

# MODIFICACIÓN QUÍMICA, ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES POROSOS SINTETIZADOS A PARTIR DE RESINAS RESORCINOL-FORMALDEHIDO.

Luciano Tamborini<sup>1</sup>, Mariano Bruno, Diego Acevedo<sup>1</sup>, César Barbero<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química, Universidad Nacional de Río Cuarto, Río Cuarto-Argentina (CP X5804ZAB).  
[ltamborini@exa.unrc.edu.ar](mailto:ltamborini@exa.unrc.edu.ar)

## Introducción

Los carbones porosos pueden ser empleados para adsorción de materiales contaminantes, para la fabricación de dispositivos de almacenamiento de energía o un uso menos explorado es su utilización como catalizadores para la síntesis de biodiesel. Para utilizarlos en esta última aplicación, los carbones deben ser modificados químicamente mediante la incorporación de grupos sulfónicos [i]. En éste trabajo se muestra la síntesis, modificación y caracterización de carbones porosos con capacidad para ser empleados como catalizadores heterogéneos en la síntesis de biodiesel.

Los carbones se obtienen a partir de la carbonización de un polímero en atmósfera inerte. La síntesis de polímero R-F [ii] se realiza en presencia de PDAMAC que es el agente formador de poros en el polímero [iii]. Finalmente los mismos son sulfonados [iv] agregando 10 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado calentando a 150°C en atmósfera de nitrógeno durante 8 horas, se los deja enfriar a temperatura ambiente, luego son lavados con H<sub>2</sub>O desionizada, centrifugados y secados obteniendo así el Catalizador de Carbón sulfonado. El Número Total de Sitios Ácidos [v] fue calculado a partir de una titulación potenciométrica por retroceso colocándolos en 50 ml de una solución de NaOH 0.05M durante 24 h, y se los valora con una solución de HCl 0.1M.

Los materiales son caracterizados por voltametría cíclica, impedancia, medidas de isothermas de absorción BET.

## Objetivos.

1. Sintetizar carbones con alta superficie específica
2. Estudiar la modificación química de los carbones
3. Caracterizar las propiedades fisicoquímicas de los nuevos materiales sintetizados.

## Resultados.1-Síntesis de micropartículas de carbón-PDAMAC

La solución de resorcinol (R), formaldehído (F), PDAMAC (P), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (C) y agua, se calienta por encima de la temperatura de Kraft (30°C) para favorecer la micelización. Las muestras se colocaron en un recipiente cerrado, en atmósfera saturada de agua a 70°C durante 24 hs. Posteriormente, las láminas de polímero precursor se secaron en un sistema de flujo de aire termostatzado. El carbón se obtiene mediante carbonización del mismo hasta 800°C en atmósfera de Argón, con una velocidad de calentamiento de 40 °C/h. El carbón obtenido es molido y tamizado, reobteniendo un material particulado de 25 micrones.

**Tabla 1.1** Síntesis de las muestras

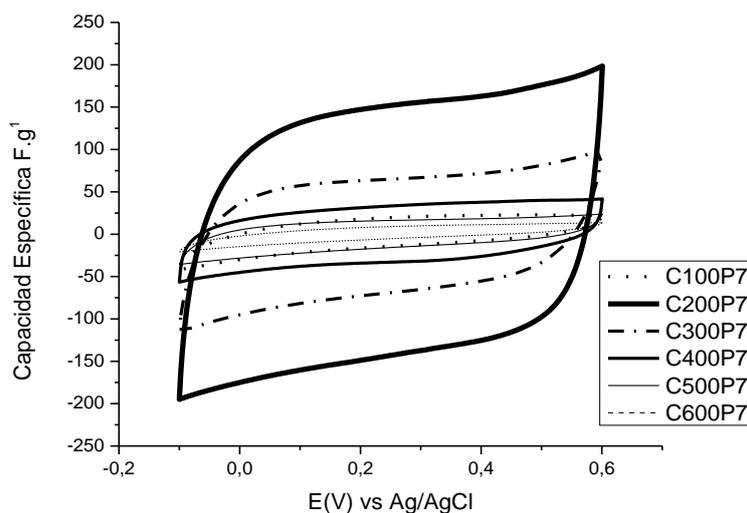
Nombre	R/F	R/C	P/R	R/W (g/ml)	T (°C)	t (h)
C100P7	0,5	100	7	0,5	70	24
C200P7	0,5	200	7	0,5	70	24
C300P7	0,5	300	7	0,5	70	24
C400P7	0,5	400	7	0,5	70	24
C500P7	0,5	500	7	0,5	70	24
C600P7	0,5	600	7	0,5	70	24

Para el estudio de las propiedades electroquímicas de las muestras se realizó una tinta de polvo de carbón (TC) en Nafion®/agua/etanol, la cual posteriormente fue depositada por evaporación sobre electrodos de GC. Para la formación de la TC se utilizaron 20 mg de carbón, 0,5 ml de agua destilada, 0,5 ml de etanol y 0,3 ml de solución de Nafion 5 %. La solución fue tratada con ultrasonido durante 60 minutos. El electrodo de GC con las muestras fue ciclado en una solución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 M. Los voltagramas fueron realizados barriendo distintos rangos de potencial. Las mediciones de impedancia fueron realizadas aplicando una perturbación en frecuencia desde 10 KHz a 2,8 mHz y a un potencial fijo de 0,25 V. La solución electrolito empleada fue H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 3 M.

### 1. a. Voltametría cíclica

Se estudió la respuesta en capacitancia específica [vi] mediante la deposición de una alícuota de 15µL de tinta sobre un electrodo de GC.

