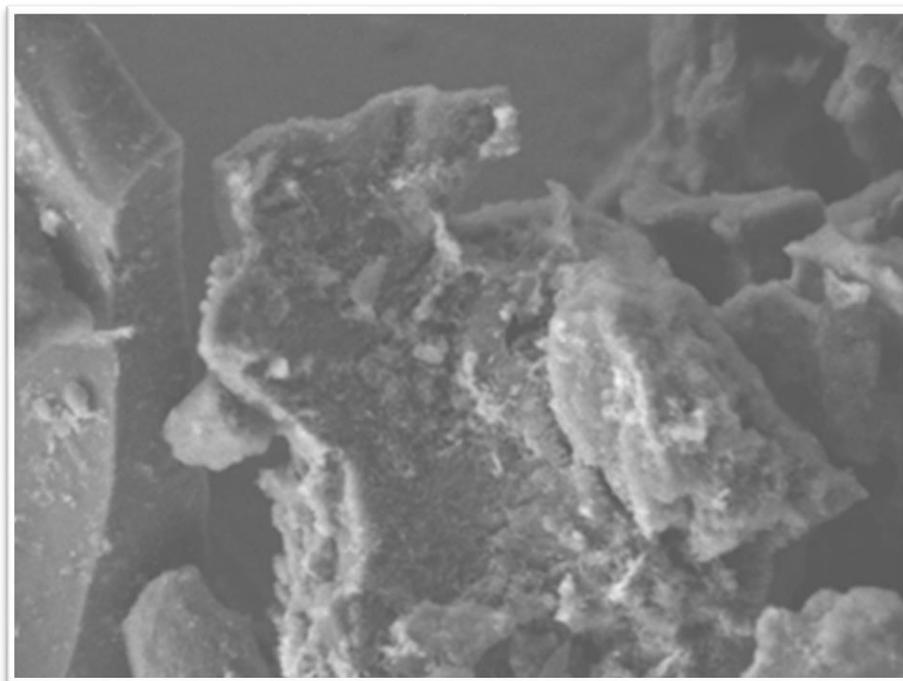


Carbón activado decorado con nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 .

Activated carbon decorated with Fe_3O_4 magnetic nanoparticles.



M.C. María Victoria Guadalupe Trejo Merla, Estudiante de Posgrado en Ciencia y Tecnología de los Materiales, Dra. Elia Martha Múzquiz Ramos*, Dra. Brenda Cruz Ortiz*, Dra. Isabel Araceli Facundo Arzola**, Dr. Jorge Carlos Ríos Hurtado**.

*Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Blvd. V. Carranza y José Cárdenas Valdés, C.P. 25280, Saltillo, Coah. México

**Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Carretera 57 Km 5 Col. Los Bosques, C.P. 25710, Monclova, Coah. México.

Correo electrónico: victoriatrejomerla@uadec.edu.mx; emuzquiz@uadec.edu.mx; b.cruz@uadec.edu.mx; isabelfacundo@uadec.edu.mx; jorgerios@uadec.edu.mx.

Resumen

En el presente trabajo de investigación se reporta el anclaje nanopartículas de magnetita sobre la superficie de carbón activado (CA) previamente modificado con HNO_3 para el aumento de los grupos oxigenados. Las muestras modificadas se caracterizaron por la técnica de química superficial y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), los resultados confirmaron que la modificación del CA fue efectiva. Las muestras modificadas superficialmente se utilizaron como precursores para la síntesis de compuestos de carbón activado-magnetita, a través de una técnica *in situ*. Para confirmar la formación de los compuestos, se caracterizaron por (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Después del análisis de los resultados correspondientes, solo se logró obtener un compuesto de carbón activado decorado con nanopartículas magnéticas.

Palabras clave: Carbón activado, magnetita, modificación superficial, nanopartículas, compósitos.

Abstract

In this research, magnetite nanoparticles were anchored on the surface of activated carbon previously modified with HNO_3 for the increase of oxygenated groups. The modified samples were characterized by the technique of surface chemistry and Fourier Transform infrared spectroscopy; the results confirmed that the modification of activated carbon was effective. The superficially modified samples were used as precursors for the synthesis of activated carbon-magnetite compounds, through *in situ* technique. To confirm the formation of the compounds, they were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, and scanning electron microscopy. After the analysis of the corresponding results, only one activated carbon compound decorated with magnetic decorated was obtained.

