

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**MODIFICACIÓN DE TELAS DE CARBÓN ACTIVADO PARA DETERMINAR  
LA INFLUENCIA DE LOS GRUPOS FUNCIONALES CARBONILOS EN LA  
TRANSFORMACIÓN DE 4-NITROFENOL A 4-AMINOFENOL**

**POR:**

**I.A. YURY ALEXANDRA VARGAS CORREDOR**

**Como requisito parcial para obtener el Grado de  
MAESTRA EN CIENCIAS con Orientación en Procesos Sustentables**

**Enero, 2021**

**MODIFICACIÓN DE TELAS DE CARBÓN ACTIVADO PARA DETERMINAR  
LA INFLUENCIA DE LOS GRUPOS FUNCIONALES CARBONILOS EN LA  
TRANSFORMACIÓN DE 4-NITROFENOL A 4-AMINOFENOL**

Aprobación de la tesis:

---

Dr. Héctor Javier Amézquita García  
**Presidente**

---

Dr. Pasiano Rivas García  
**Secretario**

---

Dr. Iván Alonso Santos López  
**Vocal**

---

Dra. María Elena Cantú Cárdenas  
**Subdirectora de Estudios de Posgrado**

**MONTERREY, NUEVO LEÓN, ENERO DEL 2021**

**MODIFICACIÓN DE TELAS DE CARBÓN ACTIVADO PARA DETERMINAR  
LA INFLUENCIA DE LOS GRUPOS FUNCIONALES CARBONILOS EN LA  
TRANSFORMACIÓN DE 4-NITROFENOL A 4-AMINOFENOL**

Comité revisor de tesis:

---

Dr. Iván Alonso Santos López

---

Dr. Pasiano Rivas García

---

Dr. José René Rangel Méndez

---

Dr. Jacob Josafat Salazar Rábago (Codirector interno)

---

Dr. Francisco Carrasco Marín (Codirector externo)

**MONTERREY, NUEVO LEÓN, ENERO DEL 2021**

## RESUMEN

Yury Alexandra Vargas Corredor

Fecha de Graduación: Enero, 2021

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: **MODIFICACIÓN DE TELAS DE CARBÓN ACTIVADO PARA DETERMINAR LA INFLUENCIA DE LOS GRUPOS FUNCIONALES CARBONILOS EN LA TRANSFORMACIÓN DE 4-NITROFENOL A 4-AMINOFENOL**

Número de Páginas: **149**

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con orientación en Procesos Sustentables.

Área de Estudio: Tecnología e Ingeniería de Procesos Sustentables.

**Propósito y Método del Estudio:** El objetivo principal de este trabajo es estudiar la reducción catalítica en fase acuosa de 4-nitrofenol (4NF) a 4-aminofenol (4AF) mediada por telas de carbón de activado (TCA) y la influencia de los grupos funcionales carbonilo en el proceso. La metodología se desarrolló en 3 etapas: 1) modificación de la TCA de fábrica (F) por: a) oxidación con  $\text{HNO}_3$  (OX); b) reducción térmica a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  bajo atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  (RED) y c) neutralización con EtONa usando ETOH y DMF como solventes ( $E_E$ ,  $E_D$ ); 2) caracterización de las TCAs obtenidas por fisisorción de  $\text{N}_2$  y XPS; y 3) Aplicación de las TCAs como catalizadores en la reducción de 4NF usando  $\text{Na}_2\text{S}$  como donador de electrones.

**Contribuciones y Conclusiones:** Este trabajo contribuye al área de carbocatálisis con carbón activado (CA) y a demostrar que los grupos funcionales carbonilo en los CAs cumplen un rol importante en la reducción de 4NF a 4AF. La caracterización XPS demostró experimentalmente que el EtONa no modificó significativamente la concentración de grupos carbonilo en la superficie de las TCAs, conservando así su actividad catalítica por arriba del 62% en la reducción de 4NF. Las TCAs con mayores capacidades para transformar 4NF a 4AF, basados en su constante de velocidad de reacción de primer orden, siguieron el siguiente orden: RED > F > OX. La evidencia indica que la actividad catalítica de las TCAs está relacionada con la presencia de grupos carbonilos y nitrogenados (piridina, pirrol).

FIRMA DEL ASESOR: \_\_\_\_\_

## DEDICATORIA

*Primero a **Dios** por haberme dado la oportunidad de vivir esta maravillosa experiencia de aprendizaje, por su amor y bondad infinita hacia mí, por ser fuente de mi esperanza, mi fortaleza y acompañarme cada día de mi vida.*

*A **mis padres** Jose Vargas Chaparro y Nhory Corredor Martínez por todo su ejemplo, amor y apoyo incondicional.*

*A **mi tía** Cristina Vargas (Q.E.P.D. noviembre 12, 2020) por creer siempre en mí, por su apoyo incondicional y por su coraje admirable de seguir luchando hasta el último momento. Aprendí mucho de ella y será el adiós que nunca sabré decir. Le amaré por siempre.*

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por la beca otorgada (CVU: 969171), a la **Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL)** y su **Facultad de Ciencias Químicas (FCQ)** por el apoyo económico concedido para llevar a cabo mis estudios de maestría.

A mis **codirectores** los Doctores Jacob Josafat Salazar Rábago y Francisco Carrasco Marín, al igual que mi **comité tutorial** los Doctores José René Rangel Méndez, Iván Alonso Santos López y Pasiano Rivas García, por haberme dado la oportunidad de trabajar con ustedes y compartir su valioso conocimiento y experiencia conmigo. Por sus aportes realizados siempre de forma constructiva y concreta, que además trascendieron, motivaron y fomentaron mi espíritu investigador y pensamiento científico.

A mi asesor el **Dr. Héctor Javier Amézquita García** mi más profundo agradecimiento por su apoyo, orientación, asesoría y comprensión en el desarrollo del presente estudio. Además, a quién admiro por su forma y voluntad de transmitir y compartir su conocimiento, lo cual fue fundamental para mí.

Al **Dr. José René Rangel Méndez** por la oportunidad conferida para la realización de mi estancia de investigación y por haberme permitido aprender de su grupo de investigación en la **División de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. (IPICYT)**. Así mismo, al Dr. Carlos Enrique Flores Chaparro por su orientación y disposición para compartir sus conocimientos durante este periodo.

A la **División de Ciencias Ambientales del IPICYT** y al **departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada** por su apoyo y colaboración brindada para el desarrollo del presente estudio, lo cual fue primordial para el cumplimiento de los objetivos planteados.

Al **Centro de Investigación en Biotecnología y Nanotecnología (CIBYN)** de la FCQ de la UANL por haberme permitido trabajar en sus diferentes laboratorios. Así mismo, a la Dra. Esther Emilia Ríos del Toro por su disposición siempre a colaborar y compartir sus puntos de vista en este proyecto, a mi grupo de investigación y al grupo de trabajo del laboratorio de Físicoquímica del Departamento de Ingeniería Química de la UANL por su apoyo y colaboración brindada.

Finalmente, **a todos aquellos** que con su acompañamiento y ayuda hicieron posible la realización de esta tesis de maestría.

## CONTENIDO

	Página
<b>RESUMEN</b> .....	IV
<b>DEDICATORIA</b> .....	V
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	VI
<b>CONTENIDO</b> .....	VII
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	IX
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	X
<b>ABREVIATURAS</b> .....	XII
<b>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</b> .....	1
<b>1.1 Usos y contaminación ambiental por nitrofenoles</b> .....	3
<b>1.2 Remoción de nitroaromáticos</b> .....	7
<b>1.3 Carbones activados (CA)</b> .....	12
<b>CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS</b> .....	15
<b>2.1 Análisis de la literatura en la reducción de compuestos orgánicos catalizada por materiales carbonosos</b> .....	17
<b>2.2 Catálisis</b> .....	23
2.2.1 Catálisis heterogénea.....	25
<b>2.3 Carbones activados como catalizadores</b> .....	28
2.3.1 Propiedades texturales.....	33
2.3.2 Química superficial.....	35
<b>2.4 Métodos de modificación de TCA</b> .....	39
2.4.1 Oxidación química.....	39
2.4.2 Tratamientos térmicos.....	41
2.4.3 Neutralización de grupos carbonilo.....	42
<b>2.5 Transferencia de electrones (TE)</b> .....	44
<b>2.6 Técnicas de caracterización de TCA</b> .....	45
2.6.1 Fisisorción de nitrógeno (N <sub>2</sub> ).....	45
<b>2.6.2 Espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X</b> .....	<b>46</b>
<b>CAPÍTULO 3: JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS</b> .....	50
<b>3.1 Justificación</b> .....	50
<b>3.2 Aportación científica</b> .....	52
<b>3.3 Hipótesis</b> .....	52
<b>3.4 Objetivo general</b> .....	53
<b>3.5 Objetivos específicos</b> .....	53
<b>CAPÍTULO 4: MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	54
<b>4.1 Reactivos</b> .....	54
<b>4.2 Materiales</b> .....	55

<b>4.3 Metodología Experimental</b> .....	56
4.3.1 Modificación Química y Textural de las TCA .....	56
4.3.1.1 Oxidación química .....	56
4.3.1.2 Modificación térmica .....	56
4.3.1.3 Neutralización de grupos funcionales carbonilo .....	57
4.3.2 Caracterización Textural y Química de la Superficie de TCAs.....	58
4.3.2.1 Fisisorción de nitrógeno (N <sub>2</sub> ) .....	58
4.3.2.2 Espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X .....	59
4.3.3 Reducción química de 4NF en fase acuosa mediante TCA.....	60
4.3.3.1 Métodos analíticos.....	61
4.3.4 Disposición de Residuos Generados .....	62
<b>CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	63
<b>5.1 Caracterización de las TCAs</b> .....	63
5.1.1 Caracterización Textural de las TCAs.....	63
5.1.2 Análisis XPS de las TCAs .....	67
<b>5.2 Reducción química de 4NF en fase acuosa mediada por TCAs</b> .....	86
5.2.1 Mecanismo de reducción de 4NF mediada por TCAs.....	103
<b>CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES</b> .....	108
<b>CAPÍTULO 7: RECOMENDACIONES</b> .....	111
<b>REFERENCIAS</b> .....	112
<b>APÉNDICES</b> .....	124
Apéndice A. Fisisorción de nitrógeno sobre las TCAs.....	125
Apéndice B. Datos de caracterización de las TCAs por XPS.....	129
Apéndice C. Reducción química de 4NF en fase acuosa mediada por TCAs...	133