**Figura 1:** Voltagramas para las distintas muestras de carbón



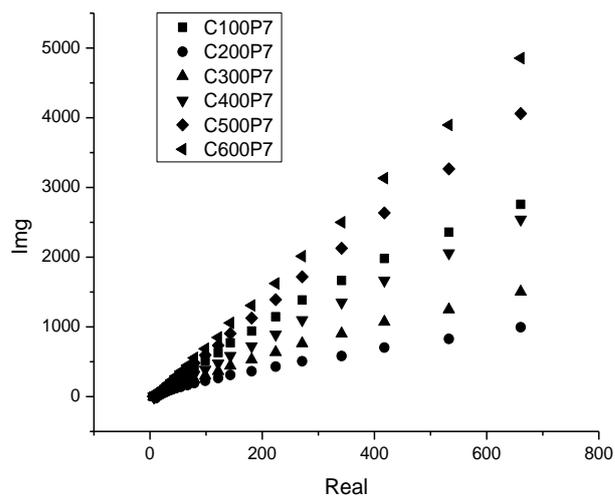
**Tabla 1.2** Capacitancia específica a 0,25 V correspondiente a las muestras Velocidad de barrido: 50 mV/s.

Muestra	Capacitancia Específica (F/g)
C100P7	19.6
C200P7	152
C300P7	65
C400P7	33.4
C500P7	16.3
C600P7	9

**1.b Espectroscopía de impedancia electroquímica**

Las experiencias fueron [vii] realizadas con una frecuencia de perturbación de 10 KHz a 2,8mHz para poder tener accesibilidad en la totalidad de la longitud de poro.

**Figura 2:** Impedancia de las muestras de carbón



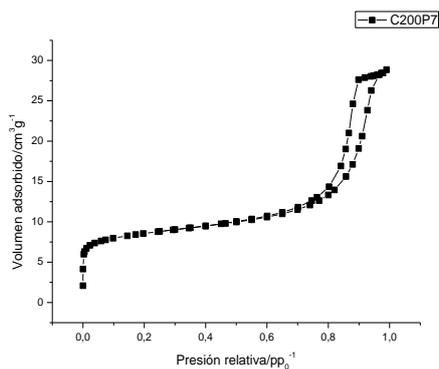
**Tabla 1.3** Capacitancia específica determinado por EIS a una frecuencia de 2,8 mHz.a 0,25 V

Muestra	Capacitancia Específica (F/g)
C100P7	99,7
C200P7	276,7
C300P7	183,4
C400P7	108,4
C500P7	67,9
C600P7	56,7

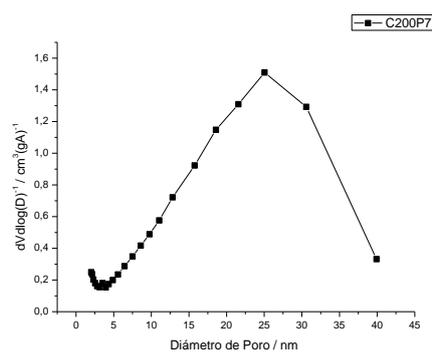
### 1.c Medidas de Adsorción de isothermas BET

Muestra	$A_{BET}$ ( $m^2/g$ )	DTP (nm)
C200P7	685	25

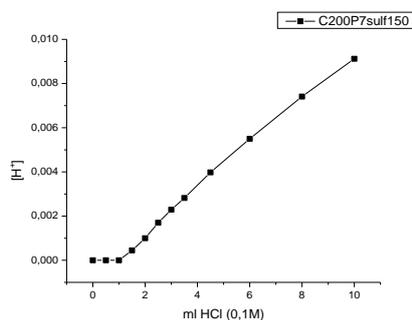
**Figura 3:** Isotherma de adsorción-desorción de nitrógeno



**Figura 4:** distribución del tamaño de poro por el método BJH



### 1.d. Determinación del Número de Sitios Ácidos



El número total de sitios ácidos es de 24 mmol  $[H^+]/g$  catalizador.

## Conclusiones.

1. El uso de PDAMAC permitió que los poros presentes en el gel no colapsaran en la etapa de secado y carbonización; con el aumento de la relación molar R/C se pudo observar que la concentración de catalizador juega un papel importante en la porosidad del carbón, ya que se obtuvieron materiales con macro, micro y mesoporos.
2. El carbón sulfonado presentó un Numero Total de Sitios Ácidos elevado lo que indica que el catalizador obtenido es apto para la síntesis de biodiesel.

## Referencias.

- 
- i. Saraf S, Thomas B. Influence of feedstock and process chemistry on biodiesel quality. *Process Saf Environ Prot* 2007;85:360–4.
  - ii. Durairaj, R. B., *Resorcinol. Chemistry, Technology and Applications*. Springer: New York, 2005.
  - iii. Bruno, M. M.; Balach, J.; Cotella, G.; R., C. H.; Barbero, C. A., Hierarchical Porous Materials: Capillaries In Nanoporous Carbon. *Functional Materials Letters* 2009, 2 (3), 135-138.
  - iv. Mo, X.a, Lotero, E.a, Lu, C.b, Liu, Y.a, Goodwin, J.G.- A novel sulfonated carbon composite solid acid catalyst for biodiesel synthesis- *Catalysis Letters*, June 2008, Pages 1-6
  - v. A. Aldana-Pérez , L. Lartundo-Rojas , R. Gómez , M.E. Niño-Gómez- Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid-Fuel (2012)
  - vi. Bard, A. J.; Faulkner, L. R., *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. John Wiley and Sons: New York, 1980.
  - vii. Song, H.-K.; Sung, J.-H.; Jung, Y.-H.; Lee, K.-H.; Dao, L. H.; Kim, M.-H.; Kim, H.-N., *Electrochemical Porosimetry*. *Journal of The Electrochemical Society* 2004, 151 (3), E102 E109.