Se selecciona el manto chico para realizar las pruebas de adsorción en medio acuoso del compuesto modelo TMA.

5.6 Referencias Bibliográficas

1. Jian S., Hippo E., Marsh H., O'Brien W., Crelling J. Activated Carbon Produced from an Illinois Basin Coal. *Carbon* 35(3), 1997, 341-352.
2. Patrick, J.W., Porosity in carbons, in Porosity in carbons. Carbon research group, Department of Chemical engineering, University of Technology, University of Technology, Loughborough, Leicestershire.1995.
3. M.Borja. Estudio de minimización de la precipitación de carbonatos en el proceso de desorción de oro del carbón activado". Tesis para optar el título profesional de: ingeniero químico. Universidad Nacional de Ingeniería, 2013, Lima, Perú.
4. Faria, P. C.; Orfao, J. J.; Pereira, M. F. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Res*, **2004**, 38, p. 2043.
5. Wang Q., Zhang X., Xu D., Chen Q. Effect of Pre-oxidation on the Properties of Crushed Bituminous Coal and Activated Carbon Prepared Therefrom. *J China Univ Mining & Technol* 17(4), 2007, 494-497.
6. Pis J., Mahamud J, Parra J., Pajares J., Bansal R. Preparation of Active Carbons from Coal Part II. Carbonisation of Oxidised Coal. *Fuel Processing Technology* 50, 1997, 249-260.
7. Hsisheng T., Jui-An H., Yung-Fu H., Chien-To H. Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coals with CO₂ Activation: Effects of Oxygen Content in Raw Coals. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 1996, 4043-4049.
8. Pis J., Centeno T., Mahamud M., Fuertes A., Parra J., Pajares J., Bansal R. Preparation of Active Carbons from Coal Part I. Oxidation of coal. *Fuel Processing Technology* 47 2000, 119- 138
9. Guerrero N., López D., García P. Efecto de la acción de un carbón bituminoso sobre la reactividad y el desarrollo de área superficial en la activación. *Revista Colombiana del Carbón*, 6, 2008, 42-48.
10. Bansal R., Parra J., Pis J., De Jousa J. Effect of coal preoxidation on the development of microporosity in activated carbons. *Carbon*, 34(6), 1996, 783-787.

CAPITULO 6

ESTUDIO DE LA RETENCIÓN DE TRIMETILAMINA (TMA) SOBRE CARBÓN ACTIVADO OBTENIDO DE CARBÓN MINERAL PROVENIENTE DE MINA DE LEBU MEDIANTE CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA EN FASE REVERSA CON DETECCIÓN DE FLUORESCENCIA EN MATRICES ACUOSAS (RP-HPLC-FL).

6.1 RESUMEN

La finalidad del presente trabajo fue estudiar la capacidad de retención de TMA en carbón activado obtenido a partir de carbón mineral de las minas de Lebu. Se utilizó 9-fluorenilmetil cloroformiato (FMOC) en la determinación de esta amina alifática terciaria en un rango de concentración de 1,10 y 20 mM, en medio tamponado (tampón borato) a pHs de 8, 9 y 10. Los resultados de la derivatización proporcionaron resultados favorables en la derivatización de trimetilamina a una concentración de FMOC de 1 mM y tampón a pH 9 de borato 0,4 M.

Las derivatizaciones se llevaron a cabo utilizando una precolumna con relleno C₁₈ (25x4,6 mm, 5µm i.d.), conectada en línea a la columna analítica C₁₈ como fase estacionaria (250x4,6mm, 5µm i.d.). RP-HPLC-FL resultó ser una técnica adecuada y sensible para la determinación de TMA con un detector de fluorescencia a una longitud de excitación y emisión $\lambda_{Ex/Em} = 263/313$ nm. La recuperación se estudió por método de sobrecarga.

Los análisis de la química superficial del carbón activado (FTIR, Bohem, pH_{pzc}) mostraron que los grupos oxigenados están presentes en mayor proporción, dando un carácter más ácido al carbón activado preparado.

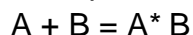
Se estudió el efecto del tiempo de adsorción, pH del medio inicial y la cantidad de masa del adsorbente utilizado y se determinó el porcentaje de adsorción de TMA para el carbón activado preparado y para un carbón activado comercial. Los resultados obtenidos dan a conocer un alto porcentaje de adsorción en el carbón activado sintetizado a partir del carbón mineral a tiempos mayores a 30 minutos a un pH 9,0 y una masa de 0,200 g del material adsorbente.

Se obtuvo Rango lineal corresponde a 0,069 – 10 mg/L de TMA. La exactitud de la metodología expresada como porcentaje de recuperación presentó un valor de 98,6%.

Se demuestra el buen comportamiento del carbón mineral modificado como adsorbente en la adsorción de TMA como compuesto modelo. Se recomienda realizar estudios con otras aminas como interferentes.

6.2 Introducción

La adsorción es la remoción, por adherencia, de líquidos, gases, materia suspendida, coloides, moléculas, átomos e iones disueltos, en la superficie de un adsorbente, lo que involucra una interfase entre las dos fases. Este proceso es sumamente necesario e imprescindible en la purificación de aguas. Dicho proceso se representa con la siguiente reacción química:



Donde *A* es el adsorbato o sustancia adsorbida, *B* es el adsorbente y *A*B* es el compuesto formado con la adsorción. La remoción está dada por una atracción electro-química. Las fuerzas moleculares en la superficie del adsorbente están en un estado de insaturación. Según la naturaleza del enlace de adsorción, ésta puede ser física, en la cual las moléculas están unidas a la superficie por fuerzas físicas o de dispersión, o química, en la que las fuerzas de adsorción son de naturaleza química, y por lo tanto conocida como quimisorción.

El pH de la fase acuosa es un factor muy importante tanto en la adsorción, siendo el efecto distinto tanto en cationes como aniones. Autores han estudiado que la adsorción de cationes esta favorecida a pH superiores a 4,5, y para aniones prefiere pH, entre 1,5 – 4.[1]

La temperatura es uno de los factores que más influyen en los procesos de adsorción. Un aumento hasta 40°C no mejora la retención notablemente, mientras que a una temperatura de 60°C o superior existe un cambio en la textura del adsorbente y una pérdida en la capacidad de adsorción debido al deterioro del material.[2]

La adsorción, principio estudiado en este trabajo de investigación, particularmente sobre carbón activado es un buen complemento a las técnicas para el tratamiento de aguas residuales [3,4]. En esta dirección, gran parte de las investigaciones que se realizan alrededor de la síntesis y modificación de sólidos porosos se encamina a la protección ambiental. Uno de los materiales más usados es el carbón activado, debido a las excelentes propiedades adsorbentes que presenta y a la capacidad de modificar y/o diseñar sus propiedades por tratamientos de pre y post preparación. Esto con el fin de dar origen a materiales que se destinen para usos cada vez más específicos. Por otro lado, la capacidad de adsorción de un carbón activado no depende únicamente de sus características texturales sino también de su química superficial [5]

Todos los carbones presentan en principio un carácter hidrófobo, no obstante se puede disminuir este carácter hidrófobo adicionando grupos superficiales polares. Esto puede conseguirse por oxidación con algún tipo de agente oxidante. Los grupos oxigenados dan lugar a centros primarios de adsorción de moléculas de agua que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno. De esta forma se aumenta el carácter hidrófilo y la “mojabilidad” de los carbones. En el caso de la adsorción de compuestos inorgánicos en fase acuosa esto podría resultar beneficioso [4].

La adsorción por carbón activado es un método ampliamente utilizado para eliminar contaminantes orgánicos e inorgánicos presentes en aguas residuales. Existen carbones activados modificados que se caracterizan por una estructura altamente porosa de tipo pseudo-grafítica conformada por capas poliaromáticas dispuestas en forma irregular [6,7] Las características texturales y la química de la superficie de los carbones activados determinan su comportamiento como adsorbentes. Asimismo, la eficiencia del proceso de remoción de contaminantes está influenciada por varios parámetros incluyendo las condiciones de operación del sistema y las características fisicoquímicas del agua residual, fundamentalmente el pH.

La Trimetilamina es una amina alifática terciaria gaseosa a temperatura ambiente, y muy soluble en agua y en disolventes orgánicos, producto de la descomposición de materia vegetal y animal. Es una base nitrogenada y puede ser fácilmente protonada para dar cationes trimetilamonio[8]. Químicamente presenta un carácter básico y nucleofílico, esto debido al par de electrones no compartidos sobre el átomo de nitrógeno. Actúan como una base de Brønsted-Lowry aceptando protones, como sustancias nucleofílicas buscando centros positivos para compartir sus electrones.

La TMA se utiliza como un agente de advertencia para el gas natural, un ingrediente de aromatizante sintético (pescado), y en la síntesis de productos químicos fotográficos, sales de colina, agentes de flotación, colorantes, pesticidas, resinas de intercambio iónico, almidones catiónicos, y edulcorantes intensos.[9]

La TMA se ha elegido como compuesto modelo, ya que su determinación en matrices acuosas tiene un interés cada vez mayor. Para dicho compuesto se ha propuesto la CG que proporciona LDDs entre 4-50 ng/mL. También se ha propuesto la potenciometría [15-19] con LDDs entre 30-170 ng/mL. Sin embargo son muy pocos los estudios publicados mediante métodos de cromatografía líquida con derivatización en precolumna.

El 9-fluorenilmetil cloroformiato es utilizado como derivatizante de aminas por gran habilidad de derivatizar aminas primarias (MA), secundarias (DMA), y terciarias (TMA) simultáneamente. Además, los productos derivados de estas reacciones de derivatización amino- Fmoc, por ejemplo, Fmoc-carbamato para MA y DMA y la sal de amonio de acilo para TMA conservan las propiedades cromóforas adecuadas [10].

El reactivo (Fmoc) ha sido utilizado en cromatografía líquida para aminas primarias y secundarias, y también reacciona con aminas terciarias en disolución y bajo condiciones de reacción suaves [11].

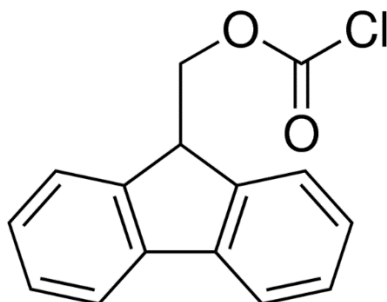


Figura 6.1: Estructura química para 9-fluorenilmetil cloroformiato

6.3 Materiales y metodologías

Para la obtención del carbón activado se utilizó carbón mineral del manto chico de la mina mantos negros de Lebu (octava región, Chile) de diámetro > 100 μm . Se trabajó con un horno horizontal Thermolyne con un tubo de cerámica refractaria con control de temperatura utilizando una termocupla tipo K, CO_2 (Linde, 99,9% pureza) (Capítulo 5) Se utilizó carbón activado comercial MERCK.

Para la derivatización de TMA se utilizó: solución de trimetilamina 25% en peso en agua (Sigma Aldrich, CAS Number 75-50-3), 9-fluorenilmetil cloroformiato para derivatización por HPLC $\geq 99\%$ (Sigma, Aldrich, CAS 28920-43-6), ácido bórico p.a. $\geq 99,5\%$ (Sigma, Aldrich), hidróxido de sodio p.a. $\geq 98\%$ (Sigma, Aldrich), hidróxido de potasio p.a. 90% (Sigma, Aldrich).

Para la determinación cromatográfica se utilizó un sistema HPLC Merck Hitachi equipado con automuesteador Hitachi L-2200, bomba cuaternaria Hitachi L-2130 y detector de fluorescencia Hitachi L-7485 (Merck KG, Darmstadt, Germany). Los datos fueron procesados con un software gráfico interactivo, versión 6,20 de Varian Inc. (Palo Alto, CA, USA).

Como fase móvil Acetonitrilo grado gradiente para cromatografía líquida LiChrosolv® (Merck) y buffer acetato de sodio 0,05 M pH 4,2: (acetato de sodio p.a. $\geq 99\%$, Sigma, Aldrich) ajustado con ácido acético p.a. $\geq 99,7\%$, (Sigma, Aldrich), ambas soluciones fueron previamente desgasificadas y filtradas con filtro de membrana 0,45 μm . Se utilizó una precolumna C_{18} (25 x 4,6 mm, 5 μm) unida en línea a una columna analítica C_{18} (Supelco, 250 x 4,6 mm, 5 μm).

Para todas las soluciones preparadas se utilizó sistema de purificación de agua miliQ y fueron filtradas con filtros de membranas 0,45 μm .

6.3.1 Efecto del tiempo en la adsorción de la trimetilamina.

La capacidad de adsorción de la trimetilamina en sistemas acuosos se estudió mediante la agitación de 0,2000±0,0001 g del carbón activado con una disolución de 100 mL de trimetilamina de concentración 4 mg/L a temperatura ambiente.

A intervalos de tiempo predeterminados, se sacan alícuotas de 1,0 mL, se filtran con filtro 0,45 µm para su posterior derivatización y detección cromatográfica. Se determina la cantidad de trimetilamina adsorbida en el equilibrio (mg/g) utilizando la Ecuación (1) :

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{W} \cdot V \quad (1)$$

Donde C_o y C_e (en mg/L) son la concentración inicial de TMA (mg/L) y la concentración de TMA remanente en el sistema a temperatura ambiente; V es volumen de la solución (L) y W es la masa seca de adsorbente usado (g). El resultado final se obtuvo por promedio de mediciones realizadas por duplicado. El porcentaje de remoción fue calculado mediante la ecuación (2):

$$\% \text{ Remoción} = 100 \times \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (2)$$

Siendo C_i la concentración inicial de TMA y C_f la concentración obtenida una vez terminado el tiempo de adsorción requerido [12].

Los resultados fueron comparados con un carbón activado comercial MERCK.

6.3.2 Efecto del pH en la solución inicial

Para el estudio de la influencia del pH en el proceso de adsorción, se preparan soluciones de trimetilamina (4mg/L) A pH: 2.0, 7,0 y 10.0. Se colocaron 50 mL de cada solución junto a 0,1000±0,0001 g de cada carbón activo bajo agitación a temperatura ambiente. El pH se ajusta con soluciones de hidróxido de sodio (NaOH) 0.100 M y de ácido clorhídrico (HCl) 0.100 M. Cuando se alcanza el punto de equilibrio de adsorción se filtran las muestras y se analizan mediante RP-HPLC-FL previa derivatización para determinar la cantidad de contaminante adsorbido mediante ecuaciones (1) y (2). Se analizan las muestras en diferentes tiempos de retención, 0, 30 y 60 minutos.

6.3.3 Efecto de la masa de carbón activado

Para el estudio del efecto de la masa del adsorbente en la adsorción de trimetilamina se dejan los carbones activos bajo agitación y a temperatura ambiente. Se utilizan muestras de 0.2000, 0.4000, 0.6000, 0.8000± 0,0001 g de carbón activo en disoluciones de 100 ml de trimetilamina (4mg/L). A intervalos de tiempo predeterminados, se sacan alícuotas de 1,0ml y se filtran para el posterior derivatización y análisis mediante cromatografía líquida. Mediante ecuación (1) y (2) se determina el % de remoción de TMA.

6.3.4 Método de derivatización y cromatográfico

Se optimizó el método de derivatización. La metodología empleada se realizó de la siguiente manera: sobre 1 ml de muestra (rango 2-10 mg/L) se agregaron 0,250 mL buffer borato 0,05 mol/L (pH 8,9 y 10) y 0,30 mL de FMOC-Cl (1,10 y 20 mM), dejando reaccionar durante 24 horas a temperatura ambiente protegido de la luz. La reacción se detiene por agregado de 0,30 mL de H₃PO₄ (2%), conservando a 4 -5 °C hasta su análisis. El producto derivatizado (TMA-FMOC) se inyecta en sistema RP-HPLC-FL utilizando una precolumna C₁₈ (25 x 4,6 mm, 5 μm) unida en línea a una columna analítica C₁₈ (Supelco, 250 x 4,6 mm, 5 μm) y detección de fluorescencia.

Condiciones de corrida: fase móvil formada por buffer fosfato 0,05 M (pH=4,2): acetonitrilo (70:30, 80:20), caudal: 1,0-1,2 mL/min., detección $\lambda_{Ex/Em} = 263/313$ nm. El método se adaptó y optimizó a partir de antecedentes bibliográficos. Se evaluó la recuperación de la técnica analítica completa para el análisis por medio del método de sobrecarga.

Se llevaron a cabo distintos experimentos bajo una variedad de condiciones de elución con la finalidad de que la TMA reaccionara con el FMOC produciendo una señal adecuada para cuantificar el derivado.

6.3.5 Parámetros analíticos

6.3.5.1 Linealidad

Se determina por análisis de muestras con concentraciones del analito que comprenden el intervalo de concentraciones. Los resultados son usados para calcular una regresión lineal contra el analito calculado por el método de los mínimos cuadrados.