## LISTA DE TABLAS

	Página
<b>Tabla 1.</b> Propiedades fisicoquímicas del 4NF.....	4
<b>Tabla 2.</b> Comparación de las propiedades típicas de algunas TCAs .....	14
<b>Tabla 3.</b> Tasas de reducción de compuestos azoicos catalizada por carbón activado comercial y sus diversas modificaciones.....	16
<b>Tabla 4.</b> Reducción y oxidación de compuestos azoicos e inorgánicos catalizada por materiales carbonosos comerciales y sus modificaciones.....	17
<b>Tabla 5.</b> Reducción de compuestos nitroaromáticos y azoicos catalizada por materiales carbonosos.....	19
<b>Tabla 6.</b> Aplicaciones de los equipos de laboratorio utilizados.....	55
<b>Tabla 7.</b> Diseño experimental de reducción química de 4NF mediada por TCA ..	61
<b>Tabla 8.</b> Propiedades texturales de las muestras de TCAs.....	64
<b>Tabla 9.</b> Composición atómica superficial relativa de las TCAs obtenida por XPS .....	69
<b>Tabla 10.</b> Energía de enlace para las diferentes funcionalidades en las regiones del C1s, N1s, O1s Y Na1s .....	73
<b>Tabla 11.</b> Resultados derivados de la deconvolución de la región del C1s de los espectros XP obtenidos para las TCAs estudiadas .....	75
<b>Tabla 12.</b> Resultados derivados de la deconvolución de la región del O1s de los espectros XP obtenidos para las TCAs estudiadas. ....	79
<b>Tabla 13.</b> Resultados derivados de la deconvolución de la región del N1s de los espectros XP obtenidos para las TCAs estudiadas. ....	83
<b>Tabla 14.</b> Datos de constantes de velocidad de segundo orden (k) en la reducción de 4NF mediada por TCAs y resumen de datos de caracterización de la química superficial y textural de las TCAs estudiadas. ....	93
<b>Tabla 15.</b> Datos de constantes de velocidad de segundo orden (k) en la reducción de 4NF mediada por TCAs y resumen de datos de caracterización de la química superficial por XPS de las TCAs estudiadas.....	100

## LISTA DE FIGURAS

	Página
<b>Figura 1.</b> Esquema global de una reacción catalítica heterogénea.....	27
<b>Figura 2.</b> Ilustración esquemática de la estructura de poros de una FCA y CAG. .....	34
<b>Figura 3.</b> Grupos funcionales oxigenados más frecuentes en la superficie del material carbonoso. Figura modificada [102] .....	37
<b>Figura 4.</b> Grupos funcionales nitrogenado más frecuentes en la superficie del material carbonoso. Figura modificada de [98] .....	37
<b>Figura 5.</b> Esquematación de la neutralización con etóxido de sodio (EtONa) de grupos carbonilo en la superficie de una tela de carbón activado (TCA) .....	43
<b>Figura 6.</b> Representación del sistema de transferencia de electrones. Figura traducida y modificada de Dunnivant et al., [117] .....	44
<b>Figura 7.</b> Curvas de distribución del tamaño de poros de las TCAs utilizando el método NLDFT y determinadas a partir de las isotermas de adsorción de N <sub>2</sub> a 77 K. TCA de fábrica (F), oxidadas con HNO <sub>3</sub> (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). .....	66
<b>Figura 8.</b> Espectros XPS de las TCAs estudiadas. TCA de fábrica (F), oxidadas con HNO <sub>3</sub> (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como E <sub>E</sub> y E <sub>D</sub> cuando se usaron ETOH y DMF como solventes.....	68
<b>Figura 9.</b> Espectros XP de alta resolución correspondiente a las regiones C1s, O1s y N1s de la TCAs de fábrica (F), oxidadas con HNO <sub>3</sub> (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). .....	73
<b>Figura 10.</b> Reducción de 4NF catalizada por TCAs utilizando Na <sub>2</sub> S como donador de electrones. TCA de fábrica (F), oxidadas con HNO <sub>3</sub> (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como E <sub>E</sub> y E <sub>D</sub> cuando se usaron ETOH y DMF como solventes. EXP.: Experimento, EXP 1 (Solo 4NF), EXP 2 (4NF + Na <sub>2</sub> S) y EXP 4 (4NP + Na <sub>2</sub> S + TCA).....	87
<b>Figura 11.</b> Espectros de absorbancia UV-vis de la reducción química de 4NF mediada con la TCA de fábrica (F) a diferentes tiempos de reacción.....	89
<b>Figura 12.</b> Reducción de 4NF catalizada por TCAs utilizando Na <sub>2</sub> S como donador de electrones. TCA de fábrica (F), oxidadas con HNO <sub>3</sub> (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). EXP.: Experimento, EXP 1 (Solo 4NF), EXP 2 (4NF + Na <sub>2</sub> S) y EXP 4 (4NP + Na <sub>2</sub> S + TCA). .....	90

<b>Figura 13.</b> Constantes de velocidad vs propiedades texturales: a) área superficial específica determinada utilizando el modelo BET; b) Diámetro de poro utilizando el método NLDFT; presentes en las TCAs de fábrica (F, cuadrados), oxidadas con HNO <sub>3</sub> (OX, círculos) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED, triángulos). .....	94
<b>Figura 14.</b> Constantes de velocidad vs porcentaje relativo de diferentes enlaces: a) C=C (sp <sup>2</sup> ); b) C=O; c) Nitrógeno piridínico (N-6); d) Nitrógeno pirrólico (N-5); presentes en las TCAs de fábrica (F, cuadrados), oxidadas con HNO <sub>3</sub> (OX, círculos) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED, triángulos). .....	95
<b>Figura 15.</b> Reducción de 4NF catalizada por TCAs utilizando Na <sub>2</sub> S como donador de electrones. TCA de fábrica (F) y sus modificaciones posteriores con EtONa (E <sub>E</sub> y E <sub>D</sub> ) usando ETOH y DMF como solventes. EXP.: Experimento, EXP 1 (Solo 4NF), EXP 2 (4NF + Na <sub>2</sub> S) y EXP 4 (4NP + Na <sub>2</sub> S + TCA). .....	97
<b>Figura 16.</b> Reducción de 4NF catalizada por TCAs utilizando Na <sub>2</sub> S como donador de electrones. TCA oxidada con HNO <sub>3</sub> (OX) y sus modificaciones posteriores con EtONa (E <sub>E</sub> y E <sub>D</sub> ) usando ETOH y DMF como solventes. EXP.: Experimento, EXP 1 (Solo 4NF), EXP 2 (4NF + Na <sub>2</sub> S) y EXP 4 (4NP + Na <sub>2</sub> S + TCA). .....	98
<b>Figura 17.</b> Reducción de 4NF catalizada por TCAs utilizando Na <sub>2</sub> S como donador de electrones. TCA reducida térmicamente en atmósfera inerte (RED) y sus modificaciones posteriores con EtONa (E <sub>E</sub> y E <sub>D</sub> ) usando ETOH y DMF como solventes. EXP.: Experimento, EXP 1 (Solo 4NF), EXP 2 (4NF + Na <sub>2</sub> S) y EXP 4 (4NP + Na <sub>2</sub> S + TCA). .....	98
<b>Figura 18.</b> Constantes de velocidad vs porcentaje relativo de diferentes enlaces: a) C=C (sp <sup>2</sup> ); b) C=O; c) Nitrógeno piridínico (N-6); d) Nitrógeno pirrólico (N-5); presentes en las TCAs de fábrica (F), oxidadas con HNO <sub>3</sub> (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED) y sus modificaciones posteriores con EtONa (E <sub>E</sub> ) usando ETOH como solvente. .....	101
<b>Figura 19.</b> Esquema del mecanismo de reducción catalítica de 4NF a 4AF por sulfuros utilizando como mediador redox los grupos carbonilo (quinona) presentes en la TCA. ....	105

## ABREVIATURAS

4AF	4-aminofenol
BET	Brunauer, Emmett y Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CA	Carbón activado
EC.	Ecuación
EtO-Na	Etóxido de sodio
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
LC <sub>50</sub>	Concentración Letal 50 por sus siglas en inglés
NF	Nitrofenol
4NF	4-nitrofenol
NLDFT	Non-local density functional theory (Teoría funcional de densidad no local, traducción en español)
PEBD	Polietileno de baja densidad
POA	Procesos de Oxidación Avanzada
TCA	Tela de carbón activado
TE	Transferencia de electrones

## CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es un problema que afecta la existencia de un equilibrio ecológico indispensable para la vida en el planeta. Las fuentes hídricas se han convertido en cuerpos receptores de una variedad de contaminantes, que terminan allí por distintas fuentes de contaminación. Dentro de la gama de contaminantes identificados en el agua y que su disposición ha sido regulada, se encuentran los compuestos nitroaromáticos. Los compuestos nitroaromáticos se caracterizan por ser una molécula orgánica con la presencia de al menos un grupo nitro ( $\text{NO}_2$ ) unido a un anillo aromático [1], como es el caso del 4-nitrofenol (4NF). Estas sustancias se clasifican como compuestos tóxicos por los efectos que ocasionan sobre la salud de los seres vivos, desde causar metahemoglobinemia hasta mutaciones en el ácido desoxirribonucleico (ADN) de las células [2,3]. Además, los compuestos nitroaromáticos son los precursores más importantes y versátiles en la química orgánica sintética e intermediarios en diferentes procesos industriales [4,5].

