

Correlación entre la acidez y la basicidad total de carbones activados y la entalpía de inmersión en disoluciones de ácidos y bases

Juan Carlos Moreno y Liliana Giraldo.*

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes. *Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia.

Recibido: 30 de septiembre de 2004. Aceptado: 9 de diciembre de 2005.

Palabras clave: acidez, basicidad, carbones activados, entalpía de inmersión, disoluciones de ácidos y bases.
Key words: acidity, basicity, activated carbons, immersion enthalpy, acid and basic solutions.

RESUMEN. Se determinan los calores de inmersión de cinco muestras de carbón activado obtenidas a partir de diferentes precursores y se determinan los contenidos de acidez y la basicidad total por el método de Boehm. Los calores de inmersión en NaOH y HCl son de carácter exotérmico y su relación en función de las cantidades de ácido y base presentan un comportamiento lineal, lo cual permite la evaluación de la interacción del carbón activado con las disoluciones ácidas y básicas.

ABSTRACT. The immersion heats from five samples of activated carbon, obtained from different precursors are determined, as well as the acidity and total basicity by means of Boehm method. The immersion heats in NaOH and HCL have an exothermic nature and their relation in function of acid and base quantities present a linear behavior, which allows an evaluation of the interaction of activated carbon with acid and basic solutions.

INTRODUCCION

La fijación de una molécula en la superficie de un carbón activado, depende de dos fenómenos de origen diferente, que son función de las propiedades físicas y químicas del carbón. Se habla de adsorción física cuando la fijación de la molécula se realiza por fuerzas de naturaleza física del tipo Van der Waals, las cuales son reversibles; el número de moléculas adsorbidas depende de la textura y de las propiedades energéticas de la superficie tales como la composición y la polaridad.

El segundo tipo de fijación ya no depende de la textura del material, sino de las propiedades químicas del carbón y más específicamente, de las funciones químicas de su superficie. Numerosas investigaciones han mostrado que las funciones químicas de superficie en estos materia-

les, son principalmente funciones oxigenadas.^{1,2}

Para realizar estudios sobre las estructuras químicas de superficie en sólidos porosos, se han utilizado diferentes métodos; adsorción con indicadores;³ titulaciones con bases en disolventes no acuosos,^{4,5} termométricas y potenciométricas; polarografía, espectroscopias infrarroja y de rayos X.⁶

Como resultado de estas investigaciones sobre carbones activados, se ha postulado la existencia de grupos funcionales tales como carboxilos, fenoles, lactonas, aldehídos, cetonas, quinonas, hidroquinonas y anhídridos.⁷ Algunos autores⁸ proponen que la acidez en un carbón activado es el resultado de la formación de una capa de CO₂ adsorbida sobre la superficie de este, en un complejo denominado por ellos "complejo CO₂", cuya fuerza depende de la con-

centración por unidad de superficie. La titulación con álcalis es uno de los métodos más simples usados para determinar la naturaleza de los grupos ácidos de superficie en carbón activado.

Después de varios años de investigación, durante los cuales se establecieron las condiciones estándar para lograr resultados reproducibles, se llegó a la conclusión de que la capacidad de neutralización de un carbón activado, puede ser obtenida con un álcali suficientemente fuerte (0,1 a 0,2 N), durante un período de contacto de 24 a 72 h.⁹ Este tiempo de contacto se puede reducir a solo algunas horas, si el carbón y el álcali, en suspensión, se calientan bajo flujo.

Con respecto a los grupos funcionales que suministran el carácter básico a la superficie del carbón activado, desde hace ya largo tiempo se conoce la adsorción de ácidos fuertes por estos carbones, en los que la estructura química responsable de esta adsorción no está completamente explicada.

Existen varias teorías que suministran explicaciones parciales a cerca del fenómeno; Garten y Weiss¹⁰ han establecido un modelo en el que se propone: a) La adsorción de un ácido es un hecho que se presenta únicamente en presencia de oxígeno y b) La adsorción de un ácido produce simultáneamente agua oxigenada que se descompone rápidamente por reacción catalítica sobre el carbón.

Boehm¹¹ ha lanzado la hipótesis de la existencia de una estructura tipo pirona. Ellos proponen un heterociclo de tipo hexagonal que posee un átomo de oxígeno, como el gamma-pirano, además de un grupo carbonilo.

Este trabajo se propuso determinar los calores de inmersión de cinco muestras de carbón activado en hidróxido de sodio y ácido clorhídrico acuosos diluidos y relacionar estos calores con el contenido de grupos funcionales ácidos y básicos totales, determinados según el método de Boehm.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Se determina el calor de inmersión para cinco muestras diferentes de carbón activado, obtenidos a partir de distintos precursores como son: cáscara de coco, turba, madera y dos de cuesco de palma africana con diferente porcentaje de activación de 10 y 20 %. A dichas muestras, se les determina también la acidez y basicidad total, expresadas en miliequivalentes de ácido y base por gramo de carbón activado.