Keywords: Activated carbon, magnetite, surface modification, nanoparticles, composites.

Introducción

El carbono es la clave para muchas aplicaciones tecnológicas, que se han vuelto indispensables en nuestra vida diaria, ya que es muy versátil, y puede adaptarse fácilmente en una gran variedad de aplicaciones (Diederich y Rubin, 1992). El carbón activado (CA), incluye una extensa serie de materiales amorfos procesados a base de carbono; sin embargo, no es realmente un material amorfo, porque tiene una estructura microcristalina y se diferencia, con respecto a la del grafito, por el espacio entre capas y la orientación de la pila de láminas aromáticas; siendo menos ordenadas en el CA (Bansal y Goyal, 2005).

El CA ha sido de gran interés para la comunidad científica debido a sus propiedades únicas que los caracteriza, no obstante, su uso se ha visto obstaculizado debido a su alta tendencia a la agregación y la dificultad de formar enlaces con otras partículas. Para poder superar este problema, debe realizarse una modificación de la superficie con grupos químicos adecuados y de esta manera aumentar la reactividad superficial. Las técnicas de modificación por tratamientos físicos y químicos permiten obtener materiales con propiedades superficiales

específicas, por lo que es posible adaptarlos a diferentes necesidades (Wang, y col., 2012; Rivera-Utrilla, y col., 2011; Daud y Houshamnd, 2010). Estas modificaciones se pueden llevar a cabo por adición de oxígeno, nitrógeno, sulfuro y fósforo sobre la superficie del precursor original.

Para aumentar los grupos funcionales oxigenados (i.e. grupos carboxílicos, carbónicos, fenólicos y lactónicos), se utiliza comúnmente la oxidación, por lo tanto, los iones metálicos pueden interactuar principalmente con estas funcionalidades. Con esta nueva característica se puede ampliar las aplicaciones de los derivados de carbono decorándolos con nanopartículas metálicas. Una de las propiedades que hacen a las nanopartículas atractivas en diferentes líneas de investigación, es el superparamagnetismo que presentan, lo que les permite utilizarse en técnicas de calentamiento por acción de un campo magnético externo debido a su fácil desmagnetización al suprimir dicha excitación externa. Sin embargo, se necesita recubrirlas o unirlas a otro material (i.e. CA) para evitar la agregación de las partículas debido a su alta energía superficial atribuida a su tamaño nanométrico.

Por lo anterior en el presente trabajo de investigación se anclaron nanopartículas de magnetita *in situ* sobre la superficie de CA modificado, por medio de una técnica directa y poco utilizada, lo cual disminuye el tiempo de obtención del compósito.

Materiales y Métodos

Materiales: Se experimentó con polvo de CA comercial, los reactivos fueron grado ACS; se utilizó un baño de calentamiento Thermo Scientific modelo S21 con control de temperatura tipo SC150, un Thermo-Circulator marca LabTech como sistema de enfriamiento, y una parrilla de agitación magnética modelo LMS1003 marca Labtech.

Modificación superficial (oxidación): El CA comercial se oxidó de acuerdo con lo establecido por Rangel-Méndez y Streat (Rangel-Mendez y Streat, 2002); el material se introdujo dentro de un reactor (a reflujo), que contenía una solución de HNO_3 8M con relación p/v de 1:4, a una temperatura de 85°C ; se trataron tres muestras diferentes en intervalos distintos de tiempos que fueron de 30 min (CAO30m), 1 h (CAO1h) y 3 h (CAO3h).

Síntesis de compósito *in situ* de carbón activado-magnetita: El CA oxidado se dejó en contacto con una solución de sales de cloruros férrico y ferroso, en una relación estequiométrica de 2:1 (Macías-Martínez y col., 2016) en un vaso de precipitado, a temperatura ambiente y agitación constante, durante 120 horas. El material precursor utilizado fue: CAO30m, CAO1h, CAO3h, así como carbón activado sin oxidar (CA). Después de transcurrido el tiempo, el material se filtró por gravedad utilizando papel filtro Whatman grado 42 y se agregó poco a poco, en una solución de NH_4OH a 80°C , con agitación y temperatura constante por 5 horas. Las nuevas muestras se nombraron como: CA- Fe_3O_4 , CAO30m- Fe_3O_4 , CAO1h- Fe_3O_4 , CAO3h- Fe_3O_4 , respectivamente. Al finalizar la reacción cada muestra se filtró y lavó en 5 ocasiones con agua destilada y por último con etanol, para luego secarla a temperatura ambiente por 3 días.