Para el estudio de linealidad se preparó una curva de calibración, para lo cual se preparan 5 disoluciones de trimetilamina en diferentes concentraciones (2, 4, 6, 8, 10 mg/L).

6.3.5.2 Límite de detección (LOD)

Se define como la concentración mínima de analito que puede ser determinado con cierto nivel de confianza específico. Para determinar el Límite de detección se procedió a medir 10 veces la concentración más baja de la curva de calibración obteniendo la desviación estándar de estas medidas y aplicando la siguiente expresión:

$$\text{LOD} = (3 \times \text{desv estándar}) \div \text{Pendiente de la curva de calibración}$$

6.3.5.3 Límite de cuantificación (LOC)

Se define como la menor concentración o cantidad de analito que puede ser determinada cuantitativamente con una incertidumbre asociada, para un dado nivel de confianza. Para obtener el Límite de detección se utilizó la siguiente expresión:

$$\text{LOC} = (10 \times \text{desv estándar}) \div \text{Pendiente de la curva de calibración}$$

6.3.5.4 Precisión

Corresponde a la proximidad de concordancia entre resultados de pruebas mutuamente independientes y usualmente es expresada en términos de desviación estándar [12].

La desviación estándar medida puede dividirse en dos categorías, **repetitividad** y **reproducibilidad**.

La repetitividad se lleva a cabo en el laboratorio por un operador, utilizando un solo equipo en un relativamente corto período de tiempo, para la obtención de este parámetro, se realizaron cinco mediciones distintas de una muestra de concentración conocida (estudio intradía). Tomando en cuenta que el analito presenta una presión de vapor alta (volátil), el estudio de este parámetro se mantuvo tanto las muestras (refrigeradas) como la columna cromatografía a baja temperatura (gel pack).

La reproducibilidad se define como la variabilidad a lo largo del proceso de medida, que puede determinarse para un método ejecutado dentro de un único laboratorio, pero en días diferentes, para ello se almacenaron las muestras refrigeradas y se analizaron nuevamente a los 2, 4 y 7 días posteriores (estudio interdía)

6.3.5.5 Exactitud

Corresponde a la diferencia entre el valor obtenido (media) y el valor verdadero. Se establece por análisis de un material de referencia apropiado. Cuando no se dispone

del material de referencia, una estimación de la exactitud puede ser obtenida mediante ensayos de recuperación del estándar químico en una matriz.

Se determinó realizando una medición de la recuperación de la extracción, expresada por:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{(\text{muestra fortificada} - \text{muestra sin fortificar}) \times 100}{\text{Sobrecarga}}$$

La obtención del porcentaje de recuperación en una muestra luego de haber realizado una sobrecarga tiene por objetivo determinar si durante el tratamiento de la muestra o durante el análisis de la misma, hay pérdida del analito y si la hay, saber en qué magnitud.

En este caso se utilizó la recarga para confirmar la presencia de TMA, ya que no existen patrones de referencia disponibles comercialmente

Este parámetro se determina realizando una fortificación o sobrecarga de una muestra de TMA 4 mg/L. La evaluación de este parámetro se determinó mediante el porcentaje de recuperación para dos niveles de concentración: 50% y 100% inyectando cada uno por triplicado.

6.4 Resultados y Discusión

6.4.1 Método de derivatización y cromatográfico

En la mayoría de las condiciones probadas se observó que la reacción entre la TMA y el FMOC resultaba en un pico cromatográfico intenso y bien definido, mientras los picos correspondientes al exceso de reactivo y/o subproductos eluían a tiempos de retención más bajos que el del derivado TMA-FMOC. Las condiciones de elución bajo las que se obtuvo la mejor resolución del pico de interés se resumen en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1: Condiciones optimizadas de elución.

| Fase móvil Buffer/Ac | Flujo Fase móvil | Longitud de onda | FMOC (mM) |
|-------------------------|------------------|--|-----------|
| 70/30 | 1,2 mL/min | $\lambda_{Ex/Em} = 263/313 \text{ nm}$ | 1 mM |

Como no se dispone comercialmente de los patrones externos de TMA-FMOC, no es posible determinar el rendimiento absoluto de la conversión del analito, pero al observar las respuestas obtenidas para el derivado de TMA estas fueron aproximadamente constantes dentro del intervalo probado, la presencia del analito se verifico comparando los cromatogramas con las muestras sin el analito (blanco). Los resultados indican que la conversión máxima de TMA se alcanzó incluso con FMOC 1 mM, con una mejor línea base que a concentraciones mayores de FMOC,

y por tanto, ésta fue la concentración empleada durante el trabajo. Para esta concentración de FMOC y para TMA 10 µg/mL (máxima concentración probada en este trabajo).

Una propuesta esquemática de la reacción de derivatización de TMA con FMOC es mostrada en la figura 6.2.

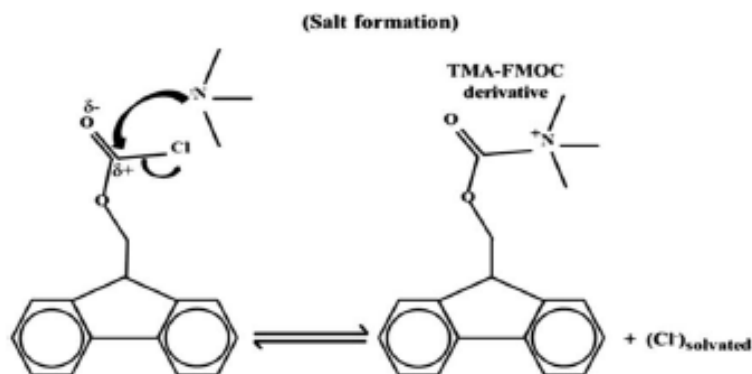


Figura 6.2: Esquema de reacción propuesta para derivatización TMA-FMOC [11]

La reacción de derivatización de la TMA procede a través de una vía un tetraedro (amonio cuaternario) obteniéndose un producto intermediario de carbamato (esquema propuesto), ya sea por estabilización del intermediario (formación de la sal) en el caso de la TMA [13].

A continuación se presentan los cromatogramas obtenidos para las condiciones de elución optimizadas para TMA 10 mg/L (figura 6.3)

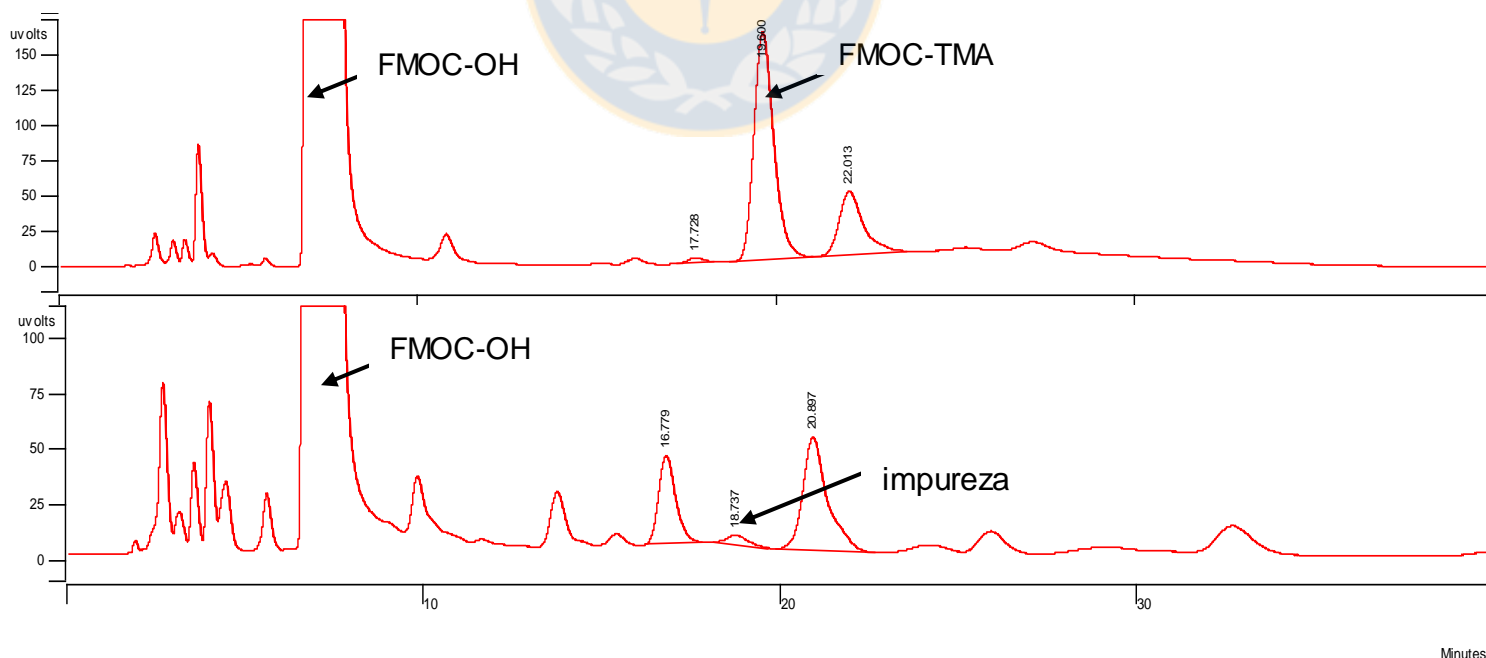


Figura 6.3: Cromatogramas para a) blanco (agua) b) TMA 10 mg/L obtenidos con FMOC 1mM, 70:30 Buffer acetato/Acetonitrilo a 1,2 mL/min y detección $\lambda_{Ex/Em} = 263/313$ nm.

6.4.2 Parámetros Analíticos

6.4.2.1 Linealidad

En la tabla 6.2 se presentan los resultados para el estudio de linealidad mediante método batch para la derivatización y posterior detección cromatográfica de TMA por triplicado en un rango de 0 a 10 mg/L.

Tabla 6.2. Resultados de estudio de linealidad mediante método batch para la derivatización y posterior detección cromatográfica de TMA.

| TMA (mg/L) | altura 1 | Altura 2 | Altura 3 | Promedio Altura | Desviación Estándar |
|------------|----------|----------|----------|-----------------|---------------------|
| 0 | 2989 | 3031 | 2931 | 2984 | 50 |
| 2 | 46925 | 47275 | 46389 | 46863 | 446 |
| 4 | 69428 | 74872 | 71047 | 71782 | 2796 |
| 6 | 86619 | 83952 | 78099 | 82890 | 4358 |
| 8 | 111480 | 102025 | 94268 | 102591 | 8620 |
| 10 | 161317 | 163911 | 161886 | 162371 | 1363 |

Se determinó el coeficiente de regresión lineal (r), para evaluar el ajuste al modelo lineal propuesto:

$$y = bx + a \quad (1)$$

La pendiente (b) indica la sensibilidad del método y la ordenada al origen (a) evalúa la proporcionalidad de la función analítica, es decir, que la recta pase por el origen y que cualquier desviación pueda adjudicarse únicamente a un error aleatorio

La figura 6.4 muestra la curva de calibración para la derivatización y posterior detección cromatográfica de TMA por triplicado en un rango de 0-10 mg/L.

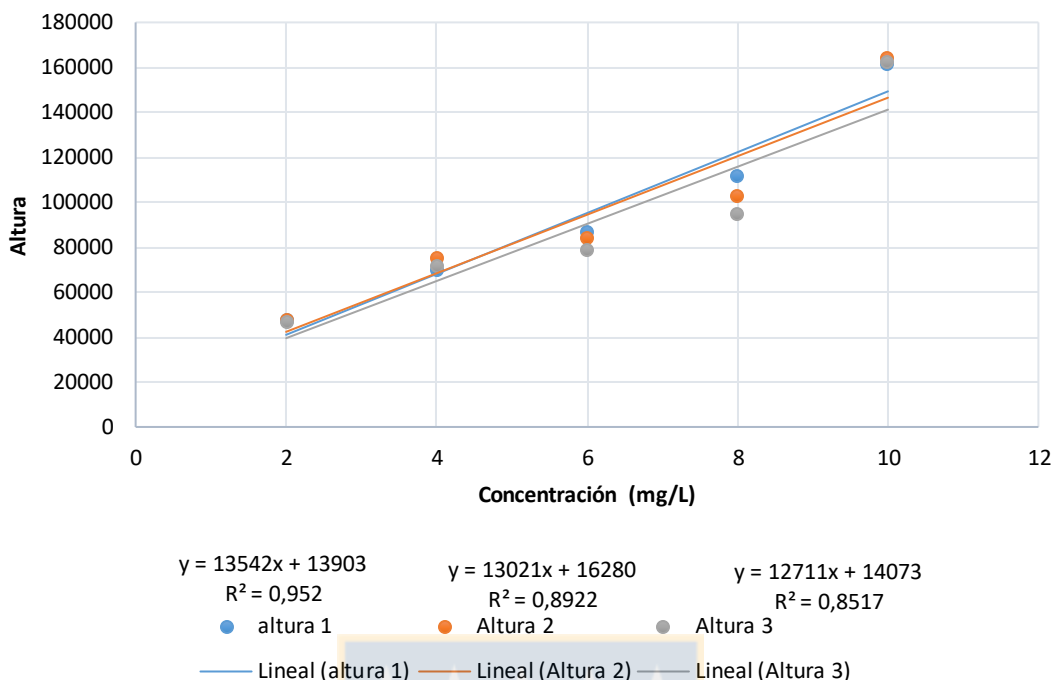


Figura 6.4. Curva de calibración para la derivatización y posterior detección cromatográfica de TMA por triplicado en un rango de 0-10 mg/L.

El ANOVA de la curva de calibración para TMA realizada por triplicado de las muestras en el intervalo de concentración descrito anteriormente arrojan los siguientes resultados.

Tabla 6.3: Resultados para ANOVA de los datos obtenidos para la curva de calibración de TMA.

| <i>Análisis de varianza</i> | <i>Grados de libertad</i> | <i>F</i> | <i>Valor crítico de F</i> |
|-----------------------------|---------------------------|----------|---------------------------|
| Regresión | 1 | 28,18 | 0,0130 |
| Residuos | 3 | | |
| Total | 4 | | |

| | <i>Coefficientes</i> | <i>Error típico</i> | <i>Estadístico t</i> | <i>Probabilidad</i> |
|--------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| Intercepción | 14752 | 16357 | 0,9019 | 0,4336 |
| Variable X 1 | 13091 | 2466 | 5,309 | 0,0130 |

Al realizar un Análisis de Varianza (ANOVA) a los resultados obtenidos, se puede observar un valor de F calculado (28,18) es mayor que el crítico (0,013), el valor crítico expresado como la probabilidad de que el F calculado sea mayor que el tabulado para un nivel de confianza del 95%. Por lo tanto, podemos decir que el

ajuste lineal no es producto del azar, lo que significa que la correlación lineal de la curva de TMA es significativa y no puede atribuirse a la casualidad.

6.4.2.2 Límite de detección (LOD) y Límite de cuantificación (LOC)

La tabla 6.4 da a conocer los resultados para el cálculo de LOD y LOC de la curva de calibración para TMA de acuerdo a las ecuaciones presentadas en los procedimientos (según IUPAC).

Tabla 6.4: Valores obtenidos para 10 medidas del blanco de la curva de calibración de TMA.

| Blanco | Altura |
|---------------------|--------------|
| 0 | 2989 |
| 0 | 3031 |
| 0 | 2931 |
| 0 | 2926 |
| 0 | 2897 |
| 0 | 2868 |
| 0 | 2839 |
| 0 | 2810 |
| 0 | 2781 |
| 0 | 2752 |
| Pendiente | 13091 |
| Desviación Estándar | 89,90 |
| Promedio | 2882 |
| LOD | 0,021 |
| LOC | 0,069 |

El LOD presentó un valor de 21 µg/L, este valor está relacionado con la señal del blanco cuando coincide con la ordenada del blanco analítico, pues es la señal que se obtendría a una concentración de analito igual a cero.

El LOC tiene un valor de 69 µg/L, que sería la cantidad de TMA presente derivada de la menor señal analítica que puede ser medida con precisión y exactitud.

El rango lineal es el rango de concentraciones donde existe una relación lineal entre estas y las señales analíticas. En este intervalo, no pueden ser inferiores al límite de cuantificación y la máxima concentración analizada, por lo tanto el rango lineal corresponde a 0,069 – 10 mg/L de TMA.

6.4.2.3 Precisión

La precisión se evaluó en términos de desviación estándar de cinco medidas de la muestra de concentración 4 mg/L. Los resultados que se obtuvieron fueron los siguientes:

a) Repetitividad

La precisión del método, expresada como repetitividad (análisis intradía), de 5 muestras de concentración 4 mg/L, mostró una desviación estándar de 1762 en la señal analítica, que no es significativa en relación al valor. Se observó, una disminución de la señal analítica a medida que aumentaba el tiempo de almacenamiento del derivado TMA-FMOC.