La sociedad actual demanda nuevas formas de eliminación de elementos tóxicos del agua que sean eficientes y sustentables. Actualmente existen diversos métodos fisicoquímicos, como los procesos de oxidación avanzada (POA), que pueden remover esta clase de contaminantes del agua. Sin embargo, algunos de estos procesos presentan desventajas importantes relacionadas con su alto consumo energético y, en algunos casos, bajas trazas de mineralización

conduciendo esto a la implementación de tratamientos adicionales. La estabilidad estructural del 4NF puede adjudicarse a el efecto aceptor de electrones del grupo  $\text{NO}_2$  en el anillo aromático de la molécula, lo que aumenta su resistencia frente a los procesos de oxidación química y biológica [6]. En contraste, la reducción catalítica en condiciones anaerobias de su grupo  $\text{NO}_2$  a grupo amino ( $\text{NH}_2$ ) permite convertir el 4NF en un compuesto hasta 233 veces menos tóxico [7], más fácil de remover del medio acuoso y al mismo tiempo generar aminas aromáticas con valor agregado para la industria [8–10] o con potencial de biodegradarse [11–13]. En la reducción de nitroaromáticos tradicionalmente se han usado catalizadores a base de metales nobles como el paladio o el platino, demostrando ser elementos eficientes en la hidrogenación de estos compuestos [14]. No obstante, la gran desventaja de estos catalizadores radica es uso alto costo, baja disponibilidad e impactos negativos que generan en el ambiente por la complejidad del proceso de extracción de los respectivos metales[8].

La búsqueda de catalizadores más abundantes, fácilmente disponibles y respetuosos con el ambiente ha abierto un área de oportunidad a los carbones activados (CA). Los CA poseen propiedades texturales y químicas que le permiten llevar a cabo funciones como adsorbentes o catalizadores. Según diversos estudios las propiedades catalíticas de los CA se deben principalmente a la presencia de grupos funcionales carbonilo en su superficie [12,15–17], los cuales se comportan como mediadores redox en la reacción.

En la siguiente propuesta de investigación se analiza una forma versátil de los CA llamados telas de carbón activado (TCA), las cuales representan varias ventajas en comparación con los CA usados comercialmente como los

granulares y en polvo. Sus principales ventajas residen en que las TCA son fácilmente manipulables y presentan alta área superficial [18]. Así mismo, se estudian diferentes modificaciones químicas y térmicas sobre la TCA que permitirán aumentar o disminuir la concentración de grupos carbonilo en su superficie, y posteriormente estudiar la funcionalidad de estos grupos y su rol en la transformación de un contaminante modelo como el 4NF a 4-aminofenol (4AF). De esta manera se obtendrá información relevante en el campo de la catálisis de reacciones químicas usando CA o lo que también se conoce como carbocatálisis.

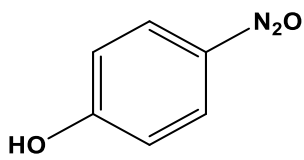
A continuación, se detallarán los principales usos y problemas ambientales generados por el empleo de nitrofenoles, algunos métodos utilizados para su remoción en el agua, y se introducirá al tema del uso de materiales carbonosos, como los carbones activados, en la remoción de compuestos xenobióticos.

### **1.1 Usos y contaminación ambiental por nitrofenoles**

Los nitrofenoles son productos químicos manufacturados y producidos artificialmente, por lo tanto no se encuentran por sí solos en la naturaleza [19]. Los isómeros de nitrofenol puros forman cristales de color amarillo pálido a amarillo a temperatura ambiente. Entre los nitrofenoles, el 4NF (en la **Tabla 1** se presentan sus propiedades fisicoquímicas) es una importante materia prima o intermedio para la producción de insecticidas, colorantes azoicos, explosivos, pasta de papel, conservantes de cuero o productos farmacéuticos [20,21]. Sin embargo, los nitrofenoles al igual que varios compuestos nitroaromáticos se pueden catalogar como compuestos xenobióticos perjudiciales para la salud

humana y el medio ambiente por los diversos efectos que pueden causar sobre estos.

**Tabla 1.** Propiedades fisicoquímicas del 4NF

Fórmula estructural	Parámetro	
	Masa molecular (g/mol)	139.11
	Punto de fusión (°C)	113 - 114
	Punto de ebullición (°C)	279 (descomposición)
	Presión de vapor (kPa)	3.2 x 10 <sup>-6</sup> (20°C)
	Solubilidad del agua (g/L)	12.4 (20°C)
	Constante de disociación (pKa)	7.08 (21.5 °C)

Fuente: Organización Mundial de la Salud (WHO por sus siglas en inglés) [22].

La exposición a nitrofenoles puede causar daños principalmente al sistema sanguíneo, al sistema nervioso central y a los órganos primarios (p ej. pulmón, riñón, ojos) [23]. Presentan un potencial carcinogénico, mutagénico, citotóxico y embriotóxico en humanos [24]. La toxicidad y mutagenicidad de estos compuestos se asocia a los derivados formados en la reducción de su grupo NO<sub>2</sub>, como el compuesto nitroso (NO) y la hidroxilamina (NHOH) [25]. Estos dos derivados son electrófilos, una propiedad ausente en el grupo amina y que el grupo NO<sub>2</sub> no expresa fácilmente, además de ser químicamente más reactivos y menos estables que el grupo NO<sub>2</sub> [2]. El comportamiento electrofílico de estos derivados (NO; NHOH), es el responsable de los efectos tóxicos de los nitroaromáticos, los cuales surgen de la formación de aductos covalentes a ciertas biomoléculas, mientras que los efectos mutagénicos son inducidos por la



modificación química del ADN, que resulta del ataque electrofílico de la hidroxilamina en las bases purinas del ADN [2,3].

Adicionalmente, la exposición al 4NF ha mostrado evidencia de efectos de alteración endocrina, por ejemplo, en ratas generó aumento del peso del útero, disminución del peso de los órganos reproductores masculinos y alteración en la función reproductiva en ratas macho inmaduras al alterar la eje hipotalámico-pituitario-testicular [26]. Altos niveles de 4NF causa metahemoglobinemia, es decir, puede interferir con la capacidad sanguínea de transportar oxígeno al formar metahemoglobina al 4NF reaccionar con la hemoglobina en la sangre, causando dolor de cabeza, fatiga, mareo y piel y labios azulados (metahemoglobinemia) [27]. Por tal razón, el 4NF debido a alta toxicidad, persistencia y bioacumulación ha sido clasificado como un contaminante prioritario por la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US-EPA por sus siglas en inglés) [28], y como sustancia peligrosa prioritaria por el Parlamento Europeo y el Consejo de la Unión Europea (Directiva 2008/105/CE) [29].

El 4NF se han convertido en un foco potencial de contaminación ambiental, afectando principalmente al recurso hídrico, por los vertimientos de aguas residuales que contienen estos compuestos, su disposición directa al agua, fuentes de contaminación difusa (escorrentía), entre otros. Este es uno de los compuestos nitro-orgánicos encontrados comúnmente en el medio ambiente [30] y efluentes tanto industriales como agrícolas, presenta una mayor solubilidad y estabilidad en el agua, así como la facilidad de entrar en contacto con el agua subterránea por infiltración [4,31,32]. Sin embargo, la contaminación por 4NF no

solo llega al agua superficial o subterránea, sino que también puede ingresar a la cadena alimentaria [13]. Teniendo en cuenta datos disponibles de nitrofenoles, estos indican que la toxicidad aguda para la vida acuática de agua dulce ocurre en concentraciones tan bajas como 230 µg/L (*Lepomis macrochirus*) para peces y ocurriría en concentraciones más bajas entre las especies que son más sensibles que las probadas, y una especie de algas (*Microcystis aeruginosa*) ocurre en concentraciones tan bajas como 150 µg/L [33]. A nivel nacional, la Norma Oficial Mexicana NOM-052-SEMARNAT-2005 lo identifica como un residuo peligroso que debe ser tenido en cuenta como un contaminante a controlar en las descargas de aguas residuales a cuerpos receptores.

En México se presentan algunas problemáticas ambientales relacionadas con el uso de nitroaromáticos. Los ríos Atoyac, Zahuapan y Xochiaca han sido contaminados por la descarga directa diaria de 778 toneladas de contaminantes según el Instituto Nacional de Tecnología del Agua, que incluyen entre otras sustancias, fenoles, compuestos de benceno, nitritos y nitratos, realizada por la gran mayoría de las empresas ubicadas en el sector (industrias metal mecánica, agroquímicos, farmacéutica, entre otras) [34]. Por otra parte, México es uno de los países que aún permite el uso del plaguicida (agrotóxico) Paratión Metílico, el cual produce 4NF al descomponerse y ha sido restringido en países como Perú y Dinamarca por el riesgo que representa para la salud y el medio ambiente [35]. Esto incrementa las probabilidades de presentarse contaminación en el suelo por su uso en cultivos específicos y posteriormente en el agua por escorrentía.

## 1.2 Remoción de nitroaromáticos

Existen diversos métodos físicos, químicos y biológicos para eliminar compuestos nitroaromáticos del agua. Estos métodos también se pueden clasificar según el tratamiento que realizan del contaminante, el cual puede removerse del agua 1) sin que se transforme o mineralice, 2) mineralizándose completamente o 3) transformándolo parcialmente en otro compuesto menos contaminante.

En el primer caso, la adsorción es uno de los procesos más utilizados para la remoción de compuestos en solución acuosa, donde se presenta la transferencia unidireccional del contaminante desde un medio disperso a una fase concentrada [36]. Si bien el contaminante es removido del agua, una de sus desventajas es la disposición de los materiales gastados utilizados como adsorbentes, lo cuales almacenan el contaminante removido. Esto indica que el contaminante aún sigue existiendo, pero en otro medio e implica que sea necesario el uso de tratamientos adicionales para eliminarlo del ambiente.

Para el segundo caso, los POA tienen diversos métodos tanto fotoquímicos [37] y no fotoquímicos [38–41] que han permitido la mineralización de nitroaromáticos a dióxido de carbono y agua. Sin embargo, los costos de inversión y operación pueden ser elevados, especialmente en lo que respecta al ozono y radiación ultravioleta [42]. Además, pueden formar subproductos de reacciones indeseables en algunos casos, como en el proceso electro-Fenton que al degradar compuestos aromáticos se originan ácidos carboxílicos alifáticos de cadena corta que forman complejos de  $\text{Fe}^{+3}$  tan estables que no pueden ser

destruidos fácilmente por los radicales  $\text{OH}\cdot$ , lo que resulta en la generación de lodos [43].