Caracterización: Para comprobar la existencia de grupos funcionales en la superficie del CA, se caracterizó por medio de FTIR y química superficial (titulaciones Boehm). Para determinar cualitativamente la presencia de los grupos funcionales, se realizó un análisis de FTIR en un equipo Perkin Elmer FTIR Spectrometer Frontier, con la técnica de reflexión total atenuada (ATR Attenuated Total Reflection). Se empleó un equipo de DRX marca Bruker modelo D8 Avance, para detectar la presencia de cristales de magnetita, La morfología de la superficie del compuesto, se observó por medio de un microscopio electrónico de barrido tipo JEOL JSM-7401F.

Resultados y Discusión

Titulaciones Boehm

Los sitios activos se determinaron utilizando la técnica propuesta por Boehm (Boehm, 1994). En la Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos, para todas las muestras.

Tabla 1. Sitios activos presentes en la superficie de las muestras de carbón activado modificado

Muestra	Ác. carboxílicos (meq/g)	Lactónicos (meq/g)	Fenólicos (meq/g)	Ác. totales (meq/g)
CA	0.50	0.97	1.90	3.37
CAO30m	0.83	1.22	2.19	4.24
CAO1h	1.21	1.47	2.48	5.16
CAO2h	1.93	1.98	3.06	6.97
CAO3h	2.66	2.47	3.68	8.81

Los resultados demuestran la presencia de grupos funcionales oxigenados derivados del proceso de oxidación; en dicho proceso los átomos de oxígeno reaccionan con la estructura gráfica de superficie en el CA formando grupos oxigenados, lo cual es consistente con el tiempo de reacción de las muestras; el aumento de los grupos oxigenados es gradual y significativo con respecto al material precursor (CA), además se aprecia la preferencia en la formación de los grupos de ácidos carboxílicos, éstos se forman en mayor cantidad con respecto a los otros grupos funcionales, debido a que la reacción se realiza en un medio ácido.

Espectroscopia infrarroja

En la Figura 1 se presenta el espectro FTIR del carbón activado comercial (CA), en donde se observan señales correspondientes a estructuras fenólicas, que son atribuidas a la capa superficial gráfica, así como a grupos carbonilos y carboxílicos, provenientes del proceso de activación del carbón, como se muestra en la Tabla 2. Una vez que el material se somete al tratamiento de oxidación aparecieron bandas más intensas en la región de los grupos carbonilos y ácidos carboxílicos, en el caso particular del CAO30m se observan dos bandas presentes (una con mayor intensidad que otra) en la región de 1300-1500 cm^{-1} que indica la presencia de grupos lactónicos, pueden verse bandas distintivas de grupos fenólicos y

gradualmente (con el incremento del tiempo de reacción) aparece bandas de sustituyentes aromáticos, también pueden observarse bandas en la región próxima a 660 cm^{-1} características de las vibraciones de torsión en los enlaces C-OH. En la Tabla 2 se presentan las principales bandas que se observan en los espectros.