Tabla 6.5: Señales analíticas (altura) obtenidas para las muestras de 4 mg/L de TMA medidas en un rango de tiempo de 0-8 horas.

| Tiempo (horas) | Promedio Señal Analítica (Altura) |
|----------------|--------------------------------------|
| 0 | 68765±2735 |
| 2 | 70405±748 |
| 4 | 68565±713 |
| 6 | 68282±631 |
| 8 | 65526±1581 |
| DesvEst | 1762 |

b) Reproducibilidad

La precisión del método, expresada como reproducibilidad (análisis interdía), de 4 muestras de concentración 4 mg/L, presentó una desviación estándar de 15619 en la señal analítica, lo que indica una significativa desviación en relación al valor inicial. Se observó, una gran disminución de la señal analítica a medida que aumentaba el tiempo de almacenamiento del derivado TMA-FMOC, indicando una clara descomposición del derivado formado.

Tabla 6.6: Señales analíticas (altura) obtenidas para las muestras de 4 mg/L de TMA medidas en un rango de tiempo de 1-7 días.

| Tiempo (días) | Promedio |
|---------------|-----------|
| 1 | 61131±626 |
| 2 | 33001±809 |
| 4 | 25864±287 |
| 7 | 13788±845 |
| DesvEst | 15619 |

6.4.2.4 Exactitud

Se evaluaron dos niveles de concentración (50% y 100%) inyectando cada uno por triplicado. Los resultados fueron los siguientes:

a) Cromatogramas obtenidos para el estudio de recuperación. (Figura 6.5)

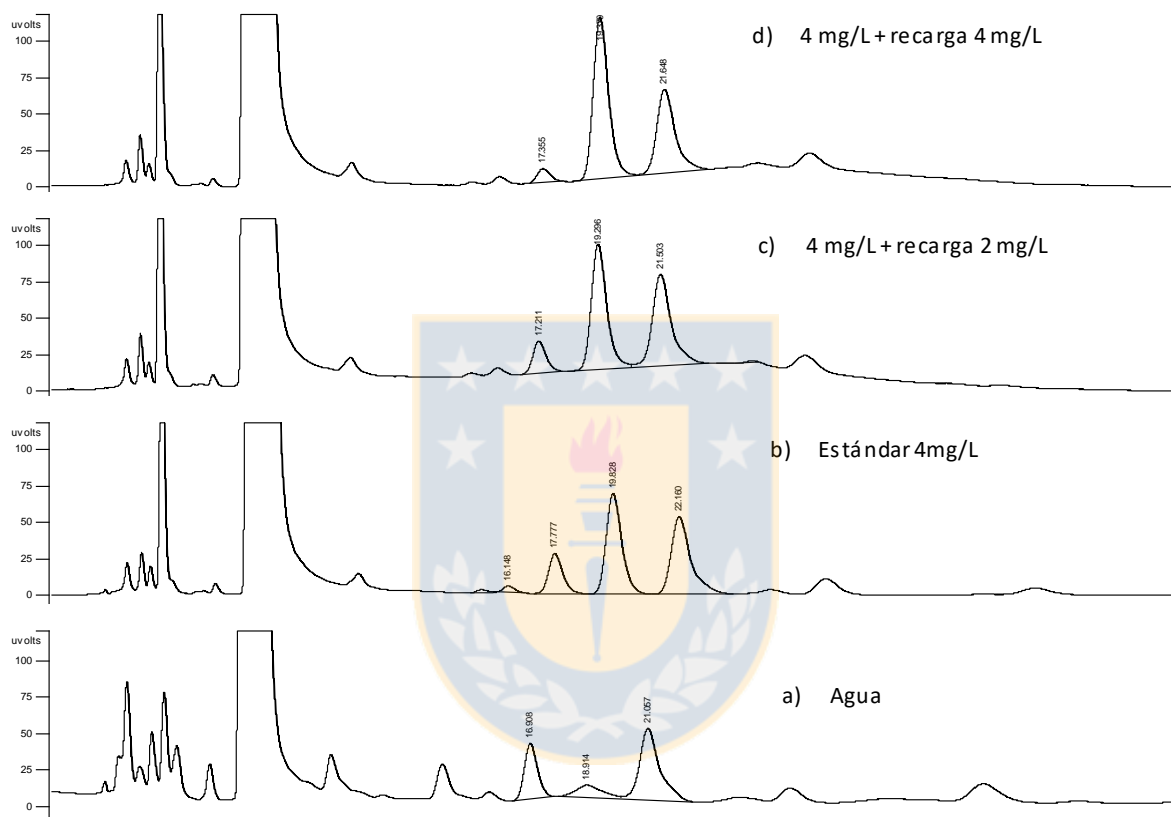


Figura 6.5: Cromatogramas obtenidos para: a) Agua b) Muestra 4 mg/L c) 4 mg/L + recarga 2 mg/L d) 4 mg/L + recarga 2 mg/L. FMOc 1mM, 70:30 Buffer acetato/Acetonitrilo a 1,2 mL/min y detección $\lambda_{Ex/Em} = 263/313$ nm.

Tabla 6.7: Valores de alturas para estudio de recuperación.

| Nivel de Concentración | altura 1 | altura 2 | altura 3 | Promedio | Desv.Est |
|------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 4 mg/L | 71234 | 70987 | 70866 | 71029 | 153 |
| 4 mg/L+2 mg/L | 117099 | 117542 | 117234 | 117292 | 185 |
| 4 mg/L+4 mg/L | 141244 | 140345 | 141521 | 141037 | 502 |

Tabla 6.7: Porcentajes de recuperación del analito.

| Nivel de Concentración | Número de réplica | % Recuperación |
|----------------------------|-------------------|----------------|
| 50 | 1 | 97,9 |
| | 2 | 99,3 |
| | 3 | 98,9 |
| 100 | 1 | 98,3 |
| | 2 | 97,7 |
| | 3 | 99,7 |
| Promedio | | 98,6 |
| Desviación Estandar | 0,81 | |
| Varianza de la muestra | 0,66 | |
| Nivel de confianza (95,0%) | 0,85 | |
| Error típico | 0,33 | |

La recuperación se estudió a dos niveles de adición, dentro del rango lineal del método. En el método propuesto, la recuperación fue de 98,6% en promedio y con una desviación estándar de 0,81. Los resultados señalan que la sensibilidad del método implementado es alta y por consiguiente, entrega datos con menor inexactitud.

De lo anterior se tiene que los errores asociados al estudio y descritos en el párrafo anterior son mínimos y permiten afirmar que los datos obtenidos por medio de la metodología propuesta son confiables. En el estudio de exactitud (recuperación), hay que considerar, que el verdadero valor de concentración no puede conocerse sino que estimarse. Por lo tanto, la recuperación en un método, consiste en la concordancia entre el valor medido y el valor aceptado como referencia. La inexactitud, debe ser tan pequeña como sea posible para que el valor medido se aproxime al de referencia. Esto significa que, la recuperación del analito debe acercarse al 100%.

6.4.3 Efecto del tiempo en la adsorción de TMA

La figura 6.6 da a conocer las curvas de adsorción de la trimetilamina vs el tiempo de adsorción. Se puede observar que el rendimiento obtenido por los carbones activados tienen valores de remoción de 100% tanto en CAMH como CAC.

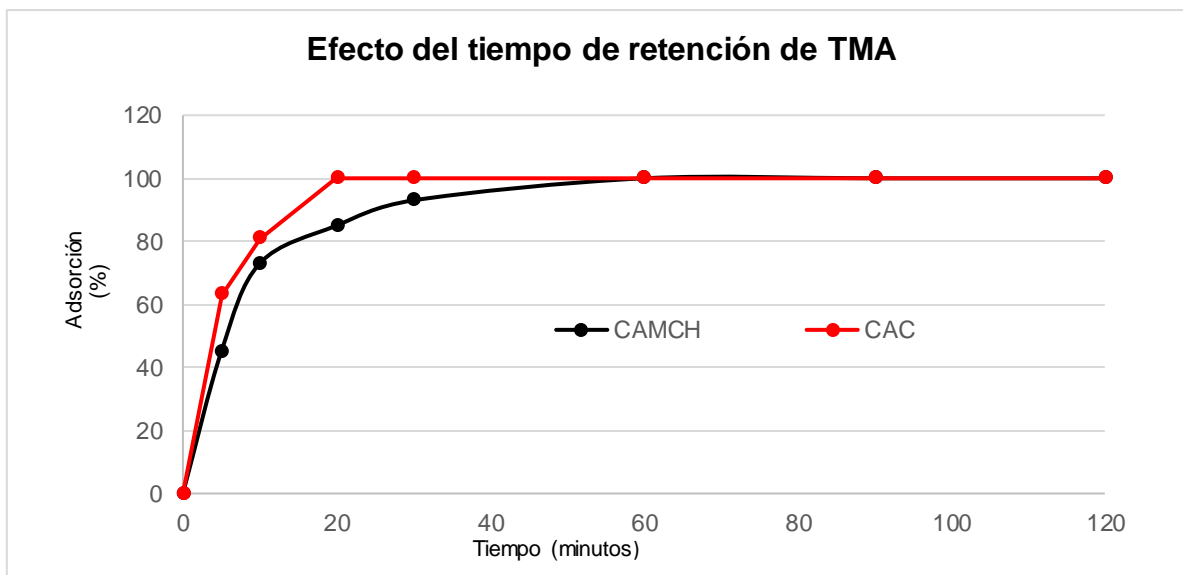


Figura 6.6: Gráfico del efecto del tiempo de contacto en la retención de TMA en CAMCH y CAC. (Elaboración Propia)

6.4.4 Efecto del pH en la solución inicial

El pH de la solución acuosa en la que se lleva a cabo la adsorción es un parámetro muy importante en el proceso de adsorción. La magnitud de las cargas electrostáticas que se producen entre los grupos funcionales y la superficie del adsorbente depende principalmente del pH del medio. Se midió el % de adsorción a tiempo 0, 30, 60 minutos

La siguiente figura muestra la tendencia que tiene la adsorción de TMA en el CAMCH.

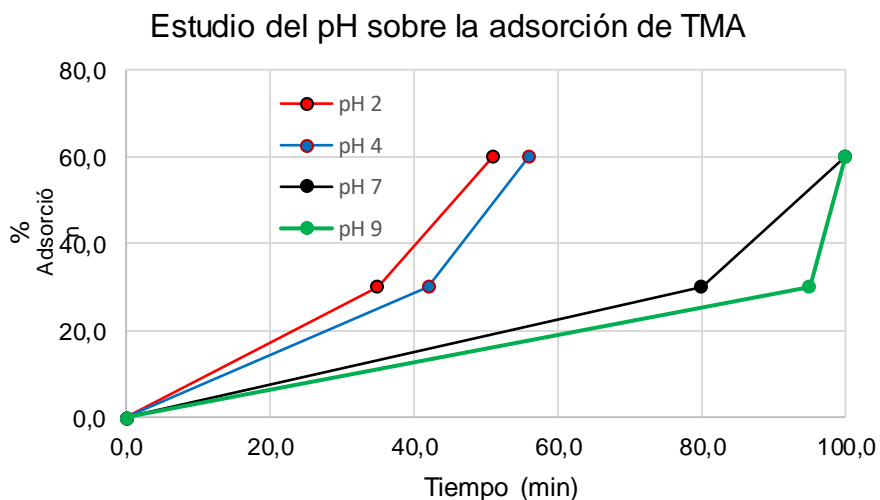


Figura 6.7: Gráfico del efecto del pH la adsorción de TMA a diferentes tiempo de retención. (Elaboración Propia)

Se observa que a pH 2 la adsorción de trimetilamina es reducida, pues a pH bajos la TMA estaría poco protonada. Esto puede observarse al trabajar a pH mayores donde la remoción de TMA es 100% en la muestra de CAMCH, pues al estar a pH mayores la TMA está muy protonada, y el par de electrones sin compartir sobre el átomo de nitrógeno puede ser donado principalmente a los átomos de oxígeno generados en la superficie del carbón activado modificados térmicamente. A su vez, el cambio en el pH de la solución produce la formación de diferentes especies iónicas y diferentes cargas en la superficie del carbón.

6.4.5 Efecto de la masa de carbón activado.

Para las muestras de 0.1000, 0.2000, 0.3000, 0.4000, 0,5000± 0,0001 g de carbón activo en disoluciones de 100 ml de trimetilamina (4mg/L) a pH =9 se obtuvieron los siguientes resultados.

Tabla 6.8: Resultados obtenidos para el estudio del efecto de la masa de carbón activo a diferentes tiempos de agitación.

| CAMCH Masa (g) | Tiempo (minutos) | | | CAC Masa (g) | Tiempo (minutos) | | |
|-------------------|------------------|-------------|-------------|-----------------|------------------|-------------|-------------|
| | 0 % ads | 30 % ads | 60 % ads | | 0 min % ads | 30 % ads | 60 % ads |
| 0,1000 | 0,0 | 90 | 100 | 0,1000 | 0,0 | 100 | 100 |
| 0,2000 | 0,0 | 92 | 100 | 0,2000 | 0,0 | 100 | 100 |
| 0,3000 | 0,0 | 100 | 100 | 0,3000 | 0,0 | 100 | 100 |
| 0,4000 | 0,0 | 100 | 100 | 0,4000 | 0,0 | 100 | 100 |
| 0,5000 | 0,0 | 100 | 100 | 0,5000 | 0,0 | 100 | 100 |

Se puede observar que prácticamente la adsorción ha sido al 100% utilizando las diferentes masas del CAMCH trabajando a pH 9, temperatura ambiente y agitación constante. Se utilizó la masa 0,200 g para los diferentes estudios, por ser la mínima en la que se obtienen adsorciones al 100%.

La TMA es una tiene un pKa 9,8 y al pH de trabajo se encuentra en la forma catiónica en condiciones ambientales (pH 5-9). Por lo tanto, la volatilización de la TMA no será un proceso de importancia en el estudio de adsorción de TMA, ya que los cationes no se volatilizan.

6.5 Conclusiones

- Se concluye que el rendimiento obtenido por los carbones activados tienen valores de remoción de 100% tanto en CAMH como CAC sobre los 60 minutos de contacto.
- A pH 2 la adsorción de trimetilamina es baja, pues a pH bajos la TMA estaría poco protonada, ya que esta amina es principalmente básica, esto puede observarse al trabajar a pH mayores donde la remoción de TMA es 100% en la muestra de CAMCH.
- La conversión máxima de TMA se alcanzó incluso con FMOC 1 mM, con una mejor línea base que a concentraciones mayores de FMOC, por tanto, ésta fue la concentración empleada durante el trabajo.
- La correlación lineal de la curva de TMA es significativa, presentando la curva de calibración cercanos a 1.
- El LOD presentó un valor de 21 $\mu\text{g/L}$.
- El LOC tiene un valor de 69 $\mu\text{g/L}$.
- Rango lineal corresponde a 0,069 – 10 mg/L de TMA.
- Se observó, una disminución de la señal analítica a medida que aumentaba el tiempo de almacenamiento del derivado TMA-FMOC.
- A valores de pH mayores al valor del pH de carga cero de la superficie del carbón activado (pHPZC), la capacidad de adsorción del carbón activado disminuye debido a la aparición de interacciones electrostáticas repulsivas entre los grupos superficiales oxigenados ionizados.
- La exactitud de la metodología expresada como porcentaje de recuperación presento un valor de 98,6%.

6.6 Referencias Bibliográficas

1. Dinesh M; Singh K; Vinod K. Wastewater treatment using low cost activated carbons derived from agricultural byproducts. *Journal of Hazardous Materials*. 152 (3):1045-1053(2008).
2. Faur-Brasquet C.; Kadirvelu K.; Le Cloirec P. Removal of metal ions from aqueous solution by adsorption onto activated carbon cloths: adsorption competition with organic matter. *Carbon* 40: 2387-2392. (2002).
3. Miller B., *Coal Energy System*. Elsevier Academic Press, (2005). p.51
4. Helle S., Alfaro G.H., Kelm U., Tascon, J.M.D. Mineralogical and chemical characterization of coals from southern Chile: *International Journal of Coal Geology*, v. 44, (2000) p. 85-94.