Finalmente, se han utilizado métodos que transforman parcialmente los compuestos nitroaromáticos, como la reducción abiótica [44] o biótica (uso de microorganismos) [45,46] de su grupo  $\text{NO}_2$  a grupo  $\text{NH}_2$ . Una de sus desventajas en algunos casos es el uso de catalizadores metálicos por su alto costo, No obstante, actualmente se han estudiado alternativas para el empleo de catalizadores más rentables [47]. Es de resaltar en este último método, que además de transformar parcialmente el nitroaromático reduciéndolo, genera subproductos de valor agregado como las aminas aromáticas, lo cual lo hace un proceso atractivo para su empleo en la remoción de nitroaromáticos en el agua.

La reducción catalítica de nitroaromáticos produce aminas aromáticas, las cuales son uno de los mayores grupos de materias primas utilizadas por la industria química[1]. Se consideran un recurso renovable debido a que actúan como intermediarios cruciales en la preparación de varios compuestos biológicamente activos que contiene nitrógeno, fármacos (analgésicos, antipiréticos), y puede usarse como revelador fotográfico, inhibidor de corrosión, y lubricante anticorrosivo [8–10]. En consecuencia, la recuperación de aminas aromáticas de los efluentes tratados en los procesos de reducción nitroaromática podría ser deseable [12].

Consecuente a esto, las aminas aromáticas obtenidas del proceso son menos tóxicas que los nitroaromáticos de partida. Según lo reportado por Razo Flores *et al.*, [48] la toxicidad de los bencenos monosustituídos aumentaba en el siguiente orden:  $\text{COOH} > \text{NH}_2 > \text{NO}_2$ . Los efectos inhibidores de una variedad de

nitroaromáticos sobre la actividad de bacterias metanogénicas fueron mayores en comparación con las aminas aromáticas, generados por la toxicidad de estos compuestos. Los nitroaromáticos estudiados presentaron valores de  $LC_{50}$  que oscilaban entre 0.012 y 0.14 mM, en contraste con valores de  $LC_{50}$  3.2 y 67 mM obtenidos para las aminas aromáticas. Los compuestos nitroaromáticos fueron, en promedio, 500 veces más tóxicos que sus correspondientes análogos de amina aromática [48]. En este sentido, el 4NF pierde toxicidad al transformarse en 4AF, tal como lo indica un aumento en su  $LC_{50}$  de 0.061 a 14.22 mM [7]. Una vez transformado, el 4AF puede 1) usarse como un intermediario en la industria química, o 2) biodegradarse en condiciones aeróbicas, es decir, polimerizarse por exposición al aire, creando sustancias complejas en el proceso[11] o promoviendo su adherencia a superficies sólidas como el suelo (humificación) [12,13]. Lo anterior elimina el problema de la contaminación del agua de forma más eficiente que dejando el contaminante 4NF expuesto a la degradación aerobia.

La reducción abiótica de nitroaromáticos a sus respectivas aminas aromáticas es el método más común, corto y fácil [8] en comparación con la reducción biótica. Si bien, la reducción mediada por microorganismos ha sido eficiente para remover estos compuestos del agua [49], en concentraciones altas (>1000 mg/L) puede limitarse por la inhibición del sustrato, por lo cual es aconsejable utilizar un método físico-químico como la reducción abiótica, antes del tratamiento biológico [50]. Consecuente a esto, la reducción abiótica de compuestos nitroaromáticos puede llevarse por diversas rutas, como la hidrogenación catalítica en condiciones heterogéneas[51]. Esta ruta ha sido

calificada como una ruta prometedora, debido a que logra alta conversión, posee pocas limitaciones y tiene bajo impacto negativo en el medio ambiente [8,52,53].

Reducir eficientemente el grupo  $\text{NO}_2$  al grupo  $\text{NH}_2$  de los nitroaromáticos por hidrogenación catalítica, requiere principalmente del uso de un buen catalizador e hidrógeno. En la reducción de diferentes contaminantes se han estudiado diversos materiales para la síntesis de catalizadores sólidos, funcionando como plataformas de soporte o sitios activos. Algunos son compuestos quinónicos modelo como la AQDS (antraquinona-2,6-disulfonato) [54], riboflavinas [55], otros son las sustancias húmicas [56,57], CA [58], grafeno [59], grafito [60] y negro de carbón [61]. También se han desarrollado catalizadores y nanocatalizadores sintetizados a partir de metales como Co, Au, Ni, Pd y Pt, para numerosas reacciones químicas importantes, incluyendo la reducción de 4NF a 4AF [62–65]. Tradicionalmente las reducciones abióticas del grupo  $\text{NO}_2$  se realizan utilizando diversos catalizadores metálicos[8]. Estos catalizadores metálicos poseen un alta actividad catalítica y tiempos de reacción cortos (menor a 24 horas) [10,66], sin embargo, su uso a escala industrial está restringido principalmente por reservas limitadas y alto costo de los metales de transición usados para su producción [8]. Es consecuencia, realizar una catálisis libre de metales puede ser una de las estrategias más viables para una futura catálisis industrial sustentable [67].

En el marco de una catálisis libre de metales, se introduce la catálisis por carbono o carbocatálisis, la cual se define como la catálisis que involucra reacciones catalizadas por carbono [47]. En diferentes investigaciones se han estudiado los catalizadores libres de metales, como los materiales carbonosos,

los cuales también han sido utilizados en la reducción catalítica de compuestos orgánicos [68–70]. Se ha demostrado que los CA pueden ser utilizados como carbocatalizadores, debido a que poseen propiedades catalíticas principalmente por la variedad de grupos funcionales que presentan en su superficie [15].

Los CA tienen grupos funcionales superficiales como las estructuras de quinona (carbonilo), que presentan la capacidad para aceptar y donar electrones, y los cuales han sido considerados como los sitios activos más eficientes del proceso redox [12,70]. Los grupos carbonilo en los CA funcionan como mediadores redox. Un mediador redox (MR) se define como un compuesto que acelera la velocidad de reacción al enviar electrones de los donantes de electrones primarios o de los donantes de electrones a granel a los compuestos orgánicos que aceptan electrones [71]. Es decir, los MR facilitan la transferencia de electrones (TE) en las reacciones. La concentración de grupos carbonilo en los CA puede llegar hasta el nivel de mmol/g y en general con una concentración de quinonas (carbonilos) de  $\mu\text{M}$  se puede actuar como MR [72]. La presencia de este tipo de grupos con propiedades de MR en los CA, ha generado que en ocasiones los CAs sean llamados como MR en lugar de carbocatalizadores o catalizadores. Por otra parte, además de los grupos carbonilo, también han reportado como principales sitios activos que participan de este proceso grupos funcionales nitrogenados como el pirrólico (N-5) o pirrol, nitrógeno piridínico (N-6) o pirida y nitrógeno cuaternario (N-C) [73].

Teniendo en cuenta lo anterior, los CA tiene el potencial de ser un catalizador eficiente y económico en la transformación anaerobia de

contaminantes presentes en el agua. En el numeral 2.1 del presente documento se presentará información adicional que respaldará aún más esta afirmación.

### **1.3 Carbones activados (CA)**

El CA es un material abundante en carbono elemental, conformado en un arreglo desordenado de capas grafénicas lo que da lugar a la formación de una estructura porosa compleja y desarrollada. Estas estructuras carbonosas presentan hibridaciones del tipo  $sp^2$  y  $sp^3$  [74]. Es ampliamente utilizado como adsorbente, soporte catalítico y actualmente como catalizador, debido a las diferentes propiedades texturales y químicas que presenta [47]. Dentro de las propiedades de textura a resaltar se encuentran su alta área de superficie, alto volumen de poros, diversidad de tamaño de poros, y como propiedades químicas, la variedad de grupos funcionales superficiales [47]. Estas propiedades se estudiarán con mayor detalle en la Sección 2 (Fundamentos) del presente documento.

Existen diversas formas de CA como el carbón activado en polvo (CAP), carbón activado granular (CAG), carbón activado extruido (CAE), fibras de carbón activado (FCA) y telas de carbón activado (TCA). Hasta la fecha, los productos comerciales de CA se han dividido generalmente en tres categorías: CAP, CAG y CAE, siendo los CAP y CAG los dos segmentos principales del mercado de carbón activado [75]. Estos CA han tenido aplicaciones industriales tanto en fase líquida como gaseosa y se ha informado que la cuota de mercado global de CA es: productos en polvo, 48%; productos granulares, 35%; y otros productos como



la FCA, 17% [75], lo que quiere decir que las FCA no han sido tan explotadas para su uso como adsorbentes o catalizadores. Si bien, las FCA no son un material demandante en la industria principalmente por su costo, se sigue demostrando en estudios catalíticos o adsorbentes que son materiales útiles, lo cual puede generar que gane cuota en el mercado y se vuelvan económica viables.

Además, las FCA ofrecen una serie de ventajas sobre los CAG y CAP. Por ejemplo, los tamaños de partícula de los CAP, CAG y CAE oscilan entre 1-150  $\mu\text{m}$ , 500-4000  $\mu\text{m}$  y 800-4000  $\mu\text{m}$  respectivamente, en comparación con el diámetro de una FCA que oscila entre 6-14  $\mu\text{m}$ , es decir, son aproximadamente 10 veces más pequeños que los CAP y 286 veces que los CAG y CAE. Esto radica una ventaja importante para las FCA en la transferencia de masa durante el proceso de adsorción, debido a que se ha demostrado que a menor tamaño de la partícula adsorbente, mayor es la adsorción de diferentes compuestos, como en el caso de 4NF [76]. Si bien, existen CAP con un tamaño de partícula pequeño que le permiten tener una mayor porosidad accesible, su forma en polvo no es fácilmente manipulable para muchos procesos [18]. Las FCA han mejorado la eficiencia de contacto con el medio, lo que conduce a mayores tasas de adsorción, áreas de superficie mucho más altas, mayor flexibilidad de diseño y el potencial de una regeneración in situ muy simplificada a través del calentamiento por resistencia eléctrica [18]. En la **Tabla 2** se presentan las propiedades texturales y mecánicas típicas de algunas de las algunas FCA de diferentes precursores.