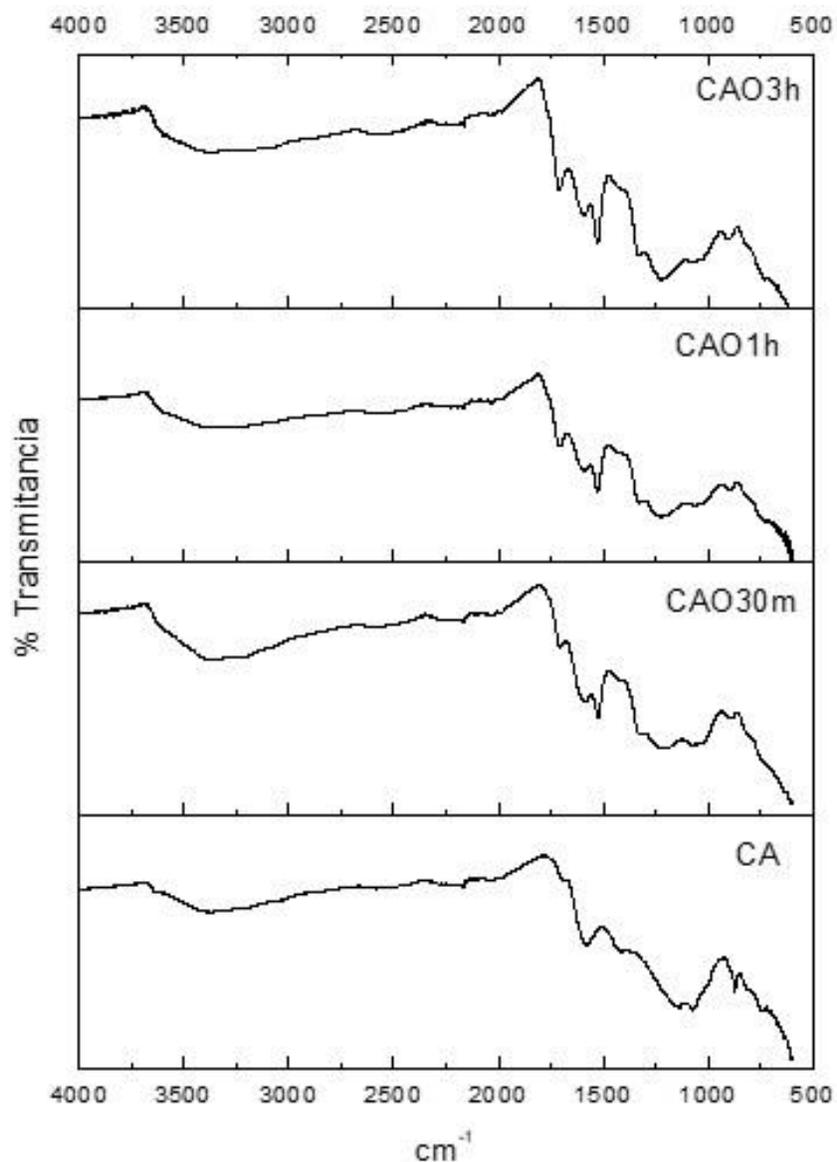


Figura 1. Espectros de infrarrojo del carbón activado comercial (CA) y del carbón activado tratado con un agente oxidante (CAO) a diferentes tiempos de reacción.

Tabla 2. Principales bandas en los espectros de infrarrojo para el carbón activado (CA) y el carbón activado oxidado (CAO) a distintos tiempos de reacción.

Muestra	Banda	Atribución	Muestra	Banda	Atribución
CA	3384	-OH; Fenol (estructura de superficie)	CAO1h	3365	-OH; Fenol (estructura de superficie)
	1578	-OH; Grupo carbonilo		1708	-OH; Grupo carbonilo
	1071	-COOH; Ácido carboxílico		1529	-COOH; Ácido carboxílico
				1231	-OH; Fenol (estructura de superficie)
CAO30m	3371	-OH; Fenol (estructura de superficie)	CAO3h	3383	-OH; Fenol (estructura de superficie)
	2162	- ϕ ; Aromático (estructura de superficie)		1707	-OH; Grupo carbonilo
	1527	-COOH; Ácido carboxílico		1594	-COOH; Ácido carboxílico
	1218	-O=C-O-; Lactónicos		1524	-COOH; Ácido carboxílico
	1083	-O=C-O-; Lactónicos		1227	-OH; Fenol (estructura de superficie)

Material compuesto *in situ* de carbón activado-magnetita

Por otra parte, los compuestos de carbón activado-magnetita, se caracterizaron por FTIR, para detectar bandas que indiquen la presencia del enlace oxígeno-metal. Además, se caracterizó por DRX, para detectar las señales de cristales de magnetita; SEM, para observar la morfología del compuesto y el tamaño de la partícula en la superficie del CA.