5. Rodríguez-Reinoso F. El Carbón Activado Como Adsorbente Universal, En: Sólidos porosos preparación, caracterización y aplicaciones. Bogotá. Ediciones Uniandes. 1-42(2007)
6. Toles C.A., Marshall W.E., Johns M.M. Surface functional groups on acid activated nut shells carbons. *Carbon* 37, 1207-1214. (1999)
7. Schallhardt S., Kajos M., Jocher M., Bracher A., Münger A., Johnson D., Neftel A., Ruuskanen T., Trimethylamine emissions in animal husbandry. *Biogeosciences* 11 5073–5085 (2014)
8. HSDB, Hazardous Substances Data Bank. Trimethylamine, National Library of Medicine TOXNET database (<http://toxnet.nlm.nih.gov>) (2006), National Institutes of Health, USA.
9. Cháfer-Pericás C., Herráez-Hernandez R., Campins-Falco P. Liquid Chromatographic Determination of Trimethylamine in water. *Journal of Chromatography A* 81023, (2004), 27–31
10. Boraphech P., Thiravetyan P. Trimethylamine (fishy odor) adsorption by biomaterials: Effect of fatty acids, alkanes, and aromatic compounds in waxes. *Journal of Hazardous Materials* 284 (2015) 269–277.
11. EURACHEM (2002). Guide to Quality in Analytical Chemistry
12. Mushiroda T., Yokoi T., Takahara E., Nagata O., Kato H., Kamata K.T. Sensitive assay of trimethylamine N-oxide in liver microsomes by headspace gas chromatography with flame thermionic detection. *J. Chromatography B* 734 (1999) 319.
13. Aguilar C., Janssen H.G., Cramers C. A. On-line coupling of equilibrium-sorptive enrichment to gas chromatography to determine low-molecular-mass pollutants in environmental water samples. *Journal of Chromatography A* 867 (2000) 207.
14. Chien Y.C., Uang S.N., Kuo C.T., Shih T.S., Jen J.F. Analytical method for monitoring airborne trimethylamine using solid phase micro-extraction and gas chromatography-flame ionization detection. *Analytica Chimica Acta* 419 (2000) 73
15. Adhoum N., Monser L., Sadok S., El-Abed A., Greenway G. M., Uglow R. F. Flow injection potentiometric detection of trimethylamine in seafood using tungsten oxide electrode. *Analytica Chimica Acta* 478 (2003) 53.
16. Mills G. A., Walker V., Mughal H. Quantitative determination of trimethylamine in urine by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography B* 723 (1999) 281
17. Boehm, H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*, 40, (2002) 145–149

18. Mohammad A.I., Jan E. S., Ki-Hyun K. Determination of methylamine, dimethylamine, and trimethylamine in air by high-performance liquid chromatography with derivatization using 9-fluorenylmethylchloroformate. *Analytical Methods* 6, (2014) 5697–5707
19. Xiongfeng H., Qun X., Rohrer J. Application note: 1012, Automatic precolumn derivatization for the HPLC determination of aliphatic amines in air, 2012, Thermo Fisher Scientific, http://www.dionex.com/en-us/webdocs/113698-AN1012-HPLC-aliphatic-amines-in-air-07Aug2012-AN70115_E.pdf.



CAPITULO 7

ESTUDIO VOLTAMPEROMÉTRICO DE ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO PREPARADOS A PARTIR DE CARBONES MINERALES SUBBITUMINOSOS CHILENOS MODIFICADOS EN LA OXIDACIÓN DE PERÓXIDO DE HIDROGENO.

7.1 RESUMEN

Se estudiaron las características electroquímicas de carbones minerales extraídos de una mina de Lebu (octava región, Chile) y sus derivados. Los derivados fueron obtenidos aplicando tratamiento térmico en ambiente con N_2 y CO_2 a diferentes condiciones experimentales, con el objetivo de aumentar su superficie específica. Además, se caracterizaron los carbones utilizando análisis próximo, análisis elemental y análisis petrográfico. Para conocer sobre su estructura y superficie se realizaron análisis de titulación Boehm, espectroscopia Infrarroja FTIR, difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido y el pH del punto de carga cero.

Las propiedades electroquímicas de los derivados de los carbones fueron estudiadas mediante voltamperometría cíclica utilizando carbón mineral modificado en electrodos de pasta de carbono como ánodo en la oxidación de H_2O_2 .

Se modificó la superficie de los carbones seleccionados oxidando selectivamente con $(NH_4)_2S_4O_8$ y con H_2O_2 e impregnando con una solución de hierro para el estudio con H_2O_2 . En la oxidación de H_2O_2 se trabajó a diferentes pH.

Los resultados demostraron que el carbón mineral del manto Huitrero carbonizado y desmineralizado presenta un buen comportamiento electroquímico. La oxidación de H_2O_2 realizada sobre los electrodos de pasta de carbono presenta una señal anódica alrededor de 0,75 V.

7.2 INTRODUCCIÓN

La conductividad eléctrica del carbón es la capacidad para conducir la corriente eléctrica a través del carbón. Se define en términos de resistencia específica, que es la resistencia de un bloque de carbón de 1cm de longitud y 1 cm de sección medida en Ωm . Esta propiedad depende de la presión, de la temperatura y del contenido en agua del carbón. El carbón es considerado en términos generales como un semiconductor, ya que posee anillos bencénicos y radicales libres. A medida que el carbón va pasando a ser coque (tratamientos térmicos) aumenta su conductividad. También se utiliza en los métodos de prospección eléctrica.

En términos de propiedades eléctricas del carbón la constante dieléctrica toma importancia, aún más que la conductividad eléctrica. Esta constante entrega una medida de la polarizabilidad electrostática del carbón dieléctrico. Esto está relacionado con la polarización de los electrones π que existen en los anillos bencénicos de la estructura del carbón, propiedad muy relacionada con el contenido en agua del carbón y varía con su rango.

Muchas de las aplicaciones de los materiales carbonosos activados se ven fuertemente influenciadas por su química superficial. El alto contenido de heteroátomos como nitrógeno, oxígeno, le confiere al material diferentes características ácidas, básicas u óxido-reductoras [1].

Las propiedades físico-químicas de los carbones desempeñan un papel importante sobre la capacidad electroquímica, las distintas técnicas de modificación, tanto tratamientos físicos como químicos permiten obtener materiales con propiedades superficiales específicas, por lo que es posible adaptar los materiales a diferentes necesidades y así desarrollar una mayor selectividad frente a los solutos. Estos tratamientos se realizan principalmente oxidando la superficie lo que produce una estructura hidrofílica con un número elevado de grupos que contienen oxígeno. Entre los reactivos que generalmente se utilizan para la modificación de los carbones activos están: HNO_3 , H_2SO_4 , NaClO , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 y O_3 . [2]

Estudios utilizando carbones activados de diferentes orígenes, han demostrado ser muy útiles en la preparación de electrodos de pasta de carbones, a partir de carbones activados altamente funcionalizados [3] y también en la preparación de biosensores utilizando pasta de carbono [4]. Estos electrodos tienen diferentes aplicaciones analíticas, entre estas medio ambientales [5].

Los electrodos de pasta de carbono (*carbón paste electrode*, CPE) son un tipo particular de electrodo. Están fabricados de un material conductor en contacto con un aglutinante no conductor. Debido a su naturaleza conductora, el carbón y sus derivados también pueden ser utilizados en la generación de electrodos de pasta de carbono. En los últimos años se ha focalizado el interés en la aplicación de carbones como electrodos [5]. A pesar de esto, en Chile no existen estudios relacionados con encontrar un valor agregado al carbón de la zona de Arauco,

sector muy deprimido económicamente, a pesar de sus riquezas tanto carbonífera como forestal.

Una de las técnicas empleadas es la voltamperometría cíclica se observa que la respuesta obtenida es una señal de corriente medida con un electrodo de trabajo sumergido en una solución que no está en agitación. La corriente producida es provocada como respuesta a la señal de potencial, y esta tiene una forma de onda triangular, como la que se ve en la figura 7.1. El potencial se varía linealmente en un intervalo establecido, frente a un electrodo de referencia. Al alcanzar el valor extremo de este rango de potencial fijado, el sentido del barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor inicial. Este ciclo de medida se puede repetir varias veces. Los voltajes extremos a los que se fija la medición son conocidos como potenciales de inversión.

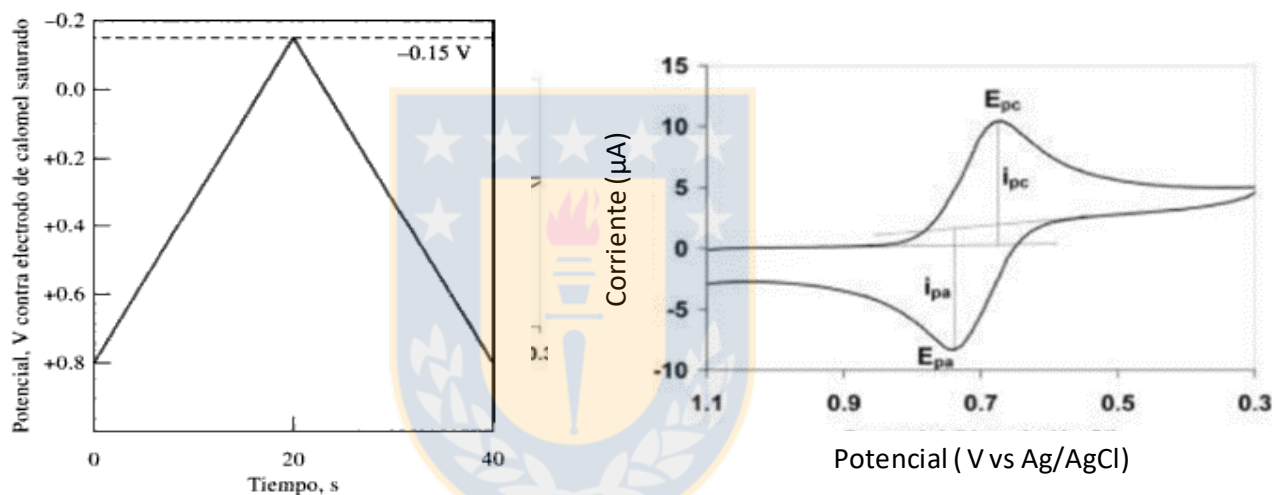


Figura 7.1: Voltamperometría cíclica. (a) Señal de excitación en voltamperometría cíclica. (b) Voltamperograma cíclico.

7.3 Materiales y Reactivos

Carbones subbituminosos proveniente de la mina Mantos Negros ubicada en la ciudad de Lebu, Provincia de Arauco; Octava Región, Chile; manto Huitrero (MH), manto Alto(MA), manto Chico(MCH), manto Bronciento(MB) y manto Ratón(MR)) y sus correspondientes carbonizados modificados mediante tratamiento térmico.

Para el estudio del comportamiento electroquímico se seleccionaron los carbones tamizados entre 0,105 nm y 0,150 nm (tamices 100 y 140).

Todos los reactivos utilizados (HCl, KCl, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_8$, H_2O_2 30%, Na_2CO_3 , entre otros) son de grado analítico (MERK, DIPROLAB). Para la preparación de todas las disoluciones se utilizó agua ultrapura.

Los electrodos de pasta de carbono que fueron preparados a partir tanto de carbón activado comercial y carbón mineral modificado utilizaron un cilindro de teflón con un orificio central y un tornillo conductor.

7.4 Instrumentación y Metodologías

7.4.1 Caracterización carbón mineral y carbonizado

Para la modificación de carbón mineral se utilizó un horno horizontal Thermolyne con un tubo de cerámica refractaria y control de temperatura utilizando una termocupla tipo K. Las muestras fueron carbonizadas en ambiente inerte de N₂ 99,99% pureza a un flujo de 150 mL/min a una temperatura de 750°C con un tiempo de residencia de 1 hora. Posteriormente las muestras fueron lavadas con agua destilada y con solución de ácido fosfórico 0,1M para así eliminar ciertas impurezas inorgánicas.

El análisis FT-IR fue realizado tanto para la muestra original como modificadas con el tratamiento térmico, para ello se preparó una pastilla de bromuro de potasio y carbón en una relación 1:100. La mezcla homogenizada se sometió a 3000 lbs. de presión hasta obtener una pastilla. Se utilizaron dos equipos: Shimadzu modelo 8400 y Perkin Elmer Spectrum BX FT-IR System

La caracterización morfológica del carbón original y modificado se realizó utilizando microscopio electrónico de barrido marca JEOL Scanning Electron JSM-6380 V (morfolología del carbón).

Las propiedades acido-base de los carbonizados fueron estudiadas determinando los grupos funcionales ácidos de la superficie, usando el método de titulación selectiva de Boehm. Para ello se tomaron 0,1 g \pm 0,0005 g de cada muestra y 100 mL de cada una de las siguientes bases: 0,05M de NaOH, 0,025 M de Na₂CO₃, 0,05 M de NaHCO₃ y 0,05M de C₂H₅ONa. Se realizó cada ensayo por duplicado. Se almacenaron en tubos con tapa hermética a temperatura ambiente por 24 hrs., seguido se filtraron. Luego se tomó una alícuota de 10,00 mL del sobrenadante de cada una de las muestras y se titularon con HCl 0,05 M.

Para determinar el pH del punto de carga cero que indica la carga superficial total se tomaron 50 mL de agua destilada en matraces Erlenmeyer de 100 mL, ajustando con HCl 0.1 M y NaOH 0.1 M. A estas soluciones se añadió 0.5 g de cada muestra y se mantuvo bajo agitación y a temperatura ambiente por 48 horas. Finalmente se midió el valor del pH final. El pH_{PZC} corresponde al punto donde la curva de pH final en función del pH inicial corta la diagonal.

Se modificó la superficie del manto Huitrero mediante dos procesos de oxidación, en el primero 4 gramos de carbón se pusieron en contacto con 40 mL de solución (NH₄)₂S₄O₈ 0,2 mol/L durante de 18 horas. Una vez finalizado el experimento se lavó con abundante agua ultrapura, se filtró y se dejó secar a 105°C. La segunda

etapa se oxidación 3,5 gramos del carbón oxidado se pusieron en contacto con 175 mL de solución H_2O_2 0,2 mol/L a temperatura ambiente durante 24 hrs.

7.4.2 Voltametría Cíclica

Para el estudio de las propiedades electroanalíticas de los electrodos de carbono preparados se utilizó un sensor de interfase electroquímica Palm Sens (Palm Instrument BV). Los resultados fueron procesados utilizando el software PSLite 1.7.3.

La Celda electroquímica está compuesta por:

- Electrodo de Trabajo: Pasta de carbono preparado en el LABEL (EPC)
- Electrodo de Referencia: Plata / Cloruro de plata CHI 112
- Electrodo Auxiliar: Alambre de platino Sigma ref.: 349399 elaborado en LABEL
- Celda de vidrio: longitud 4 cm, diámetro 2,5 cm, volumen 20 mL

Como solución electrolito soporte se utilizaron un tampón de fosfato 0,1 M pH 7,4, para el estudio con peróxido de hidrógeno de 0,01 M.

La voltametría cíclica fue llevada a cabo en un rango de 0-1,5 V, con una velocidad de barrido de 50 mV/s y velocidad de barrido 50 mV/s.

.El estudio de pH fue realizado utilizando tampones pH 1, 3 y 9 obtenidos a partir de soluciones de tampón Britton-Robinson. Se preparó 1 L del tampón Britton-Robinson (H_3BO_3 0,04 mol/L; CH_3COOH 0,04 mol/L; H_3PO_4 0,04 mol/L), el que se dividió en 4 soluciones de 250 mL, siendo cada una ajustada con NaOH 2 mol/L en un rango de pH 2 a pH 9, almacenándolas posteriormente en frascos de vidrio ámbar.

7.4.3 Preparación de los electrodos de pasta de carbono

Los electrodos de pasta de carbono se prepararon mezclando los diferentes materiales carbonosos estudiados con aceite mineral (300 mg de carbón con 200 μL de aceite mineral), se mezcló por 40 minutos hasta obtener una pasta homogénea. Esta pasta fue depositada sobre la depresión de un cilindro de teflón provisto de un orificio central, donde se introdujo un delgado cilindro metálico para lograr el contacto eléctrico con el dispositivo metálico del electrodo. Se aplicó presión a la mezcla para obtener un buen contacto con el metal conductor. Posteriormente se pulió el electrodo presionando en forma circular la superficie del electrodo sobre un papel de pesar encerado hasta obtener una superficie lo más lisa posible. Después de cada una de las medidas se fue regenerando la superficie del electrodo mediante la extrusión de pequeñas cantidades de la pasta y repitiendo el procedimiento de pulido descrito.

7.5 Resultados

7.5.1 Caracterización del carbón mineral original y modificado

7.5.1.1 Análisis elemental y próximo

Las siguientes tablas muestran los resultados obtenidos para el análisis elemental y próximo de las diferentes muestras de carbones minerales utilizadas en el estudio electroanalítico.