Las FCA se fabrican principalmente a partir de cuatro tipos de fibras: fibras de resina fenólica, fibras celulósicas (rayón y fibras naturales como el algodón), fibras PAN (poliacrilonitrilo) y fibras de brea [18]. Los polímeros celulósicos como el algodón, el rayón y el yute se consideran interesantes precursores de FCA debido a su bajo costo, biodegradabilidad, alta conductividad térmica, alta pureza, flexibilidad mecánica, disponibilidad comercial y alta microporosidad de los carbones activados preparados [77]. Por esta razón, parte de la mayoría de las FCA comerciales se producen a partir de rayón [18]. Las FCA se utilizan más convenientemente en forma de tela, por lo cual, generalmente son conocidas como TCA. Su diferencia radica en que la TCA es el resultado del hilado de las FCA, es decir, la TCA es una forma de presentación de las FCA. Tendiendo cuenta esto, las TCA han sido consideradas como un material flexible prometedor debido a principalmente a su facilidad de manejo, gran área superficial, integridad mecánica y excelente conductividad [78].

**Tabla 2.** Comparación de las propiedades típicas de algunas TCAs

Propiedad	Precursor			
	Rayon	Resina fenólica	PAN	Brea
Diámetro de la fibra ( $\mu\text{m}$ )	10-6	9-11	6-11	10-14
Área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	1000-1500	1000-2300	700-2000	1000-2000
Volumen de poro ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	0.2	1.0-1.2	0.2-2.0	0.2-0.7
Tamaño de poro promedio	4-6	5-12	4-10	5-10
Resistencia a la tracción (MPa)	<10	<40	<30	40-60

Fuente: Chen, J.Y [75]

## CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES Y FUNDAMENTOS

Los CA al ser materiales heterogéneos con una química de superficie fácilmente manipulable, posibilita la modificación de sus propiedades químicas y texturales mediante determinados métodos, con el fin de mejorar sus propiedades catalíticas [70]. Si bien, el CA comercial funciona como un catalizador eficiente en la remoción de diferentes compuestos, diversos estudios han demostrado que efectuar modificaciones adicionales a estos materiales aumenta su actividad catalítica en la reducción de compuestos orgánicos (colorantes azoicos) y oxidación de compuestos inorgánicos (**Tabla 3 y 4**).

En la **Tabla 3** se observan las tasas de reducción de 4 colorantes azoicos (AN7, RR2, AM10 y AD71) catalizada por un CA comercial (CA<sub>0</sub>) y sus 4 modificaciones: 1) Oxidado con HNO<sub>3</sub> (CA<sub>1</sub>) 2) Oxidado con O<sub>2</sub> (CA<sub>2</sub>), 3) tratado térmicamente a 900°C con N<sub>2</sub> (CA<sub>3</sub>) y 4) tratado térmicamente a 700°C con He (CA<sub>4</sub>). Las tasas de reducción para los 4 colorantes aumentaron después de realizarle alguna de las modificaciones al CA<sub>0</sub>, incrementado de la siguiente manera: CA<sub>4</sub>> CA<sub>3</sub>> CA<sub>2</sub>> CA<sub>1</sub>> CA<sub>0</sub> con AN7, CA<sub>4</sub>> CA<sub>3</sub>> CA<sub>0</sub>> CA<sub>2</sub>> CA<sub>1</sub> para el RR2, CA<sub>3</sub>> CA<sub>4</sub>> CA<sub>2</sub>> CA<sub>0</sub>> CA<sub>1</sub> con AM10 y CA<sub>4</sub>> CA<sub>3</sub>> CA<sub>0</sub>> CA<sub>2</sub>> CA<sub>1</sub> para el AD71. Las modificaciones predominantes que permitieron mejorar la tasa de decoloración de los 4 compuestos fueron las térmicas (CA<sub>4</sub> y CA<sub>3</sub>), debido a que promovieron el aumento de sitios ricos en electrones en los planos basales de

CA y una disminución en grupos funcionales sustractores de electrones, lo que permitió una mejor accesibilidad a los colorantes y posterior TE [79].

**Tabla 3.** Tasas de reducción de compuestos azoicos catalizada por carbón activado comercial y sus diversas modificaciones.

Material carbonoso	Modificaciones	Colorante azoico <sup>a)</sup>	Tasa de reducción (d <sup>-1</sup> ) <sup>b)</sup>	Ref.
Carbón activado comercial (NoritROX0.8)	Sin modificar	AN7	0.5	[79]
		RR2	1.2	
		AM10	5.9	
		AD71	2.8	
	Oxidación química: HNO <sub>3</sub> 6M	AN7	0.7	
		RR2	0.9	
		AM10	2.8	
		AD71	1.6	
	Oxidación química: 5% de O <sub>2</sub> a 425°C	AN7	0.6	
		RR2	1.1	
		AM10	6.2	
		AD71	1.6	
	Reducción térmica: a 900 °C con N <sub>2</sub>	AN7	0.8	
		RR2	1.2	
		AM10	7.4	
		AD71	2.9	
	Reducción térmica: a 700 °C con H <sub>2</sub>	AN7	1.2	
		RR2	1.3	
AM10		12.1		
AD71		3.0		

<sup>a)</sup> AN7: ácido naranja 7, RR2: rojo reactivo 2, AM10: amarillo mordiente, AD71: azul directo 71.

<sup>b)</sup> Remoción atribuida a la reducción de grupo azo.

Por otra parte, en la **Tabla 4** se evidencia igualmente que las remociones de los 2 compuestos, rojo de metilo y óxido nítrico (ON), aumentaron después de alguna de las modificaciones realizadas para cada uno de los CA comerciales. La reducción de colorante rojo de metilo aumentó un 7% después de oxidar con HNO<sub>3</sub> las FCA comercial, incrementando también su velocidad de reacción al pasar de una constante de velocidad de 0.150 h<sup>-1</sup> a 0.166 h<sup>-1</sup>. La modificación realizada aumentó la concentración de grupos carbonilo considerados como sitios activos eficientes en la transferencia de electrones y por consiguiente la reducción de colorantes azoicos. Por otro lado, con las 5 modificaciones

realizadas al CAP comercial se obtuvieron conversiones mayores de NO. En general estas modificaciones aumentaron la cantidad de nitrógeno en la superficie del CAP comercial, y el incremento en la tasa de NO oxidado a NO<sub>2</sub> presentó una fuerte correlación con la cantidad de nitrógeno en la superficie (nitrógeno pirrólico o N-5) y nitrógeno piridínico o N-6) [69].

**Tabla 4.** Reducción y oxidación de compuestos azoicos e inorgánicos catalizada por materiales carbonosos comerciales y sus modificaciones.

Material carbonoso	Compuesto	Modificaciones	Remoción (%) <sup>a)</sup>	Ref.
Fibra de carbón activado  (KoTHmex modelo TC-66C)	Rojo de metilo	1) Sin modificar	85.29	[15]
		Oxidación química: HNO <sub>3</sub> 8 M en un tiempo de reacción de	80.61	
		2) 1 h 3) 2 h	91.01	
Carbón activado en polvo  (Norit RX3 Extra)	Óxido nítrico (ON)	1) Sin modificar	78	[69]
		2) Oxidación química: HNO <sub>3</sub>	88	
		3) Oxidación química: 5% de O <sub>2</sub> a 425°C	86	
		Tratamiento térmico: a 600 °C con flujo de N <sub>2</sub> más	87	
		4) Urea	87	
		5) Melamina	87	
6) Urea a 200 °C	88			

<sup>a)</sup> Remoción atribuida a la reducción de grupo azo y oxidación de NO a NO<sub>2</sub>.

## 2.1 Análisis de la literatura en la reducción de compuestos orgánicos catalizada por materiales carbonosos

La reducción de compuestos orgánicos recalcitrantes en el agua catalizada por materiales carbonosos ha sido previamente estudiada, obteniéndose información que respalda su función como catalizadores y expone los diversos factores que influyen en sus propiedades catalíticas. A continuación, en la **Tabla 5** se relacionan diferentes estudios donde se han usado materiales carbonosos y sus modificaciones como catalizadores, en la reducción de grupos

funcionales como los nitro o azo de los compuestos nitroaromáticos y azoicos respectivamente, en presencia de un agente reductor o donador de electrones.

En la **Tabla 5** se muestran los resultados de un análisis de la literatura realizado, donde se presentan los principales aspectos de cada investigación. Se han estudiado diversos materiales carbonosos como CA, NTC y NTCMP, los cuales han sido utilizados como catalizadores en la eliminación de compuestos nitroaromáticos y azoicos. Los compuestos nitroaromáticos estudiados fueron reducidos desde su grupo nitro a grupo amino, y los azoicos desde su grupo azo a su respectiva amina aromática. Además, a estos materiales se le realizaron diversas modificaciones, siendo las más comunes las modificaciones ácidas y básicas por diferentes tratamientos. Los métodos utilizados modificaron las propiedades texturales y químicas de los materiales carbonosos (concentración de grupos funcionales), mejorando en la mayoría de los estudios las propiedades catalíticas de estos materiales. Así mismo, en la mayoría de los estudios mencionados (6 de 8 estudios) reportaron que la reducción catalítica fue derivada principalmente de los grupos carbonilo presentes en los materiales carbonosos y en menor proporción los grupos nitrogenados como la piridina (N-6), pirrol (N-5) y nitrógeno cuaternario (N-C).

Los estudios presentados en la **Tabla 5** demuestran que la presencia estratégicamente de grupos funcionales en estos materiales carbonosos cumple un papel fundamental en la remoción de compuestos nitroaromáticos y azoicos presentes en el agua, que en la mayoría de los estudios se llevó a cabo en un tiempo menor a 1 día.