Espectroscopia infrarroja

La Figura 2 se presenta un comparativo entre los espectros FTIR, de todos los compuestos sintetizados *in situ*, se observan bandas similares a las presentadas por el material precursor a excepción de la banda cercana a 1700 cm^{-1} del grupo carbonilo y la aparición de bandas en la región de 2100 cm^{-1} correspondientes a grupos aromáticos, lo cual indica que hay un cambio químico después del proceso de síntesis, sin embargo no se encontraron bandas del enlace oxígeno-metal; contrario a lo observado en el compuesto CAO30m-Fe₃O₄, el cual, si presentó bandas entre los $620\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ que puede atribuirse a bajas concentraciones de magnetita impregnada en la superficie de la matriz de CA. En la Tabla 3 se presentan las bandas que se desdoblan después de la síntesis *in situ*.

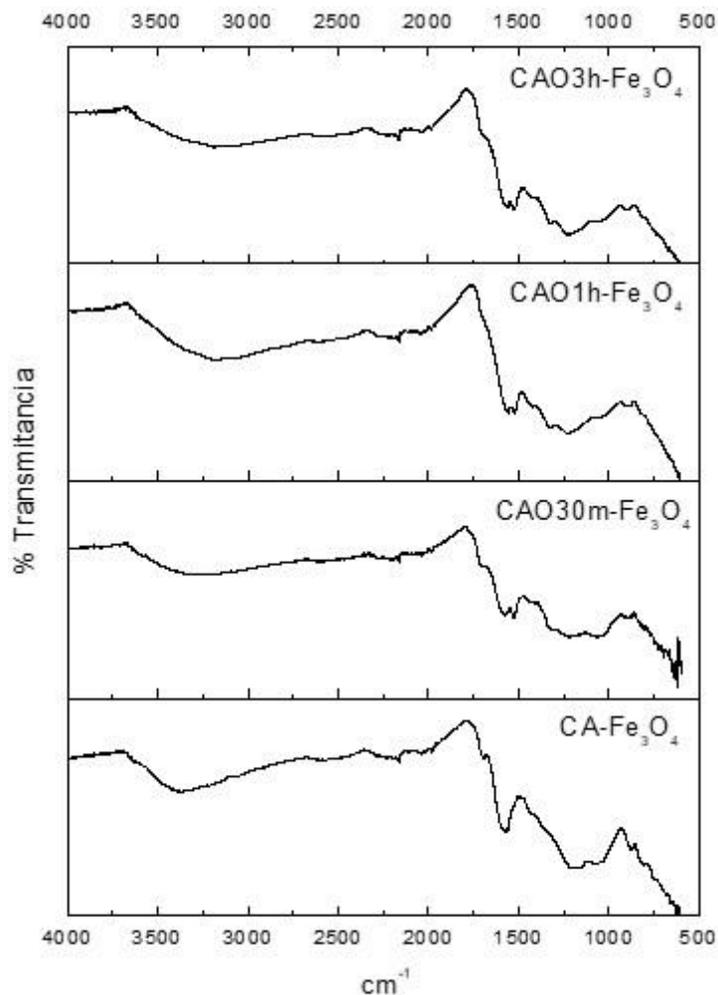


Figura 2. Espectros comparativos entre los materiales de CA, CAO y Fe_3O_4

Tabla 3. Bandas distintivas de los materiales compuestos a partir de precursores oxidados.

Muestra	Banda	Atribución
CAO30m- Fe_3O_4	620-650	-O-M; Enlace metálico
CAO1h- Fe_3O_4	2165	$-\phi$; Aromático (estructura de superficie)
CAO3h- Fe_3O_4	2178	$-\phi$; Aromático (estructura de superficie)

Difracción de rayos X

Para confirmar los resultados de la espectroscopía de infrarrojo del compuesto CAO30m-Fe₃O₄, fue necesario caracterizarlo por medio de DRX

En la Figura 3 se muestra el comparativo entre el compuesto, el material precursor, la magnetita sintética y el patrón estándar para magnetita. En el difractograma del compuesto, se alcanza a apreciar las señales en 29°, 35°, 41° y 53° 2θ, a los correspondientes en 30°, 35°, 43° y 53° 2θ del patrón estándar de la magnetita, probablemente las demás señales no se perciban en su totalidad debido, al ruido de fondo del difractograma; también ha de tomarse en cuenta que es un material compuesto, con una matriz con comportamiento en difracción de un material amorfo (Lompe y col., 2017; Almeida da Silva y col., 2017; Soltani y Zabihi, 2020).