Tabla 7.1: Análisis Próximo y elemental de carbones Mina Mantos Negros.

| Muestras | Análisis Próximo (% base seca) | | | | Análisis elemental (%base seca) | | | | |
|----------|-----------------------------------|---------|-----------------|--------------|------------------------------------|------|------|-------|------|
| | Humedad (%) | Cenizas | Materia Volátil | Carbono Fijo | C | H | N | O | S |
| MCH | 2,93 | 2,19 | 39,77 | 58,04 | 75,37 | 5,32 | 1,96 | 14,22 | 0,95 |
| MA | 2,70 | 7,43 | 40,48 | 52,09 | 72,97 | 5,49 | 1,68 | 8,96 | 3,47 |
| MB | 3,04 | 11,90 | 33,33 | 50,76 | 69,49 | 4,92 | 1,38 | 9,37 | 2,93 |
| MH | 3,09 | 12,72 | 37,57 | 49,71 | 69,49 | 4,92 | 1,38 | 9,54 | 1,94 |
| MR | 2,66 | 19,29 | 39,09 | 41,68 | 61,99 | 4,63 | 1,25 | 7,18 | 5,65 |

7.5.1.2 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros FT-IR de los carbones originales y carbonizados se muestran en las figuras 7.2 y 7.3. La figura 7.2 muestra el espectro IR-FT de las muestras de carbón analizadas. Los espectros encontrados dan a conocer una gran variedad de vibraciones. Se pueden identificar grupos -NH-OH en la banda 1 (3392 cm^{-1}). Las bandas entre 2850 y 2950 cm^{-1} , son características de grupos CH_2 y -CH_3 (banda 2 y 3). También se pueden identificar grupos -C=O-O-CO , C=C-OH (aromáticos), C=O , C=C , aromáticos -OH (entre 1580 - 1800 cm^{-1}). Otros grupos aromáticos se encuentran entre 600 y 920 cm^{-1} . La presencia de grupos minerales se puede observar entre las bandas de $460 - 540\text{ cm}^{-1}$ y 1000 y 1050 cm^{-1} .

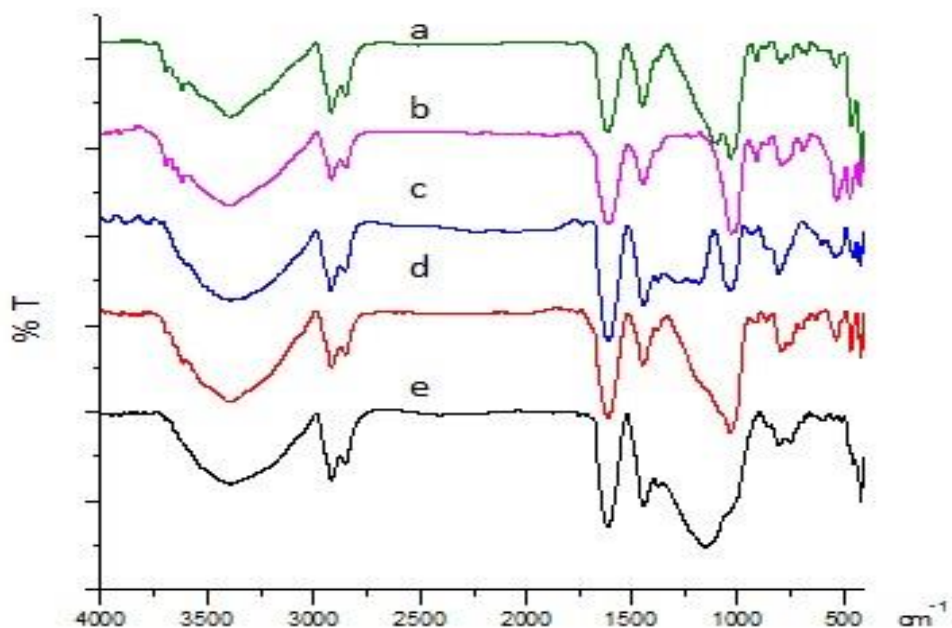


Figura 7.2. Compilado de espectros de FT -IR de carbones minerales de Lebu con tratamiento de lavado con agua destilada a 60°C. a) MR, b) MH, c) MC, d) MB y e) MA

En la figura 7.2 se observa poca definición de los espectros en desde 2000 a 4000 cm^{-1} aproximadamente, donde aparece una gran banda en la zona de los grupos funciones oxigenados, tales como grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo, entre otros. Se podría encontrar en esta zona, una banda para números de onda entre 3200 y 3500 cm^{-1} que corresponde a la vibración de alargamiento del grupo funcional O-H; esta banda se hace más ancha en los carbones oxidados. Seguido a éstos, en algunos de los espectros, aparecen picos de pequeña intensidad a 2900 cm^{-1} que corresponden a los grupos funcionales C-H, -CH₂, - CH₃. Se observan además, una serie de picos entre los números de onda 1400 y 1700 cm^{-1} , de moderada intensidad, que pueden atribuir alargamientos de los grupos funcionales de tipo, C=O y C=C, que pueden corresponder a la presencia de cetonas, ésteres, aldehídos y ácidos carboxílicos.

El cambio en los espectros se explica por el proceso de preoxidación con aire a 185°C aplicado a las muestras, proceso que se aplica para evitar plastificación del carbón en el proceso de carbonización.

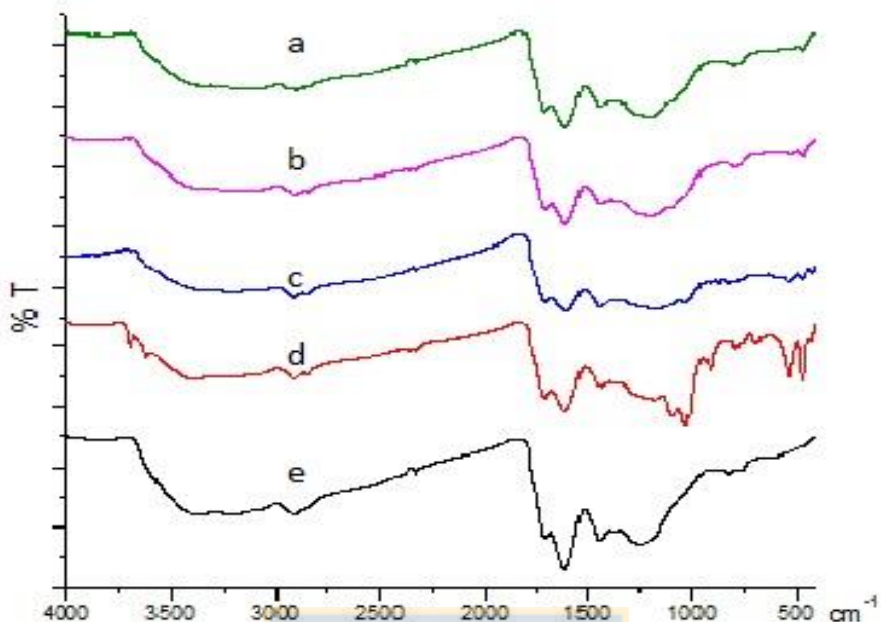


Figura 7.3. Compilado de espectros FT-IR para muestras de carbones minerales expuestas a tratamiento térmico en ambiente de N₂ a 150 mL/min, temperatura 750°C y tiempo de residencia 60 minutos. a) MB, b) MC, c) MH, d) MR y e) MA.

El aumento de los grupos oxigenados presentes en los espectros infrarrojos puede confirmarse mediante el análisis del pH en el punto de carga cero (pH_{PZC}). El pH del punto de carga cero nos indica la carga superficial total. En todas las muestras se puede observar que el pH va disminuyendo en relación al pH del electrolito soporte inicial cuando se encuentra a pH básico. Lo que nos indica la presencia de cargas negativas presentes en los carbones, las que se deben principalmente a grupos oxigenados como carboxílicos y fenólicos que en solución se van disociando. La disminución del pH_{PZC} está relacionada con el incremento del grado de oxidación de los grupos funcionales superficiales del carbón oxidado por la acción del aire, etapa de preoxidación y tratamientos térmicos, lo que es evidenciado en los espectros infrarrojos.

7.5.1.3 Microscopía Electrónica (SEM)

Se obtuvieron micrografías electrónicas de los mantos en estudio. Mediante el análisis SEM del carbón mineral (figura 7.4) se logró observar la morfología irregular de las partículas del carbón y la ausencia de porosidad al ver la textura completamente lisa. También se observa la presencia de materia mineral y se evidencia el proceso de carbonización incompleto.

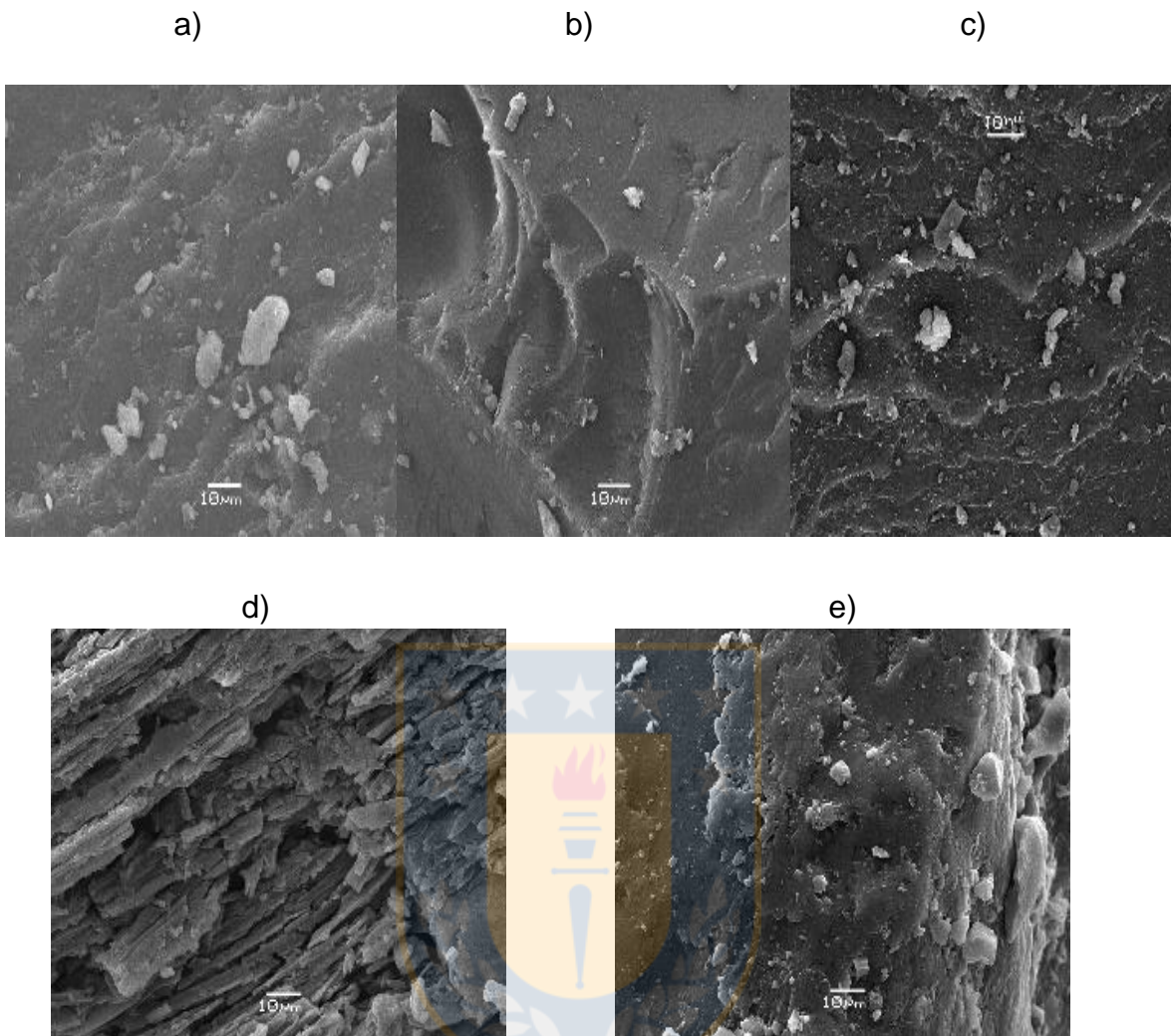


Figura 7.4. Micrografías SEM carbones minerales. a) Manto Ratón, b) Manto Huitrero, c) Manto Chico, d) Manto Bronciento, e) Manto Alto

En la figura 7.5 se muestra el análisis SEM con aumento 100x. Para los carbonizados se puede observar la presencia de porosidad, lo cual evidencia un significativo aumento de la superficie específica de los carbones al ser sometidos al tratamiento térmico con N_2 .

Este aumento de la superficie específica de los carbones se puede evidenciar en el aumento del índice de yodo, análisis que da un valor estimado de la superficie específica que presentan los carbonizados.

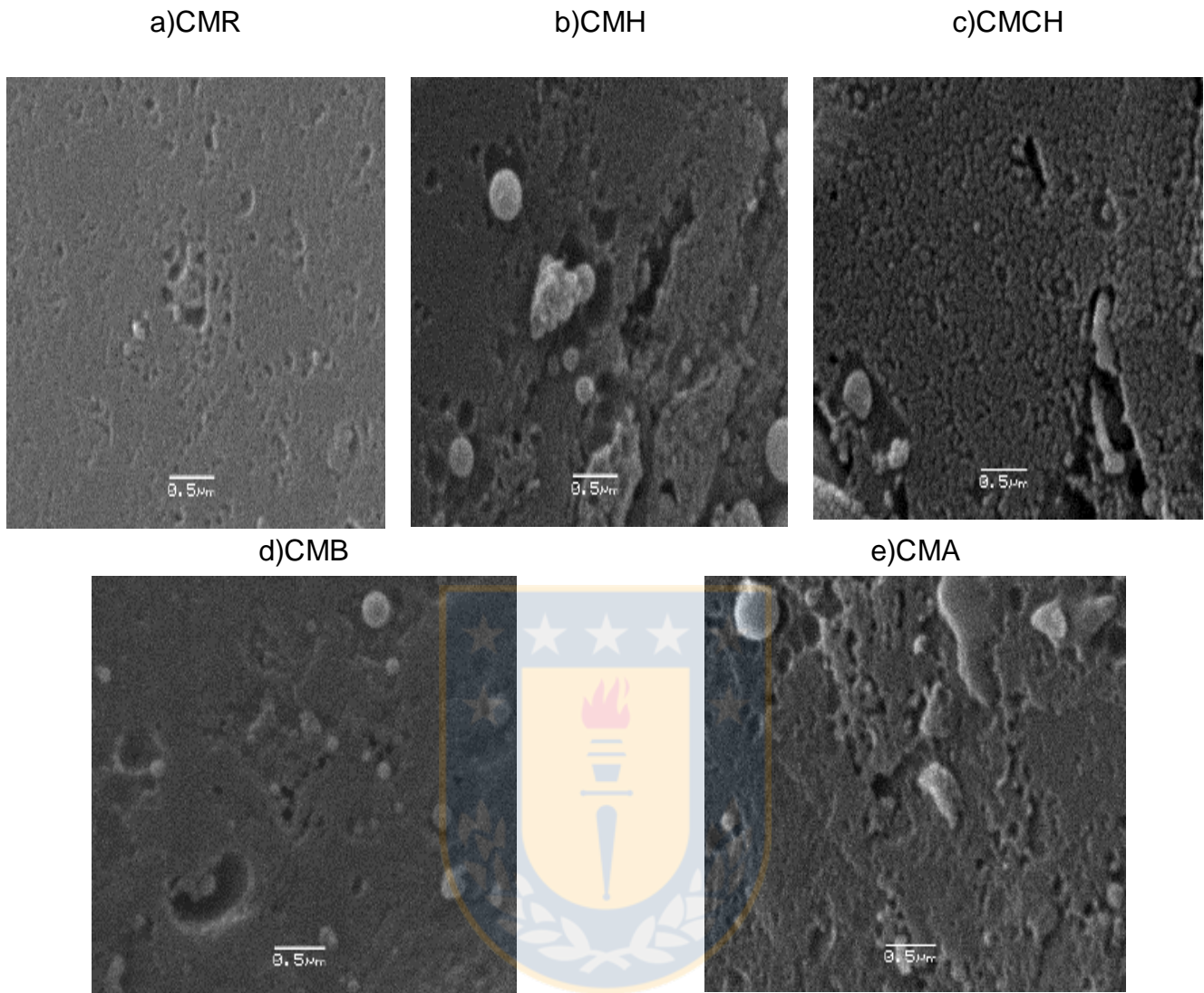


Figura 7.5. Micrografías SEM carbones minerales. a) Carbonizado Manto Ratón, b) Carbonizado Carbonizado Manto Huitrero, c) Carbonizado Manto Chico, d) Carbonizado Manto Bronciento, e) Carbonizado Manto Alto. Tratamiento con corriente N₂ a 150 mL/min, temperatura 750°C y tiempo de residencia 60 minutos.100x.