**Tabla 5.** Reducción de compuestos nitroaromáticos y azoicos catalizada por materiales carbonosos.

Material carbonoso	Comp. <sup>a)</sup>	Condiciones de reacción	Modificaciones	Remoción (%) <sup>b)</sup>	Tiempo aprox. (h)	Principal sitio activo (centro redox)	Ref.		
Fibra de carbón activado (FCA)	RM	[RM] <sub>0</sub> : 0.2 mM (2E-4 M) Donador e <sup>-</sup> : Na <sub>2</sub> S Material: 12 mg (200 mg/L) Temperatura: 28 °C Sistema: Lote – anaerobio	1) Sin modificar	85.29	13	Grupos oxigenados: carbonilos	[15]		
			Oxidación química: HNO <sub>3</sub> 8 M en un tiempo de reacción de	2) 1h				80.61	
				3) 2 h				91.01	
Fibra de carbón activado (FCA)	4NF	[4NF] <sub>0</sub> : 0.5 M [3NF] <sub>0</sub> : 0.5 M Donador e <sup>-</sup> : Na <sub>2</sub> S a 0.1 M Material: 3.9 a 7.5 mg Temperatura: 25 °C Sistema: Lote – anaerobio	1) Sin modificación	60	360	Grupos oxigenados: carbonilos	[12]		
				2) Oxidación química: HNO <sub>3</sub> 7.68 M				92	
				3) Reducción térmica: a 700°C con: H <sub>2</sub> :He <sub>2</sub> (1:99%)				20	
	3CNB			1) Sin modificación	79	12	Grupos oxigenados: carbonilos	[12]	
					2) Oxidación química: HNO <sub>3</sub> 7.68 M				85
					3) Reducción térmica: a 700°C con: H <sub>2</sub> :He <sub>2</sub> (1:99%)				75
Nanotubos de carbono (NTC)	NB	[NB] <sub>0</sub> : 0.39 M Donador e <sup>-</sup> : H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O Material: 100 mg Temperatura: 60 °C Sistema: Lote – anaerobio	1) Oxidación química: HNO <sub>3</sub>	21.9	3	Grupos oxigenados: carbonilos	[16]		
				2) Tratamiento químico: HNO <sub>3</sub> + PhNHNH <sub>2</sub>				6.2	
				3) Reducción térmica: a 500°C con Ar				78.9	
				4) Tratamiento químico: 500°C con Ar + PhNHNH <sub>2</sub>				36.5	
Nanotubos de carbono multipared altamente grafitado (NTCMP)	NB	[NB] <sub>0</sub> : 0.39 M Donador e <sup>-</sup> : H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O Material: 10 mg Temperatura: 100 °C Sistema: Lote – anaerobio	1) Sin modificación	61.7	12	Grupos oxigenados: carbonilos	[17]		
			Tratamiento químico: no covalente con Fenantraquinona, método en fase	2) Líquida				74	
				3) Sólida				90.8	
Nanotubos de carbono (NTC)	NB	[NB] <sub>0</sub> : 0.39 M Donador e <sup>-</sup> : H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O Material: 20 mg Temperatura: 95 °C Sistema: Lote – anaerobio	1) Oxidación química: HNO <sub>3</sub>	74.2	4	Grupos oxigenados: carbonilos	[80]		
				2) Oxidación química: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>				98.7	

Material carbonoso	Comp. <sup>a)</sup>	Condiciones de reacción	Modificaciones	Remoción (%) <sup>b)</sup>	Tiempo aprox. (h)	Principal sitio activo (centro redox)	Ref.
Carbón nanoporoso dopado con nitrógeno (polvo)	NB	[NB] <sub>0</sub> : 80 μM (8E-5 M) Donador e <sup>-</sup> : Na <sub>2</sub> S Material: 10 mg (250 mg/L) Temperatura: 30 °C Sistema: Lote – anaerobio	1) Oxidación química: HNO <sub>3</sub> 4M	26	1	Grupos oxigenados: carbonilos y Grupos nitrogenados <sup>c)</sup> : N-5, N-6 y N-C	[73]
			2) Reducción térmica: a 800°C con Ar	92			
Nanotubos de carbono multipared (NTCMP)	4NF	[4NF] <sub>0</sub> : 0.03 mM (3E-5 M) Donador e <sup>-</sup> : NaBH <sub>2</sub> Material: 10 mg Temperatura: 25 °C (ambiente) Sistema: Lote – anaerobio	1) Sin modificar	19	0.11	Grupos nitrogenados <sup>c)</sup> : N-5, N-6 y N-C	[8]
			2) Melamina (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> ) a 600 °C	76			
			3) Melamina a 800°C	59			
			4) Trifenilfosfina ((C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P) a 1000 °C	9			
			5) H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> a 1000 °C	80			
			6) Azufre (S <sub>8</sub> ) a 600 °C	69			
Carbones porosos dopados con nitrógeno (polvo)	4NF	[4NF] <sub>0</sub> : 0.08 mM (8E-5 M) Donador e <sup>-</sup> : NaBH <sub>2</sub> Material: 1 mg Temperatura: 25 °C Sistema: Lote – anaerobio	1) Material activado con KOH sin dopaje: rábano como precursor carbonoso.	Nula	0.20	Grupos nitrogenados <sup>c)</sup> : N-C	[81]
			2) Dopaje: Úrea (CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) a 800 °C	98			

<sup>a)</sup> Comp.: compuesto; RM: rojo de metilo; 4NF: 4-nitrofenol; 3CNB: 3-cloronitrobenceno; NB: nitrobenceno.

<sup>b)</sup> Remoción atribuida a la reducción de grupo nitro a amino y grupo azo a amina aromática.

<sup>c)</sup> N-5: pirrol, N-6: piridina, N-C: nitrógeno cuaternario



Hasta ahora, los grupos carbonilo y algunos grupos nitrogenados han sido considerados como los responsables de catalizar las reacciones redox de transformación de nitroaromáticos. Sin embargo, la mayor actividad catalítica solo está correlacionada con la mayor concentración de grupos funcionales en la superficie de los materiales carbonosos, lo cual pudo observarse en gran parte de las investigaciones presentadas en la **Tabla 5**. A continuación, se detallan los estudios más relevantes al respecto.

Amézquita García *et al.* [12] estudiaron la reducción química del 4NF y 3CNB catalizada por FCA en presencia de  $\text{Na}_2\text{S}$ , la cual fue modificada por 1) oxidación química con  $\text{HNO}_3$  y 2) reducción térmica a  $700^\circ\text{C}$  bajo atmósfera inerte ( $\text{H}_2:\text{He}_2$  (1:99%)). Reportaron a los grupos carbonilo como los principales sitios activos en la reducción los respectivos nitroaromáticos, al correlacionar la mayor cantidad estos grupos (determinado por la caracterización Boehm) con la capacidad de reducción del 4NF y 3CNB. Para este caso, con la FCA oxidada se obtuvo una mayor conversión catalítica y su modificación con  $\text{HNO}_3$  incrementó la concentración de grupos carbonilo (quinonas) 1.68 veces.

Por otra parte, Liu *et al.* [73] modificaron un carbón poroso dopado con nitrógeno, obteniendo una muestra oxidada (CN-1) y otra reducida térmicamente (CN-2). Los carbones CN-1 y CN-2 se probaron como catalizadores en la reducción de NB en presencia de  $\text{Na}_2\text{S}$ . Ambos materiales lograron catalizar la reducción del nitroaromático removiendo la totalidad del compuesto en el agua, sin embargo, el material CN-2 presentó una mayor velocidad de reacción que el material CN-1, con base en la constante de velocidad de primer orden obtenida ( $2.50 \text{ h}^{-1}$  frente a  $0.283 \text{ h}^{-1}$ ). En este estudio, reportaron como sitios activos

principales en la actividad catalítica a los grupos nitrogenados como pirrol (N-5), piridina (N-6) y nitrógeno cuaternario (N-C), correlacionando la actividad catalítica que presentó el material CN-2, en el cual como resultado del tratamiento térmico, la concentración de grupos que contienen oxígeno se redujo significativamente y los grupos nitrogenados se convirtieron en los principales grupos funcionales de la superficie, siendo mayor la concentración de N-5, N-6 y N-C que en el material CN-1. No obstante, atribuyeron a la presencia de grupos carbonilo como una contribución clave a la alta actividad catalítica que presentaron los materiales.

Wu *et al.* [16] utilizaron fenilhidrazina (valorante para cuantificar el contenido de grupos carbonilo) para neutralizar grupos carbonilo en NTC, posteriormente evaluaron la actividad catalítica del material en la reducción de nitrobenceno y encontraron que ésta disminuyó proporcionalmente con la caída en la concentración de los grupos carbonilo.

Para corroborar que los sitios activos responsables de la actividad catalítica son los grupos carbonilo, es necesario realizar más estudios que involucren la medición (aparición y desaparición) de estos grupos. Para considerar que los grupos carbonilos son catalizadores se deben cumplir varios requisitos 1) la velocidad de la reacción aumenta por la presencia de una mayor concentración de grupos carbonilo en la superficie de los CA, 2) la concentración de estos grupos permanece constante antes y después de la reacción. Hasta ahora la mayoría de los trabajos ha probado el primer punto, sin embargo, no hay suficiente evidencia que indique que otros grupos funcionales como los nitrogenados u otros elementos metálicos usados en la síntesis de los CA

también actúan de forma sinérgica con los grupos carbonilo para beneficiar el proceso catalítico.

Una forma de saber que los grupos carbonilo son los responsables absolutos del proceso catalítico es eliminarlos por completo de la superficie y observar su efecto en la catálisis. Por lo tanto, la neutralización selectiva de grupos carbonilo superficiales puede soportar la hipótesis de su función como catalizadores. Un posible resultado es que cuando se neutralicen los grupos funcionales carbonilo la catálisis se detenga. En otro escenario, la catálisis puede afectarse o incrementarse, lo cual indicará el rol de otros grupos funcionales en el proceso catalítico. En cualquier caso, la neutralización de grupos carbonilo merece estudio. Esto permite inferir que aún existe un amplio campo por explorar al respecto, convirtiéndose en un área de oportunidad para investigar.