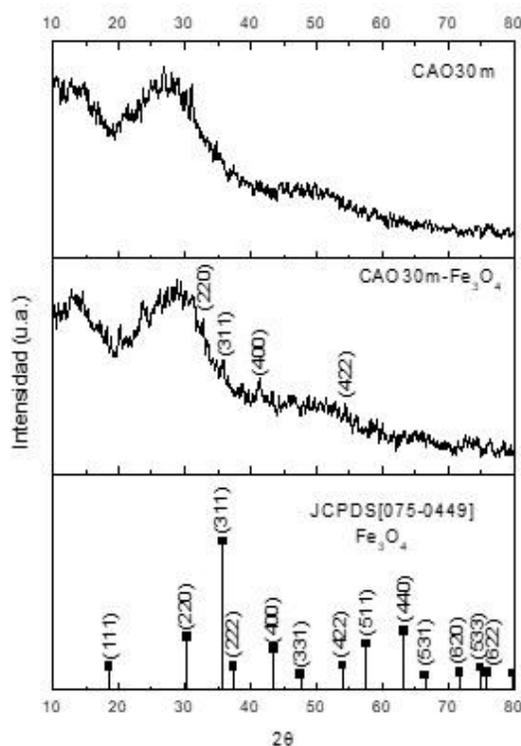


Figura 3. Comparativo de los difractogramas de rayos X del proceso de síntesis de material compuesto con 30 minutos de oxidación, con la magnetita sintética y estándar de la magnetita.

Microscopia electrónica de barrido

Las micrografías de la Figura 4 muestran la matriz base carbono, con microporos de tamaños entre 1-0.5 μm, también pueden apreciarse pequeñas partículas con tonalidades brillantes, con diámetros de alrededor de 30 nm. Además, se observan áreas con la misma intensidad de

brillo, lo que permite inducir que se trata de nanopartículas con tamaños próximos a los 10 nm, que formaron conglomerados en la superficie del CA modificado, dando como resultado un efecto de recubrimiento superficial.

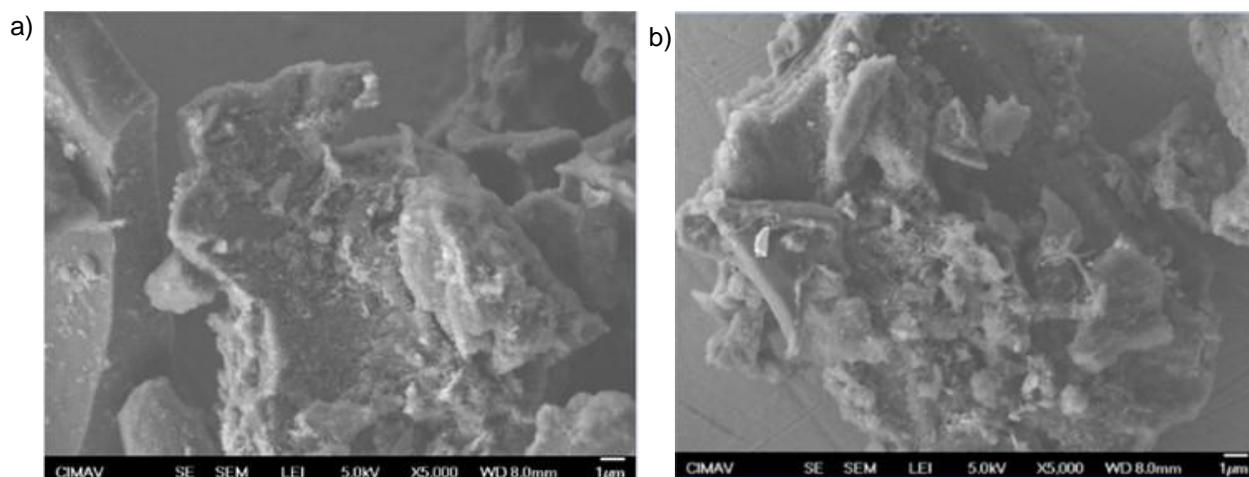


Figura 4. Microscopía electrónica de barrido del compuesto CAO30m-Fe₃O₄ (a) y (b) vistas a 5,000X.