7.5.1.4 Análisis Índice de Yodo (IY)

El número de yodo es un índice del área superficial de un carbón activado. Esto se debe a que el yodo se adsorbe con mucha eficiencia en una capa monomolecular y su tamaño le permite alojarse hasta los poros más pequeños en los que se lleva a cabo la adsorción. Por lo tanto, la cantidad de yodo adsorbido es proporcional al área del carbón. Se expresa en mg de yodo adsorbidos por gramo de carbón (mg I/g). Cabe señalar que este valor tiene un valor similar al área superficial obtenida por el método BET de adsorción de N₂, expresada en m²/g de carbón.

La tabla 7.2 muestra los valores obtenidos para el índice de yodo de los carbones y sus carbonizados.

Tabla 7.2: Resultados para análisis de Índice de Yodo para los diferentes mantos y sus carbonizados.

| Manto | Promedio IY mgI ₂ /gcarbón Carbón Mineral | Promedio IY mgI ₂ /g carbonizado Carbonizado |
|------------|--|---|
| Chico | 2,5±0,6 | 255±13 |
| Raton | 3,9±0,5 | 83±7 |
| Alto | 1,6±0,5 | 205±15 |
| Huitrero | 2,6±0,3 | 177±8 |
| Bronciento | 1,1±0,1 | 66±6 |
| CAC | 622 mgI ₂ /g CAC | |

7.5.1.5 Titulación Boehm

En la Tabla 7.3 se presentan los resultados obtenidos mediante el método de titulación propuesto por Boehm para algunas de las muestras, con el cual se cuantifica el contenido de grupos de carácter ácido debido a los grupos carboxilo.

Tabla 7.3. Resultado para titulación Boehm e identificación de sitios activos carboxilos del carbón activado y del Manto Huitrero (con y sin oxidar).

| Carbón | Csa 1 (mmol/g) | Csa2 (mmol/g) | Csa 3(mmol/g) | Promedio (mmol/g) |
|----------|-------------------|------------------|---------------|----------------------|
| CA | 2,194 | 2,011 | 2,092 | 2,09 ± 0,09 |
| MH | 2,289 | 2,106 | 2,062 | 2,15 ± 0,12 |
| CA PA+PH | 2,515 | 2,275 | 2,264 | 2,35 ± 0,14 |
| MH PA+PH | 2,530 | 2,391 | 2,235 | 2,39 ± 0,15 |

CA : Carbón activado // MH: Manto Huitrero // PA : Persulfato de Amonio// PH:Peróxido de Hidrogeno // Csa: Concentración de sitios activos mmol/g

La concentración de sitios activos aumenta en función del tratamiento con persulfato de amonio y peróxido de hidrógeno, lo cual indica que hubo oxidación en la superficie. Esta oxidación puede influir en la química de la adsorción de los carbones, haciendo más selectiva su superficie.

7.5.2 Propiedades electroquímicas de los electrodos modificados.

Se utilizaron los carbones minerales modificados con tres tratamientos. Tratamiento 1 (TT1): Lavado con agua desionizada, tratamiento 2 (TT2): lavado con ácido fosfórico 0,1 mol/L, y tratamiento (TT3): tratamiento térmico con N₂.

Para observar el comportamiento de los carbones, estos fueron comparados con los resultados de un electrodo de pasta de carbono preparado a partir de carbón activado comercial marca MERCK, que presenta una superficie específica de 622 m²/g de carbón.

La figura 7.6 muestra los voltagramas para el electrodo preparado con carbón activado comercial a medida que se va incrementado el volumen de la solución de 1x10⁻³ mol/L de H₂O₂ (alícuotas de 100 µL – 600 µL) y solución electrolito soporte se utilizaron un tampón de fosfato 0,1 M pH 7,4. La voltametría cíclica fue llevada a cabo en un rango de 0-1,5 V y con una velocidad de barrido de 50 mV/s

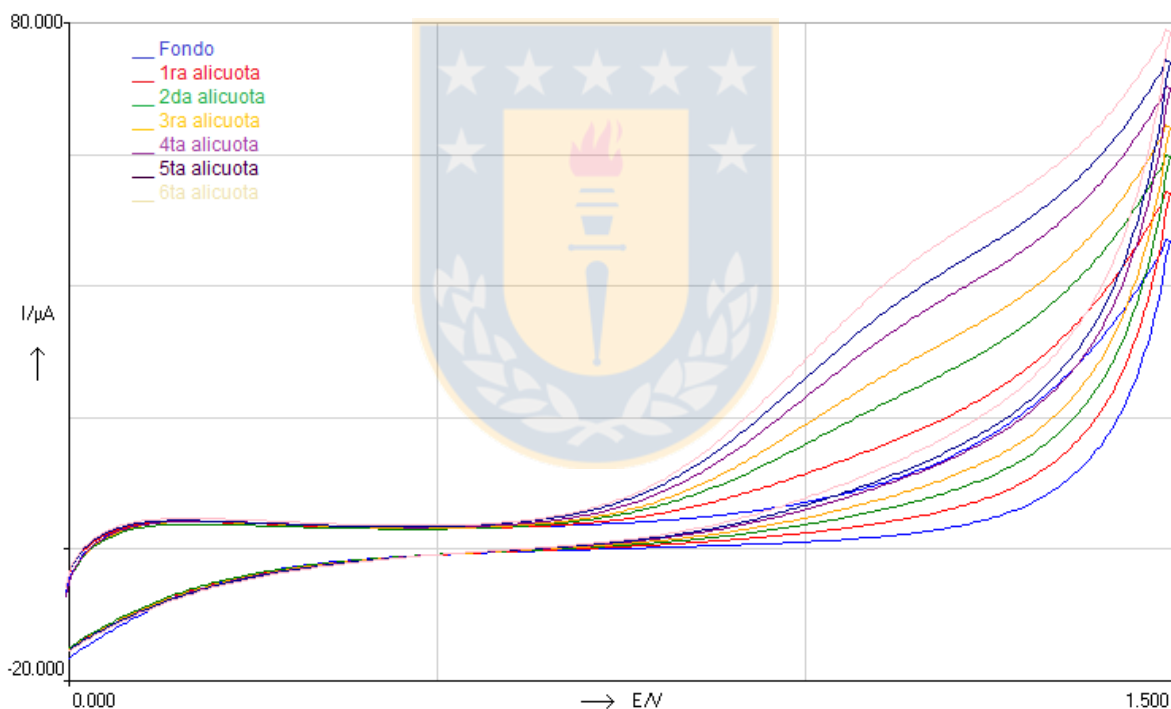
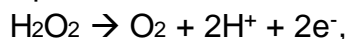


Figura 7.6. Voltamperogramas para electrodo de carbón activado comercial con adición de alícuotas de una solución de 1x10⁻³ mol/L de H₂O₂, velocidad barrido 50 mV/s.

La señal obtenida es debido al proceso de oxidación



en un electrodo estándar el potencial redox obtenido es de 1,78 volt. Debido a que en los electrodos de carbones una etapa crítica es la preparación, mezcla y buen pulido de ellos, los potenciales suelen ser menores a los obtenidos con un electrodo estándar. Se observa el aumento de corriente a partir de 0,75 V aproximadamente.

Éste aumento de corriente es proporcional a la concentración de peróxido agregado, mostrando así una respuesta electroquímica lineal del electrodo en base a carbón activado comercial frente al peróxido de hidrógeno usado como compuesto modelo.

Las siguientes figuras muestran el comportamiento electroquímico para los diferentes carbones en estudio con los tres tratamientos aplicados. (TT1: Lavado agua, TT2: lavado con ácido fosfórico 0,1 mol/L y TT3: tratamiento térmico 750°C/60 minutos) a medida que se va incrementado el volumen de la solución de 1×10^{-3} mol/L de H_2O_2 (alícuotas de 100 μ L ,200 μ L y 300 μ L) en solución electrolito soporte de tampón de fosfato 0,1 M pH 7,4. La voltametría cíclica fue llevada a cabo en un rango de 0-1,5 V y con una velocidad de barrido de 50 mV/s

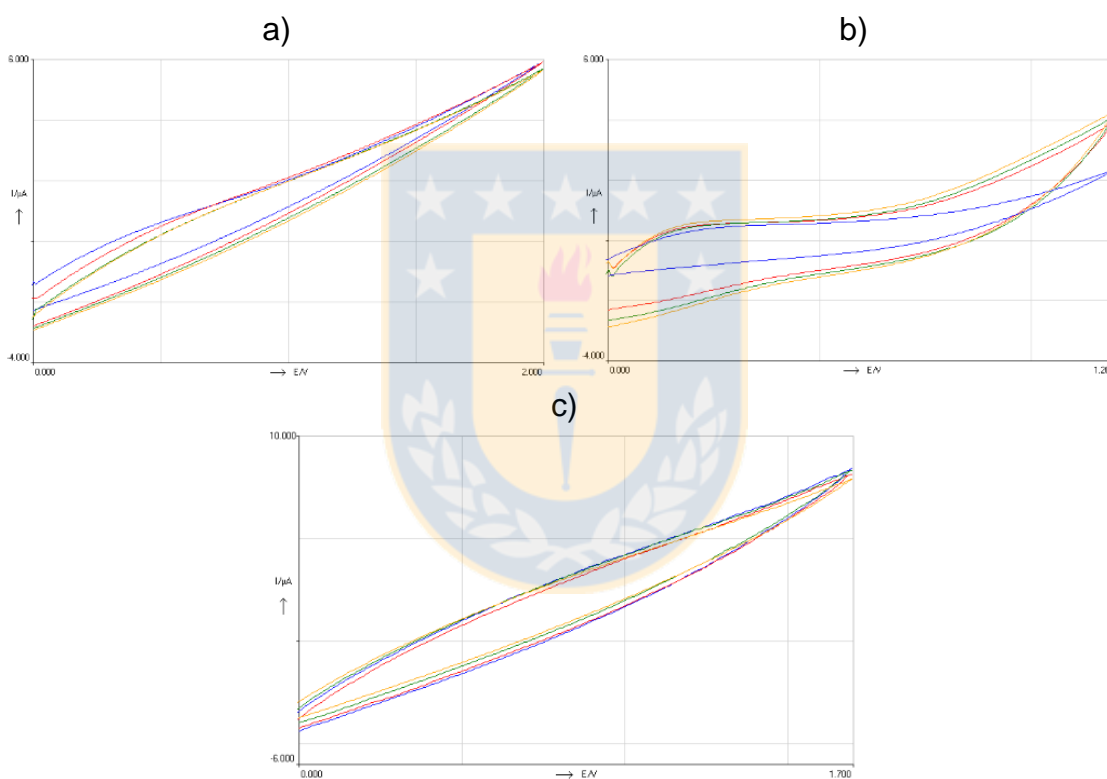


Figura 7.7. Voltamperogramas cíclicos de electrodos hechos con carbón manto alto con a) TT1, b) TT2 y c) TT3. Adición solución de 1×10^{-3} mol/L de H_2O_2 (alícuotas de 100 μ L ,200 μ L y 300 μ L), tampón de fosfato 0,1 M pH 7,4, rango de 0-1,5 V y velocidad de barrido de 50 mV/s.

Para el manto alto la diferencia de las señales con respecto al fondo es mínima en a) y c), observándose una señal casi plana y sin picos de oxidación.

En la figura 7.8b) se observa un aumento de la corriente con respecto al fondo, pero con una señal plana y sin picos de oxidación definidos. No presenta un buen

comportamiento electroquímico, a pesar de presentar una considerable superficie específica.

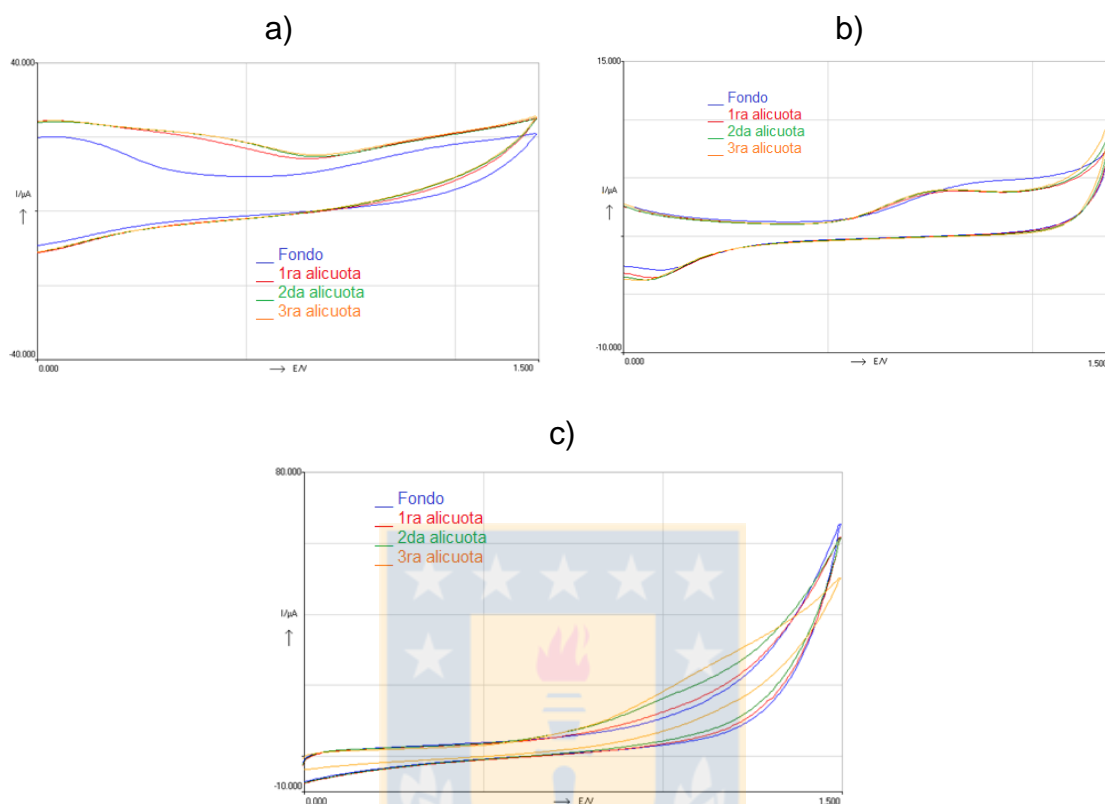


Figura 7.8. Voltamperogramas cíclicos de electrodos hechos con carbón manto bronciento con a) TT1, b) TT2 y c) TT3. Adición solución de 1×10^{-3} mol/L de H_2O_2 (alícuotas de 100 μ L, 200 μ L y 300 μ L), tampón de fosfato 0,1 M pH 7,4, rango de 0-1,5 V y velocidad de barrido de 50 mV/s.

Como se puede apreciar en la Fig. 7.8 a) y b) la diferencia de las señales con respecto al fondo es mínima, observándose una señal casi plana y sin picos de oxidación. En la Fig. 7.8 c) se aprecia un aumento de la corriente después de 0,75 V a medida que se incrementa el volumen de la solución de H_2O_2 , pero no se observan picos de oxidación definidos. Este manto presenta un alto % de cenizas, que pueden incluir compuestos que contienen hierro, pero a su vez es el manto de carbón que presenta el menor valor de superficie específica, incluso para su carbonizado, por lo que los sitios de adsorción para el analito son mínimos.