## **2.2 Catálisis**

Se denomina catálisis al fenómeno que transcurre cuando un catalizador participa en una reacción química, cambiando las propiedades cinéticas del sistema reaccionante [82]. Una reacción química es el proceso en el que una o más sustancias se convierten en otras sustancias [83]. En las reacciones químicas es igual de importante estudiar la formación de productos como también la rapidez con la que estas ocurren, es decir su cinética química. La cinética química es el campo de la química que estudia la rapidez o las velocidades de las reacciones [84]. La rapidez de una reacción química o también conocida como velocidad de reacción es el cambio de concentración de los reactivos o productos

por unidad de tiempo, y uno de los factores que influyen en este proceso es la presencia de un catalizador [83]. Por esta razón, es la utilidad de la catálisis que, a través de catalizadores tiene como fin conseguir en un proceso el máximo grado de transformación y la mayor selectividad del producto en el menor tiempo posible.

La catálisis puede ser homogénea o heterogénea. La catálisis homogénea se refiere a los procesos en los que el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos. Por el contrario, en la catálisis heterogénea el catalizador y los reactivos se encuentran en distintas fases [15], y a diferencia de la homogénea no se requiere de un proceso adicional para separar el catalizador [85]. En la química industrial y en especial en el tratamiento de emisiones contaminantes se prefiere usar la catálisis heterogénea en lugar de la catálisis homogénea, debido a que es económicamente viable y mejora la facilidad de separación y reutilización de los catalizadores heterogéneos [67,86].

Los catalizadores son entidades o sustancias agregadas a una reacción que aumentan las velocidades de reacción y no toman parte estequiométrica del proceso total (no se transforman o consumen) [82,83]. Así mismo, un catalizador disminuye la barrera de energía que el sistema tiene que superar para convertir los reactivos en productos [84]. Para que un catalizador sea de interés en un proceso químico, es deseable que reúna varias propiedades catalíticas. Las propiedades catalíticas son dinámicas debido a que suelen modificarse con el tiempo de uso del catalizador, y entre las más importantes se encuentran: la actividad, selectividad y estabilidad [87].

- **Actividad catalítica:** se refiere a la velocidad con la cual se induce a la reacción a seguir hacia el equilibrio químico y puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración entre otras [86].
- **Selectividad:** es una medida de la extensión a la cual el catalizador acelera la reacción específica para formar uno o más de los productos deseados. También se define como el porcentaje de reactante consumido que forma los productos deseados [86].
- **Estabilidad:** es la capacidad de un catalizador de mantener sus propiedades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento (meses o años según el tiempo de reacción) [86].

### 2.2.1 Catálisis heterogénea

En la catálisis heterogénea generalmente el catalizador es sólido y la reacción catalítica se lleva a cabo sobre la superficie del sólido. En este caso, el catalizador puede ser una enzima inmovilizada, un grupo de átomos o moléculas sobre la superficie de un sólido (centros o sitios activos) [82]. Aunque algunos catalizadores sólidos se usan en estado puro (el agente activo sólo), la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes: 1) agente o fase activa,

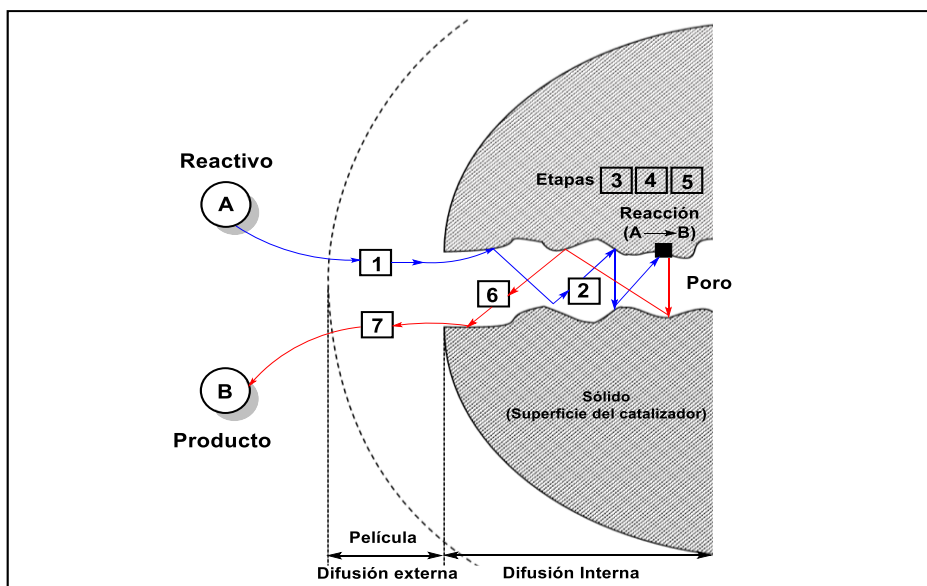
2) soporte y/o 3) promotor. El agente activo también conocido como sitio activo es el sitio específico donde se efectúa la catálisis, por su parte, el soporte tiene como función facilitar la dispersión y estabilidad de la fase catalítica activa y el promotor busca modificar las propiedades del soporte o de la fase activa, sin embargo, no es indispensable en la síntesis del catalizador [86]. El proceso global de una reacción química entre una fase fluida y la superficie de un catalizador sólido involucra las siguientes etapas (**Figura 1**) [82,86]:

1. Difusión de los reactantes desde el seno de la fase fluida a la superficie exterior del catalizador.
2. Difusión de los reactantes en el interior de los poros del catalizador (etapa de transporte de los reactantes).
3. Adsorción de los reactantes sobre los sitios activos de la superficie del catalizador.
4. Reacción de los reactantes adsorbidos en la superficie sobre los sitios activos, para formar los productos.
5. Desorción de los productos hacia la fase fluida cercana a la superficie.
6. Difusión de los productos en los poros hacia el exterior del catalizador.
7. Difusión de los productos desde la superficie externa del catalizador hacia el seno del fluido que la rodea.

Las etapas 3, 4 y 5 corresponden a la transformación química y son tenidas en cuenta en la cinética de la reacción. En estas etapas, la primera (etapa 3) convierte un sitio activo del catalizador en un intermediario superficial de la reacción, mientras que en la última etapa (etapa 5) los sitios activos son regenerados [82]. De esta manera, el ciclo se repite constantemente y por lo

tanto un gran número de moléculas de producto se generan en un solo centro activo [82]. Sin embargo, llega un punto en cual el catalizador se desgasta, presenta envenenamiento de sitios activos y posteriormente desactivación térmica.

Finalmente, en las otras etapas (1, 2, 6 y 7) ocurren dos procesos difusionales importantes en la catálisis heterogénea. El primer proceso es la transferencia de materia desde la superficie externa del catalizador hacia el seno del fluido y viceversa, y el segundo proceso es el transporte de materia en los poros del catalizador [82].



**Figura 1.** Esquema global de una reacción catalítica heterogénea. Figura modificada de [82].

Una reacción química en un proceso de catálisis heterogénea puede sufrir la influencia de uno o más factores incluyendo los siguientes [83,86]:

- Estado físico y concentración de los reactivos.
- Factores de dinámica de fluidos, por ejemplo, la velocidad másica.

- Características del catalizador, como propiedades texturales (porosidad, área superficial) y químicas (punto de carga cero, grupos funcionales superficiales).
- Características de difusión de los reactantes y productos fluidos.
- Energías de activación necesarias para la adsorción y desorción de reactantes y productos fluidos sobre los sitios activos
- Factores térmicos tales como temperatura y características del transporte del calor.

Las propiedades catalíticas del catalizador sólido finalmente se ven afectadas por estos factores, y por consiguiente la cinética de la reacción química también. Por ejemplo, 1) la actividad catalítica puede incrementarse usualmente elevando la temperatura, aunque de esta manera se puede acortar la vida del catalizador o incrementar reacciones indeseables. 2) La selectividad puede variar usualmente con la presión, temperatura, composición de los reactantes, extensión de la conversión y naturaleza del catalizador, y por lo cual se debe hablar de la selectividad de una reacción catalizada bajo condiciones específicas. 3) La estabilidad del catalizador se va afectando, debido a que éste pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción [86].

### **2.3 Carbones activados como catalizadores**

Los CA se consideran materiales carbonosos heterogéneos que pueden ser incorporados como catalizadores eficientes en la catálisis heterogénea libre



de metales debido a sus propiedades texturales y químicas, la cuales pueden presentar diferencias de una muestra a otra (lotes), e incluso proviniendo del mismo productor y tipo de precursor [47,88]. Las propiedades finales de los CA dependerán significativamente de su proceso de fabricación, desde el origen del precursor carbonoso hasta las condiciones de carbonización y agentes activadores utilizados [89].

Se han desarrollado una gran cantidad de procesos para fabricar CA, sin embargo, la mayoría de los procesos consisten en la pirólisis o carbonización del material de partida, seguido de una etapa de oxidación controlada que tiene como propósito activar el carbón [89]. Estas dos etapas pueden llevarse a cabo por separado o simultáneamente, lo cual dependerá de la forma de activación que se desee utilizar, ya sea una activación térmica o física o activación química. Por ejemplo 1) la activación térmica involucra primero la carbonización del material precursor, seguido de una activación mediante tratamiento térmico a altas temperaturas (800 a 1100 °C) bajo flujo de gas ligeramente reactivo (p. ej. vapor de agua, CO<sub>2</sub>, entre otros), y 2) en la activación química primero se impregna el material precursor con agentes deshidratantes (p. ej. ZnCl, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, NaOH, KOH) y luego se carboniza a temperaturas entre 400 a 900 °C, este es el caso donde la carbonización y activación se realizan conjuntamente [90].

En la activación térmica, la carbonización previa del material carbonoso implica la eliminación de especies no carbónicas y la producción de una masa de carbono fijo (char) con una estructura porosa rudimentaria [91]. Posteriormente con la activación térmica se gasifican (eliminación) de manera selectiva los átomos de carbono individuales [74]. Durante este paso el gas oxidante erosiona

cada vez más la superficie interna del carbón, desarrolla una red extensa y fina de carbono, y convierte átomos que se encuentran en la superficie a formas químicas específicas (p. ej. óxidos) que pueden tener capacidades de adsorción selectiva [89].