Conclusiones

Los resultados demuestran que la oxidación de CA comercial por medio de HNO₃ modificó de manera efectiva la superficie del material, al analizar los espectros FTIR se observaron la aparición gradual (con respecto al incremento en el tiempo de reacción) de bandas correspondientes a grupos funcionales oxigenados, relacionadas con los grupos carbonilos, ácidos carboxílicos y fenoles, en concordancia con las titulaciones Boehm, por lo tanto existe un aumento en la cantidad de sitios activos en la superficie del CA, con respecto al tiempo de oxidación; en consecuencia estos grupos funcionales disminuirán la naturaleza hidrófoba del CA comercial. Con respecto al material compuesto, de carbón activado-magnetita, no se presentaron las bandas que indican la presencia del enlace metálico entre la matriz de carbono y las partículas de magnetita a excepción de la muestra CAO30m-Fe₃O₄ (puede ser debido a que la concentración de las mismas es mucho menor en comparación con la matriz de carbón activado), lo cual se confirmó vía caracterización por DRX obteniendo señales características de magnetita; sin embargo, no pudieron distinguirse todas al formarse nanopartículas cuasi-cristalinas, el ruido de fondo y también a que la matriz de carbón se comporta como un material amorfo. En la micrografía, se observaron nanopartículas de magnetita con tamaños próximos a los 10 nm (en su gran mayoría) y otras de tamaños de entre 30 nm. Por lo tanto, concluimos que el tratamiento de oxidación de 30 minutos fue el óptimo para la formación del compuesto, ya que las otras muestras no presentaron señales concluyentes.

Agradecimientos

El autor principal de este artículo (CVU:174232), agradece al programa de becas para estudios de posgrado del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT, por la beca otorgada, para la realización del doctorado en Ciencia y Tecnología de los Materiales. Agradecemos a la Facultad de Ciencias Químicas y a la Facultad de Metalurgia de la Universidad Autónoma de Coahuila por el apoyo y facilidades brindadas en la realización de esta investigación.

Bibliografía

Almeida da Silva, L., Santana-Borges, S.M., Nogueira-Paulino, P., Fraga, M. A., Telles de Oliva, S., Marchetti, S. G., do Carmo Rangel, M. (2017). Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls. *Catalysis Today*. 289: 237-248.

Bansal, R.C., y Goyal, M. (2005). *Activated carbon adsorption. (First Edition)*. Boca Raton, FL: Ed. Taylor y Francis. 3 Pp.

Boehm, H. (1994). Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon*. 32: 759-769.

Daud, W., y Houshamnd, A. (2010). Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 19: 267-279.

Diederich, F., y Rubin, Y. (1992). Synthetic approaches toward molecular and polymeric carbon allotropes. *Angewandte Chemie*. 31: 1101-1123.

Lompe, K.M., Menard, D., Barbeau, B. (2017). The influence of iron oxide nanoparticles upon the adsorption of organic matter on magnetic powdered activated carbon. *Water Research*. 123: 30-39.

Macías-Martínez, B.I., Cortés-Hernández, D.A., Zugasti-Cruz, A., Cruz-Ortiz, B.R., y Múzquiz-Ramos, E.M. (2016). Heating ability and hemolysis test of magnetite nanoparticles obtained by a simple co-precipitation method. *Journal of Applied Research and Technology*. 14: 239-244

Rangel-Mendez, J.R., y Streat, M. (2002). Adsorption of cadmium by activated carbon cloth: influence of surface oxidation and solution pH. *Water Research*, 36: 1244–1252.

Rivera-Utrilla, J., Sánchez-Polo, M., Gómez-Serrano, V., Alvarez, P.M., Alvim-Ferraz, M.C., y Diaz, J.M. (2011). Activated carbon modifications to enhance its water treatment applications. *Journal Hazardous Materials*. 187: 1-23.

Soltani, M., Zabihi, M. (2020). Hydrogen generation by catalytic hydrolysis of sodium borohydride using the nano-bimetallic catalysts supported on the core-shell magnetic nanocomposite of activated carbon. *International Journal of Hydrogen Energy*. 45: 12331-12346.

Wang, Y., Wang, X., Wang, X., Liu, M., Yang, L., Wu, Z., Zhao, J. (2012). Adsorption of Pb(II) in aqueous solutions by bamboo charcoal modified with KMnO_4 via microwave irradiation. *Colloids Surfaces A*. 414: 1-8.