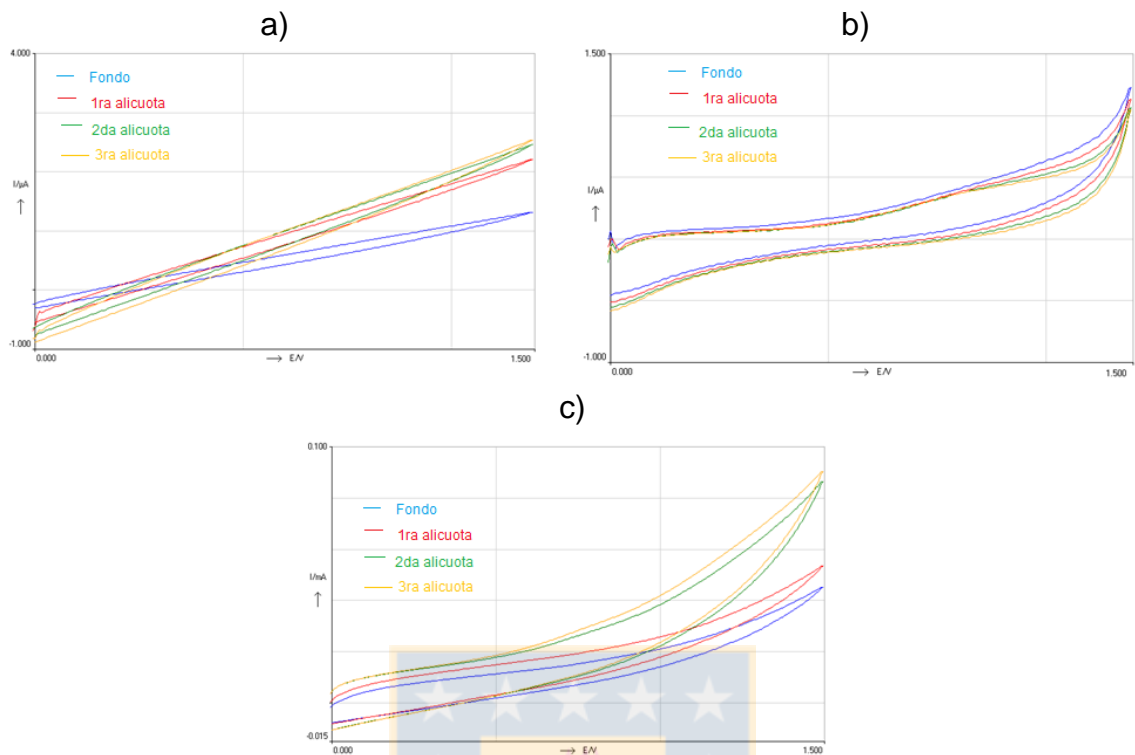


Figura 7.9. Voltamperogramas cíclicos de electrodos hechos con carbón manto ratón con a) TT1, b) TT2 y c) TT3. Adición solución de 1×10^{-3} mol/L de H_2O_2 (alícuotas de 100 μ L ,200 μ L y 300 μ L), tampón de fosfato 0,1 M pH 7,4, rango de 0-1,5 V y velocidad de barrido de 50 mV/s.

En la figura 7.9 a) se observa el fondo del barrido sin señales de oxidación. A medida que se añaden alícuotas sucesivas de H_2O_2 ocurre un aumento de la corriente, pero sin evidenciar aparición de picos de oxidación. El aumento de las señales pueden ser atribuidas a un aumento de la conductividad debido a la presencia de una mayor cantidad del electrolito soporte y a una cinética de oxidación muy lenta. En la figura 7.9 b) existe una menor separación del fondo con los voltamperogramas, pero no hay picos de oxidación ni un aumento de corriente con respecto al fondo, lo que correspondería sólo al material empleado y no a H_2O_2 . En relación a la figura 7.9 c) se muestra un cambio de corriente con respecto al fondo, pero con una señal ascendente y sin señales de oxidación al igual que en el caso anterior. La corriente se mantiene constante para la segunda y tercera adición de analito, no existiendo cambios dentro de las señales. Además la baja superficie específica de los carbones del manto Ratón incluso con tratamiento térmico (83 mg l/g) no permite una buena adsorción del analito en el electrodo. El carbón proveniente de este manto no es adecuado para construir electrodos con una respuesta similar a la del carbón activado comercial.

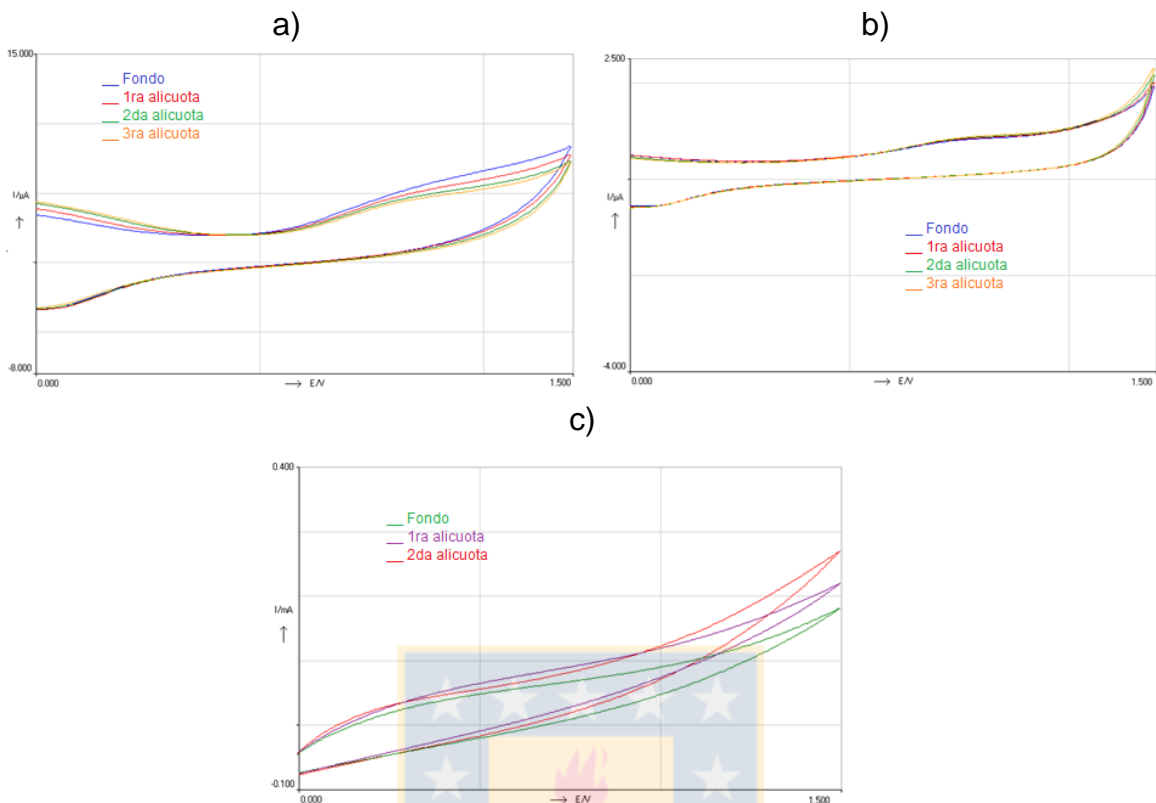


Figura 7.10. Voltamperogramas cíclicos de electrodos hechos con carbón manto chico con a) TT1, b) TT2 y c) TT3. Adición solución de 1×10^{-3} mol/L de H_2O_2 (alícuotas de 100 μ L ,200 μ L y 300 μ L), tampón de fosfato 0,1 M pH 7,4, rango de 0-1,5 V y velocidad de barrido de 50 mV/s.

En la figura 7.10 a) existe un leve cambio de corriente siendo mínima la diferencia entre el fondo y el barrido con el resto de las señales, lo que no muestra señales de oxidación. En la figura 7.10 b) se observa una señal completamente plana, sin cambios de corriente entre la señal de fondo y la de su barrido en todo el intervalo de trabajo. La figura 7.10 c) se observa diferencias entre las señales de barrido y el fondo, pero sin embargo no hay evidencia de picos de oxidación. Además puede observarse una señal sólo hasta una segunda alícuota, ya que en el tercer barrido la corriente disminuye hasta ser como el fondo nuevamente. A pesar que el carbonizado del manto chico presenta los mayores valores de Índice de Yodo (255 mgI₂/g), los cuales podrían haber facilitado la adsorción del analito no se obtuvieron los resultados que se esperarían al tener mayor superficie, quizás debido a un deficiente pulido del electrodo.

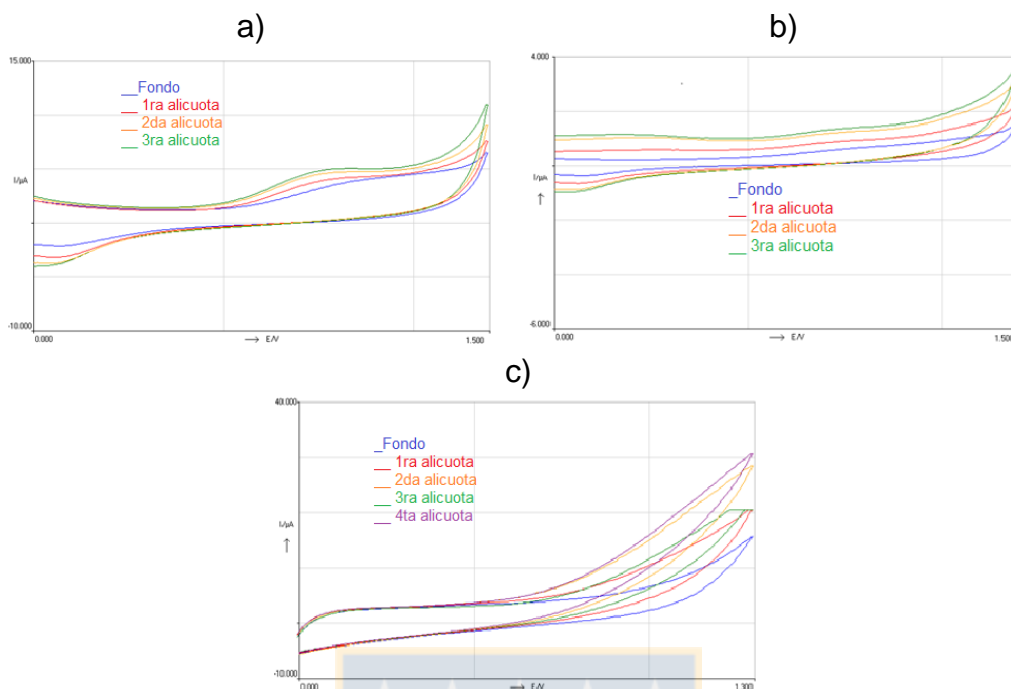


Figura 7.11. Voltamperogramas cíclicos de electrodos hechos con carbón manto huitrero con a) TT1, b) TT2 y c) TT3. Adición solución de 1×10^{-3} mol/L de H_2O_2 (alícuotas de 100 μ L ,200 μ L y 300 μ L), tampón de fosfato 0,1 M pH 7,4, rango de 0-1,5 V y velocidad de barrido de 50 mV/s.

En la figura 7.11 a) se observan cambios de corriente aproximadamente desde 0,7 V, con la formación de un pico de oxidación alrededor de 0,9 V, el que no se observa en la señal del fondo. Las señales aumentan en forma creciente y proporcional a medida que se agregan alícuotas. En la figura 7.11 b) existe una diferencia de las señales en todo el intervalo de potenciales y de forma mínima en los picos de oxidación. Al igual que la señal de la figura a) se observa que a medida que se agregan alícuotas de peróxido de hidrógeno la corriente aumenta, pero la señal es más bien plana. En cuanto a la figura c) hay una diferencia a partir de 0,75 V, también se va incrementando la corriente en forma gradual y proporcional a medida que se van agregando las alícuotas, generando leves picos de oxidación, a pesar de no observarse picos de oxidación tan definidos. El carbonizado del manto Huitrero presenta el mejor comportamiento electroquímico entre todas las muestras con y sin modificación, ya que sus señales en relación a la señal de fondo se van incrementando de forma gradual, este mejor comportamiento podría ser consecuencia de una superficie específica aceptable (177 mgI₂/g de carbonizado), que le confiere una mayor adsorción del analito. Se concluyó que este manto es una de las mejores opciones para fabricar un electrodo y estudiar el comportamiento electroquímico de H_2O_2 , ya que sus señales en las tres figuras presentan comportamientos parecidos a la señal del carbón activado comercial. El mejor pulido

del electrodo podría mejorar las señales y aparición de picos de oxidación más definidos.

Para aumentar su señal electroquímica se modificó el manto huitrero y carbón activado comercial mediante procesos de oxidación mediante agitación con solución de persulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_8$ 0,2 mol/L (macroporos) y H_2O_2 0,2 mol/L (mesoporos y microporos) por 24 horas a temperatura ambiente. Mediante titulación Boehm se determinaron los grupos carboxílicos, que le dan el carácter ácido a los carbones.

Además, se realizó la determinación de hierro inicial en las muestras estudiadas. Para ello se determinó la cantidad de éste en solución usando espectrofotometría de absorción molecular, mediante el complejo Fe (II)-ortofenantrolina obteniéndose los resultados presentados en la tabla 4.

Tabla 7.4: Resultado para determinación de hierro inicial en carbones estudiados

| Carbón | Fe mg/Kg carbón |
|-----------------|------------------------|
| Carbón activado | 0,171 |
| Manto Huitrero | 58,1 |

Los carbones modificados por procesos de oxidación fueron impregnados con Fe^{+3} 0,2 mol/L. Luego se realizó un estudio electroquímico usando voltametría cíclica. En proporción 2:1 (carbón: aceite mineral) se procedió a preparar el electrodo de la misma manera que los casos anteriores utilizando solución soporte tampón fosfato pH 7,4.

Posteriormente se estudió el comportamiento electroanalítico del electrodo preparado a partir del manto huitrero oxidado e impregnado utilizando como solución electrolito soporte tampones pH 1, 3 y 9 obtenido a partir de soluciones de tampón Britton-Robinson

Las siguientes figuras muestran el comportamiento de los electrodos preparados.

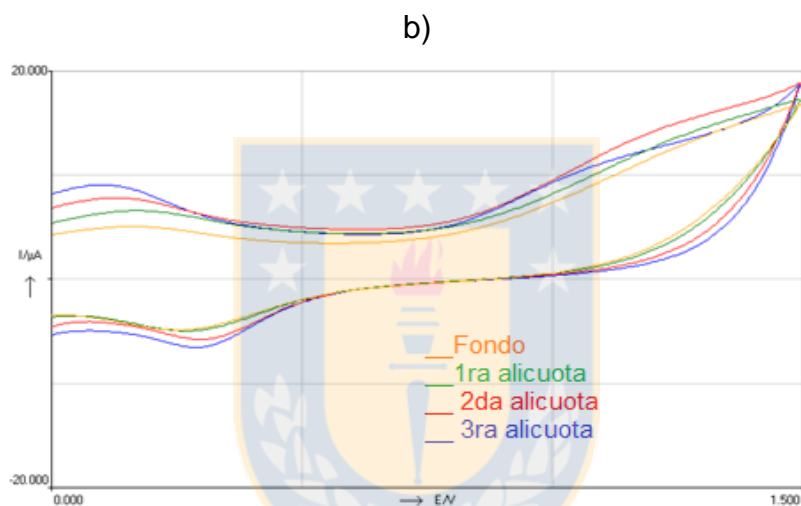
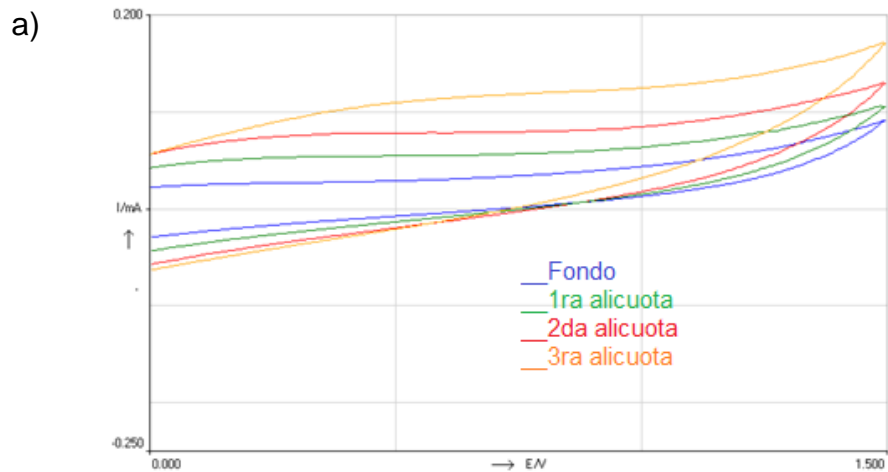
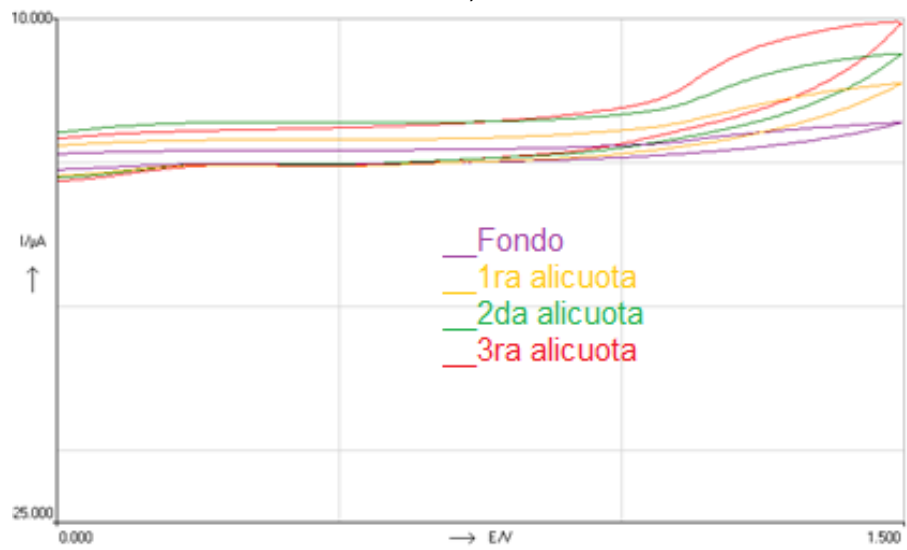