Determinación del calor de inmersión

Para determinar los calores de inmersión se usa un microcalorímetro de conducción de calor con una celda calorimétrica en acero inoxidable.¹² Se colocan en la celda 30 mL de la disolución de NaOH 0,1 M o de la de HCl 0,1 M, que se han mantenido en un termostato a 298 K; se pesa una muestra de carbón activado del orden de 0,500 g y se coloca dentro de la celda calorimétrica en una ampollita de vidrio, se ensambla el microcalorímetro. Cuando el equipo alcanza 298 K, se inicia el registro de potencial de salida por un período de aproximadamente 15 min haciendo mediciones de potencial cada 20 s, se procede a realizar el rompimiento de la ampollita de vidrio, se registra el efecto térmico generado y se continúa con las mediciones de potencial por aproximadamente 15 min más. Finalmente, se calibra eléctricamente.

Determinación de acidez y basicidad total

La caracterización de los grupos funcionales de superficie se lleva a cabo mediante titulaciones ácido-base por el método de Boehm,⁹ se determina la acidez y la basicidad total.

Para el análisis se preparan disoluciones 0.1 M de ácido clorhídrico y de hidróxido de sodio en agua destilada que se lleva a ebullición para eliminar el CO₂ disuelto. Se colocan en un erlenmeyer 25 mL y 0,5 g de carbón activado, se deja en agitación por 20 h a (25,0 ± 0,3) °C. Finalmente, se filtra la disolución y se valora una alícuota de 10 mL.

Determinación del calor de inmersión de un carbón estándar

Previamente a las determinaciones, el microcalorímetro fue probado en condiciones experimentales con una calibración adicional: la determinación de la entalpía de inmersión de un carbón estándar en piridina, para lo cual, se utilizó el carbón Illinois No. 6 de Argonne National Laboratories.¹³

RESULTADOS Y DISCUSION

La tabla 1 muestra las determinaciones de la entalpía de inmersión del carbón Illinois en piridina; el valor promedio obtenido fue (-127,3 ± 0,8) J/g (-30,42 ± 0,19) cal/g, el cual presenta una buena concordancia con (-127,6 ± 3,3) J/g (-30,49 ± 0,80 cal/g) reportado;¹³ su error relativo es de 0,2 %. Este resultado muestra la funcionalidad del microcalorímetro en este tipo de determinaciones.

La Tabla 2 presenta los resultados correspondientes a la determinación de acidez de los carbones activados. En ella se incluyen además, los resultados obtenidos por Polanía A.¹⁴ para la cantidad de grupos funcionales y los obtenidos en este trabajo para

los carbones activados preparados a partir de cuesco de palma africana a 10 y 20 % de activación que confieren el carácter ácido a la superficie del carbón.

De manera similar (Tabla 3) se resumen los resultados calorimétricos obtenidos para la inmersión de los carbones en HCl junto con los datos de basicidad hallados por Polanía¹⁴ en el trabajo mencionado anteriormente y los obtenidos en este trabajo para los carbones activados preparados a partir de cuesco de palma africana a 10 y 20 % de activación.

La figura 1 muestra una determinación típica de la entalpía de inmersión en NaOH. El primer pico corresponde a la inmersión del carbón en la disolución de hidróxido de sodio y el segundo, a la calibración eléctrica.

Las figuras 2 y 3 ilustran la relación existente entre las entalpías de inmersión en NaOH y HCl con respecto al contenido de grupos funcionales ácidos o básicos respectivamente. En la primera, se observa que la relación entre la acidez del carbón activado y la entalpía de inmersión en NaOH sigue un comportamiento lineal, con una entalpía cada vez más exotérmica a medida que aumenta el contenido de acidez, cuya cantidad se asocia a la presencia de grupos fenólicos, carboxílicos y lactonas. Por otra parte, la figura 3 muestra que el contenido de grupos básicos es menor para los tres primeros carbones activados y mayor para los obtenidos a partir de palma africana y nuevamente, la relación

Tabla 1. Calores de inmersión del carbón Illinois en piridina.

Experiencia	Peso carbón (g)	K [W · V ⁻¹]	Q _{inm.} (cal)	ΔH _{inm.} (cal/g)
1	0,037 0	24,83	-1,122	-30,32
2	0,021 1	32,15	-0,643	-30,47
3	0,026 3	27,14	-0,810	-30,46

Tabla 2. Determinación del calor de inmersión de carbón activado en disolución de hidróxido de sodio 0,1 M.