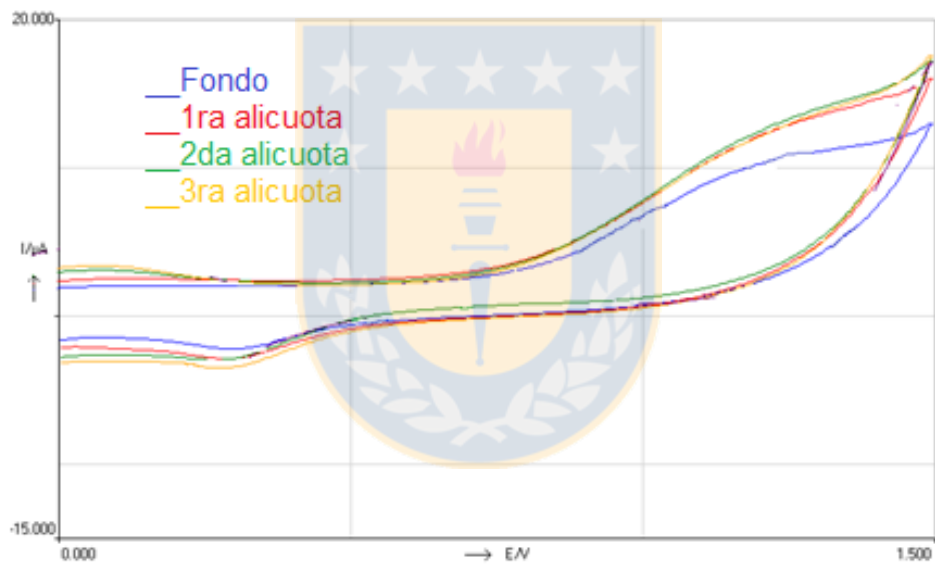
Figura 7.12. Voltamperogramas de los carbones oxidados e impregnados con solución de Fe 0,2 mol/L a) Carbón activado b) Manto Huitrero

Para la figura 7.12 a) se observa la diferencia entre las señales de barrido en lo largo del intervalo de potenciales, también se puede señalar que no se ven picos de oxidación, a pesar de las modificaciones no se observa una mejora en las señales. Para la figura 7.12 b) se pueden apreciar cambios cerca de 0,1 V, pero aun así tampoco hay una mejora en las señales con respecto a la oxidación del H_2O_2 y no se pueden observar claramente en las señales anódicas. Se puede concluir que el carbón en ambos casos al ser tratado baja su calidad de adsorción del analito, presentando un mal comportamiento electroquímico.

a)



b)



c)

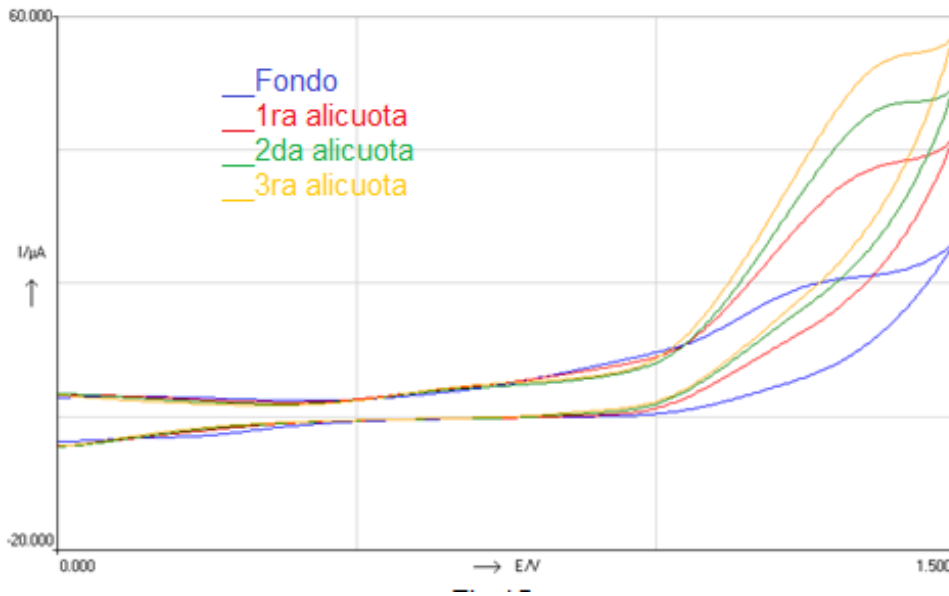


Figura 7.13. Voltamperogramas realizados con distintas soluciones soportes para un electrodo fabricado con carbón manto Huitrero oxidado e impregnado con Fe a) pH 1,20 b) pH 3,07 c) pH 9,05.

Al cambiar las condiciones experimentales para la celda electrolítica el comportamiento del H_2O_2 cambia notoriamente. Para la figura 7.13 a) se puede observar diferencia entre las señales de su barrido con respecto al fondo desde los 1,0 V aproximadamente, también se puede señalar que se observan picos de oxidación, pero no tan nítidos como la figura 7.13 c). En el caso de la figura b) se observa que a pH 3 el electrodo oxida H_2O_2 , ya que se ven los picos a partir de 0,75 V, pero no hay cambio de corriente entre las señales de barrido de las alícuotas agregadas de H_2O_2 , con respecto a la señal de fondo. A pH 9 (figura 7.13 c)), se puede ver claramente cambios de corriente entre las señales de barridos, además de tener una buena señal analítica, se observan picos de oxidación pronunciados como ocurre para el carbón activado. El electrodo fabricado a partir del carbonizado (oxidado e impregnado con Fe) del carbón proveniente del manto Huitrero, obtuvo mejores resultados que con los tampones antes estudiados.

En las siguientes tablas se presentan los resultados de los voltamperogramas presentando señal para la oxidación de H_2O_2 . Se seleccionaron los voltamperogramas del carbón activado comercial (figura 7.6) y el de la figura 7.13 c).

Tabla 7.5: Datos de potencial, corriente y μL agregados de solución H_2O_2 1×10^{-1} M para carbón Activado a pH 7,4 (Figura 6).

| H_2O_2 μL | E/ V | I / μA |
|--------------------------------------|------|-------------------|
| Fondo/Blanco | 1,49 | 3,923 |
| 100 | 1,49 | 4,513 |
| 200 | 1,49 | 5,188 |
| 300 | 1,49 | 5,794 |
| 400 | 1,49 | 7,209 |
| 500 | 1,49 | 7,898 |

Tabla 7.6: Datos de potencial, corriente y μL agregados de solución H_2O_2 1×10^{-1} M para carbonizado del manto Huitrero modificado a pH 9,05. (Figura 7.12 c))

| H_2O_2 μL | E/ V | I / μA |
|--------------------------------------|-------|-------------------|
| Fondo/Blanco | 1,495 | 2,399 |
| 100 | 1,495 | 3,661 |
| 200 | 1,495 | 4,665 |
| 300 | 1,495 | 5,264 |

En ambos casos se observa que la aparición de la oxidación del H_2O_2 es a partir de 1,0 V aproximadamente. El carbón activado al presentar una alta superficie específica debido al tratamiento térmico extra de activación no necesita ser modificado para ser utilizado como electrodo de trabajo en el estudio de la oxidación del H_2O_2 , los resultados obtenidos podrían mejorarse asegurando un buen pulido del electrodo. Para el carbonizado del carbón del manto Huitrero ocurre lo contrario, ya que modificado y cambiando la solución soporte, se obtienen mejores resultados y muy similares a los del carbón activado comercial que era nuestro electrodo de referencia.

7.6 Conclusiones

- Se encontró El carbón seleccionado para este estudio es de baja calidad en cuando a contenido de carbono fijo, por lo que no es muy comercializado en el mercado nacional, por lo tanto encontrar un valor agregado a este carbón en aplicaciones diferentes a la energética toma gran importancia.
- Se obtuvieron las morfologías para los carbones, a través de las micrografías de barrido electrónico. y poseen estructuras morfológicas diferentes, Cada muestra posee proporciones distintas de carbón en forma elemental
- Del estudio de voltamperometría cíclica, se concluye que el carbón proveniente del manto Huitrero es el más adecuado para la fabricación de

electrodos de pasta de carbono. Según los resultados obtenidos, se pudo verificar la aparición de la oxidación del H_2O_2 y se comparó su señal con la del carbón activado comercial, que fue la señal de referencia ocupada para la selección.

- Se determina la existencia de grupos funcionales carboxílicos. para las muestras. El manto Huitrero tuvo un resultado de un promedio de 2,15 mmol/g y en el carbón activado de 2,09 mmol/g de concentración de sitios activos.
- Se concluye que en los carbones (manto Huitrero y comercial) hubo oxidación con $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_8$ para los macroporos y con H_2O_2 para los mesoporos y microporos, Es posible concluir esto ya que en ambos hubo un incremento de la concentración de sitios activos, debido a la oxidación en la superficie de éstos.
- El carbón mineral del manto Huitrero carbonizado y desmineralizado presenta un buen comportamiento electroquímico. La oxidación de H_2O_2 realizada sobre los electrodos de pasta de carbono presenta una señal anódica alrededor de 0,75 V.

7.7 Referencias Bibliográficas

1. Strelko V. V., Stavitskaya S. S., Tsyba N. N., Lysenko A. A., Zhuravskii S. V., Goba V. E. Directed Modification of Carbons of Varied Origin and Chemical Nature of the Surface in Order to Control Their Catalytic Activity. *Russian Journal of Applied Chemistry* 80(3), **2007**, 389-396.
2. Natale F.; Erto A.; Lancia A.; Musmarra D. (2009) A descriptive model for metallic ions adsorption from aqueous solutions onto activated carbons. *Journal of Hazardous Materials* 169: 360–369.
3. Flores-Álvarez J. M., González I., García-de la Rosa L.A., Mancilla-Peña F., Reyes-Gómez J. Carbon Paste Electrodes modified with Biosolids, Soils and Biocomposites utilized to Study the Interaction between Organic Matter and Copper. *Journal of Environmental Management* 92, **2011**, 448-456.
4. Ji S., Jong Gu K., Tae-Sung B., Hye-Ryeon Y., Young-Seak L. Surface Modification of Electrospun Spherical Activated Carbon for a High-Performance Biosensor Electrode. *Sensors and Actuators B*, 158, **2011**, 151–158.
5. Ahumada E. Obtención de un Carbón Activo Impregnado de Hierro (II) para ser usado en Tratamientos de agua que contienen Compuestos Fenólicos. *Revista Semestral Pharos Artes, Ciencia y Tecnología. Universidad de las Américas*, **2004**, 21-36

CAPITULO 8

CONCLUSIONES GENERALES

Se logra dar un valor agregado al carbón de la zona de Lebu caracterizándolo y modificándolo térmicamente.

La caracterización química de carbón de la provincia de Arauco muestra que el contenido de carbono y oxígeno son más altos en los mantos inferiores, principalmente Manto Chico y Manto Alto y estos contenidos en los mantos superiores disminuyen considerablemente, debido a las altas presiones a las que han sido sometidas. También, el contenido de carbono y oxígeno mayor parecen disminuir el contenido de azufre, como se muestra en el caso Manto Chico.

Los grupos funcionales que están presentes para cada tipo de carbón, están en diferentes proporciones de los grupos $-CH_2$, $-CH_3$, $-C = OO-CO$, $C = C-OH$ (aromático) y $C = O$, $C = C$, aromáticos $-OH$.

La vitrinita es el maceral más abundante, con pequeñas variaciones entre los diferentes mantos y también hay pequeñas cantidades de inertinita y liptinita.

El carbón muestra una naturaleza amorfa y una superficie irregular, con nula presencia de una red porosa, esto producto del proceso de carbonización evidenciándose bajos valores de índice de yodo.

Los resultados obtenidos dan a conocer un alto porcentaje de adsorción en el carbón activado sintetizado a partir del carbón mineral a tiempos mayores a 30 minutos a un pH 9,0 y una masa de 0,200 g del material adsorbente.

Se demuestra el buen comportamiento del carbón mineral modificado como adsorbente en la adsorción de TMA como compuesto modelo. El Rango lineal cobtenido fue 0,069 – 10 mg/L de TMA. La exactitud de la metodología expresada como porcentaje de recuperación presento un valor de 98,6%.

La TMA es una tiene un pKa 9,8 y al pH de trabajo se encuentra en la forma catiónica en condiciones ambientales (pH 5-9). Por lo tanto, la volatilización de la TMA no será un proceso de importancia en el estudio de adsorción de TMA, ya que los cationes no se volatilizan.

A pH 2 la adsorción de trimetilamina es baja, pues a pH bajos la TMA estaría poco protonada, ya que esta amina es principalmente básica, esto puede observarse al trabajar a pH mayores donde la remoción de TMA es 100% en la muestra de CAMCH.

A valores de pH mayores al valor del pH de carga cero de la superficie del carbón activado (pH_{PZC}), la capacidad de adsorción del carbón activado disminuye debido a la aparición de interacciones electrostáticas repulsivas entre los grupos superficiales oxigenados ionizados

El carbón mineral del manto Huitrero carbonizado y desmineralizado presenta un buen comportamiento electroquímico. La oxidación de H_2O_2 realizada sobre los electrodos de pasta de carbono presenta una señal anódica alrededor de 0,75 V.

La modificación de carbones activados obtenidos a partir de carbón mineral de las minas de Lebu permiten la adsorción de trimetilamina (compuesto modelo) en fase acuosa mediante cromatografía líquida de alta resolución siendo más eficientes aquéllos carbones que presentan grupos funcionales oxigenados, tal como se propone en la figura 8.1

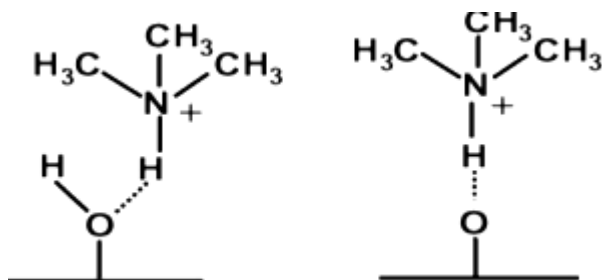


Figura 8.1: Propuesta de adsorción de la Trimetilamina en el carbón activado, mediado principalmente por grupos oxigenados presentes en la estructura del carbón.

La modificación de carbones activados obtenidos a partir de carbón mineral (minas de Lebu), permitieron desarrollar electrodos de pasta de carbono para la determinación de compuestos con capacidad analítica (estudio de oxidación de peróxido de hidrógeno).

La figura 8.2 esquematiza la reacción del H_2O_2 sobre la superficie del carbón activado con grupos básicos o reductores, lo que provoca una reacción mediada por los radicales libres (en cadena)

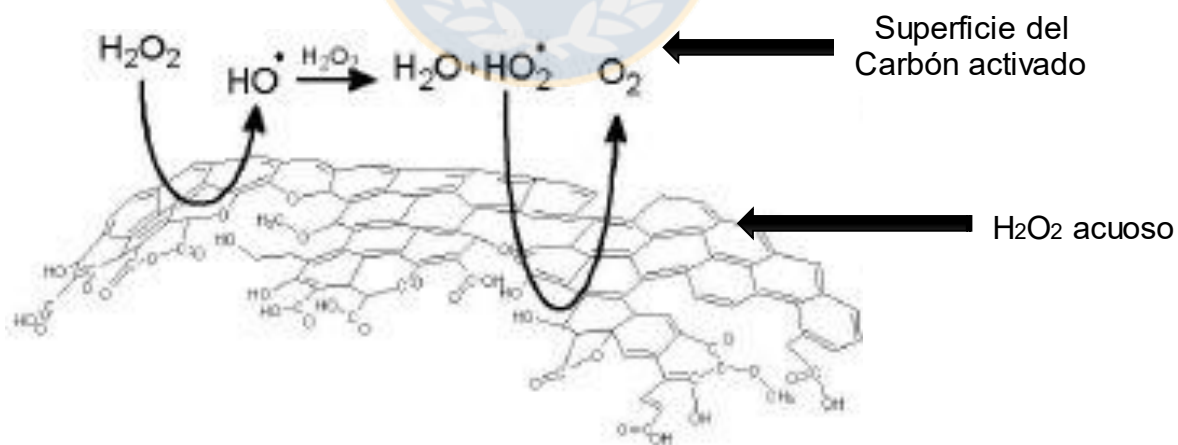


Figura 8.2: Reacción del H_2O_2 sobre la superficie del carbón activado con grupos básicos o reductores