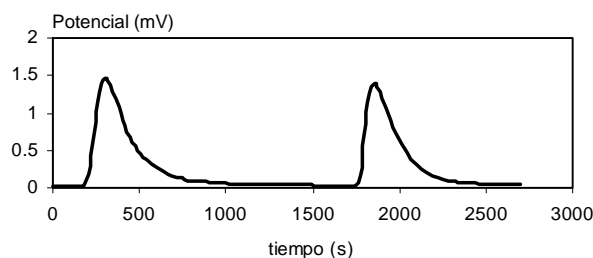
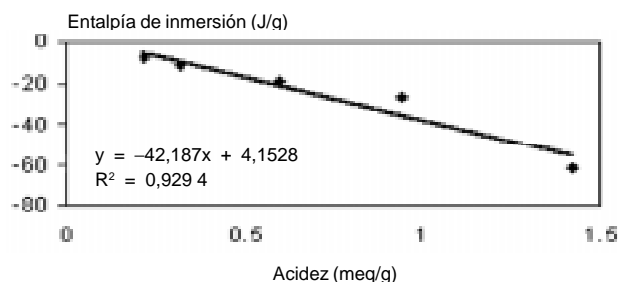
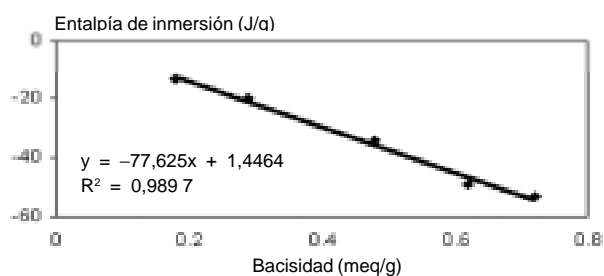
Carbón	Entalpía de inmersión ¹ (J/g)	Acidez (mequiv/g)
Coco	-19,0	0,60 ^a
Turba	-26,6	0,94 ^a
Madera	-61,5	1,42 ^a
Palma africana 10	-8,20	0,22
Palma africana 20	-11,3	0,32

¹ Cada valor de entalpía de inmersión corresponde al promedio de cinco determinaciones. ^a Tomados de la referencia [14].

Tabla 3. Determinación del calor de inmersión de carbón activado en disolución de ácido clorhídrico 0,1 M.

Carbón	Entalpía de inmersión ¹ (J/g)	Basicidad (mequiv/g)
Coco	-34,6	0,48 ^a
Turba	-19,7	0,29 ^a
Madera	-13,8	0,18 ^a
Palma africana 10	-53,4	0,72
Palma africana 20	-49,2	0,62

¹ Cada valor de entalpía de inmersión corresponde al promedio de cinco determinaciones. ^a Tomados de la referencia [14].


Fig. 1. Determinación típica de la entalpía de inmersión en NaOH.

Fig. 2. Relación existente entre las entalpías de inmersión en NaOH con respecto al contenido de grupos funcionales ácidos

Fig. 3. Relación existente entre las entalpías de inmersión en HCl con respecto al contenido de grupos funcionales básicos

entre la basicidad total y la entalpía de inmersión en HCl presenta un comportamiento lineal.

De acuerdo con las correlaciones encontradas, las medidas microcalorimétricas de las entalpías de inmersión en NaOH y HCl, pueden ser utilizadas como un método rápido para hacer estimados del contenido total de grupos funcionales ácidos y básicos en este tipo de sólidos.

CONCLUSIONES

Se relacionan las entalpías de inmersión en disoluciones acuosas diluidas de HCl y NaOH de carbones activados con el contenido de grupos funcionales que confieren el carácter básico y ácido respectivamente. Se obtienen dos ecuaciones empíricas que permiten una evaluación rápida y precisa de la acidez y basicidad total a partir de los datos calorimétricos.

BIBLIOGRAFIA

- Bartell F.E., and Sugitt R.M. **J. Phys. Chem.**, **58**, 36 1954.
- Donnet J.B. and Voet A. Carbon black. Physics, Chemistry and elastomer reinforcement. Marcel Dekker (Eds.), N.Y., 1976.
- Hassler J.W. Activated Carbon, Chemical publishing Comp. Inc., New York, 1963.
- Cookson J.T. Carbon Adsorption Handbook, Cheremissinoff P.N., F. Ellerbusch, Ed. Ann. Arbor. Sci. Michigan, 1980.
- Bertolucini R.C. **Anal. Chem.**, **35**, 599, 1963.
- Forni L. **Catalysis Reviews**, **8**, 65, 1973.
- Mattson J.S., Lee L., Mark H.B. and Weber W.J.Jr., **J. Colloid Interface Sci.**, **33**, 284, 1970.
- Puri B.R. and Bansal R.C., **Carbon**, **1**, 451, 1964.
- Stoeckli H.F., Bansal R.C. and Donnet J.B. Active Carbon. Marcel Dekker (Editors), New York, Basal, 1988.
- Garten V.A. and Weiss D.E. **Austr. J. Chem.**, **10**, 309, 1957.
- Boehm H.P. and Voll M. **Carbon**, **8**, 227, 1970.
- Giraldo L., Moreno J.C. and Huertas J.I. **Instrumentation Science & Technology**, **30**, 177-186, 2002.
- Vorres K.S. Argonne Premium Coals Samples, 46, 1993.
- Polanía A. These Docteur D'Université en Chimie Physique, L'Université De Haute-Alsace, France, 1986.