La activación química suele realizarse cuando la materia prima es madera o turba (material lignocelulósico). Los materiales finamente molidos se mezclan con una solución concentrada del agente deshidratante (sustancia oxidante) para producir la degradación de la materia celulósica [89]. Los mecanismos para estas activaciones son todos diferentes según el agente oxidante utilizado [74]. En términos generales, durante la carbonización se produce una deshidratación del material celulósico, lo que da como resultado la aromatización del esqueleto de carbono y la creación de la estructura porosa. La impregnación puede provocar la fragmentación de la celulosa y otros componentes de la materia prima, como la hemicelulosa y la lignina. Todos los productos químicos utilizados son agentes deshidratantes e inhiben la formación de alquitrán; en consecuencia, el rendimiento del proceso es relativamente grande (hasta alrededor del 30% en peso, mucho mayor que en el método de activación térmica). La activación química con respecto a la térmica tiene otras posibles ventajas como su 1) simplicidad al no necesitar la carbonización previa del precursor, 2) usa temperaturas de activación más bajas, 3) promueve un buen desarrollo de la estructura porosa, y 4) obtiene mayores rendimientos [89].

En cuanto a la influencia del proceso de síntesis de los CA en sus propiedades texturales y químicas, a continuación, se presenta algunos ejemplos.

1. La activación por CO<sub>2</sub> y vapor de agua produce CA con diferentes porosidades. El CO<sub>2</sub> produce un desarrollo continuo de microporosidad estrecha y el vapor de agua, a diferencia del CO<sub>2</sub>, conduce a CA con menor volumen de microporos debido al ensanchamiento a una gran porosidad desde el inicio del proceso de activación [74].
2. En la activación química con ZnCl, las variables que inciden directamente en el desarrollo de porosidad son la cantidad de ZnCl incorporado en el precursor y la temperatura de tratamiento térmico. Cuanto mayor es el grado de impregnación mayor es el tamaño de los poros y el aumento de las temperaturas de carbonización del precursor impregnado produce un aumento de la densidad aparente y a una disminución de la porosidad del CA final [89].
3. En la activación química de fibras de brea de alquitrán de hulla con NaOH y KOH, el NaOH desarrolló el valor más alto de porosidad y el KOH desarrolló CA con una distribución de tamaño de microporos estrecha [74]. La temperatura de activación utilizada también permite clasificar los CA en dos clases, y así observar la relación entre la temperatura utilizada y la naturaleza de la superficie del CA final. Se encuentran los CA tipo H y tipo L producidos utilizando altas temperaturas (>750 °C) y bajas temperaturas (200 a 400 °C) de activación respectivamente.
4. Los CA tipo H son hidrófobos, adquieren una carga positiva cuando se sumergen en agua mediante la adsorción de iones H<sup>+</sup>, y predominan los óxidos de superficie básicos como quinonas, hidroxilos y fenólicos [89].

5. Los CA tipo L son hidrófilos, adquieren una carga negativa cuando se sumergen en agua al adsorber los iones OH, predominan los óxidos ácidos como grupos carboxilo, hidroxilo fenólico, carbonilo (tipo quinona), ácido carboxílico, anhídrido, lactona y peróxido cíclico [89].

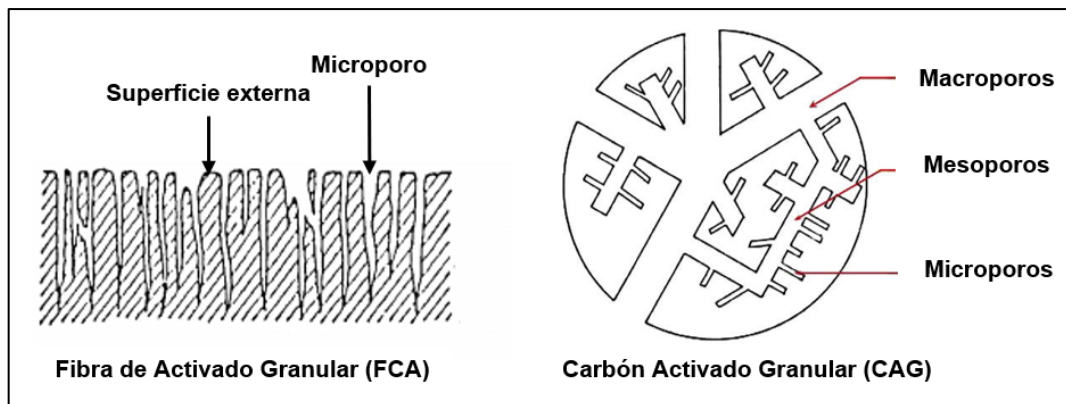
El proceso de fabricación de CA difiere en algunos aspectos según su forma final de presentación. Por ejemplo, para un CA en forma de tela se requiere primero de la formación de fibras o tejidos (telas) previo a su activación. La producción de TCA comienza con la conversión de polímeros precursores en fibras precursoras mediante hilado de fibras. Los principales polímeros en bruto actuales utilizados son celulosa (rayón), PAN, resina polifenólica y brea. Las fibras producidas pueden tener una forma de filamento continuo o una forma cortada. Las fibras discontinuas o cortadas se hilan para formar hilos (hilados), y después utilizarlos en la formación de telas. La formación de telas se puede llevar a cabo con tres enfoques: tejiendo 1) hilados (telas tejidas) o 2) hilados de punto (tejidos de punto) o 3) utilizando directamente la fibra para hacer telas no tejidas sin hilar (p. ej. el papel). Finalmente, después de obtener la tela de carbón o textil, se continua con alguno de los procesos de activación previamente descrito, para finalmente obtener la TCA. Por otro lado, cuando el filamento es continuo se procede con la carbonización y activación de las fibras para obtener FCA, que después se pueden hilar para conseguir las TCA [18].

A continuación, se describen las principales propiedades texturales y químicas de los CA y se menciona por qué estas propiedades 1) le permiten a CA poseer propiedades catalíticas y 2) cómo podrían influir en su función como catalizadores.

### 2.3.1 Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los CA se refieren a la estructura porosa del material que permite el tránsito de las distintas moléculas reaccionantes hacia y desde la superficie del sólido. Algunas de las propiedades texturales de interés en la catálisis son: diámetro o tamaño de poro, volumen promedio de poros, distribución de tamaños de poros y área superficial específica. El CA está lleno de espacios (también llamados agujeros, huecos, poros) que presentan una densidad de electrones cero, sin embargo, estos poros poseen fuerzas intensas de van der Waals (desde la proximidad de los átomos de carbono) y son responsables en gran parte del proceso de adsorción [74].

La porosidad se define como la relación entre el volumen total de poros y el volumen de la partícula o aglomerado [92]. Los CA contienen una red compleja de poros de varias formas y tamaños [89]. Según la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) los poros presentes en los CA son clasificados como nanoporos, que a su vez se pueden clasificar en microporos ( $\Phi < 2 \text{ nm}$ ), mesoporos ( $2 \text{ nm} < \Phi < 50 \text{ nm}$ ) y macroporos ( $50 \text{ nm} < \Phi < 100 \text{ nm}$ ) (**Figura 2**). Adicionalmente, los microporos se han clasificado en estrechos o ultramicroporos ( $\Phi < 0.7 \text{ nm}$ ) y en anchos o supermicroporos ( $0.7 \text{ nm} < \Phi < 2 \text{ nm}$ ). La distribución de tamaño de poros (PSD por sus siglas en inglés) se conoce como el volumen de poros para cada tamaño de poro y el volumen de poros representa el volumen total de los poros en una partícula de CA por unidad de masa del CA y es expresado en  $\text{cm}^3/\text{g}$  [89].



**Figura 2.** Ilustración esquemática de la estructura de poros de una FCA y CAG. Figura modificada de [93,94].

Por otra parte, según la IUPAC la superficie para materiales porosos como el CA puede subdividirse en una superficie externa y una superficie interna, pero con dos significados diferentes: 1) en el caso general, la superficie externa se define como la superficie exterior de los poros, mientras que la superficie interna es la superficie de todas las paredes de los poros; y 2) en presencia de microporosidad, se ha vuelto habitual definir la superficie externa como la superficie no microporosa [92]. Como propiedad textural del CA se calcula el área superficial específica, la cual se define como área superficial por unidad de masa del CA y se expresa en  $\text{m}^2/\text{g}$  [95]. La estructura porosa del CA influye fuertemente en su área específica, por ejemplo, los CA microporosos suele presentar mayor área superficial específica [96].

La porosidad y la superficie específica del CA como catalizador son propiedades texturales importantes en varias de las etapas de la catálisis heterogénea, debido a las siguientes razones. 1) La mayoría de las reacciones químicas suceden en el interior de los poros, o bien, los mismos poros constituyen el sitio de reacción [86]. 2) Una de las etapas indispensables del proceso es la

adsorción y el tamaño de poros puede causar limitaciones difusionales según el tamaño de las moléculas reactantes, es decir, en la transferencia de masa y esto a su vez afecta la velocidad de reacción [82]. 3) La reacción catalítica ocurre en la interfase fluido-sólido, y un área de interfase extensa puede ser útil para alcanzar una velocidad de reacción conveniente. Teniendo en cuenta que el área superficial específica está en función de la porosidad, al presentar el CA variedad de nanoporos hasta el nivel de microporos, estos poros proporcionan el área que se necesita para tener una velocidad de reacción elevada [97].

### **2.3.2 Química superficial**

La química superficial de los CA determina sus propiedades fisicoquímicas como catalizadores, y está definida en gran medida por la presencia de distintos heteroátomos formando parte de la estructura química del carbón como grupos funcionales [98]. Las propiedades fisicoquímicas de los CA más relevantes y que son de interés en su función como catalizador son la concentración de sitios activos y carga superficial neta [99]. Estas propiedades permiten describir la forma en que el CA puede reaccionar con una sustancia o molécula para mediar la formación de otras sustancias [83].

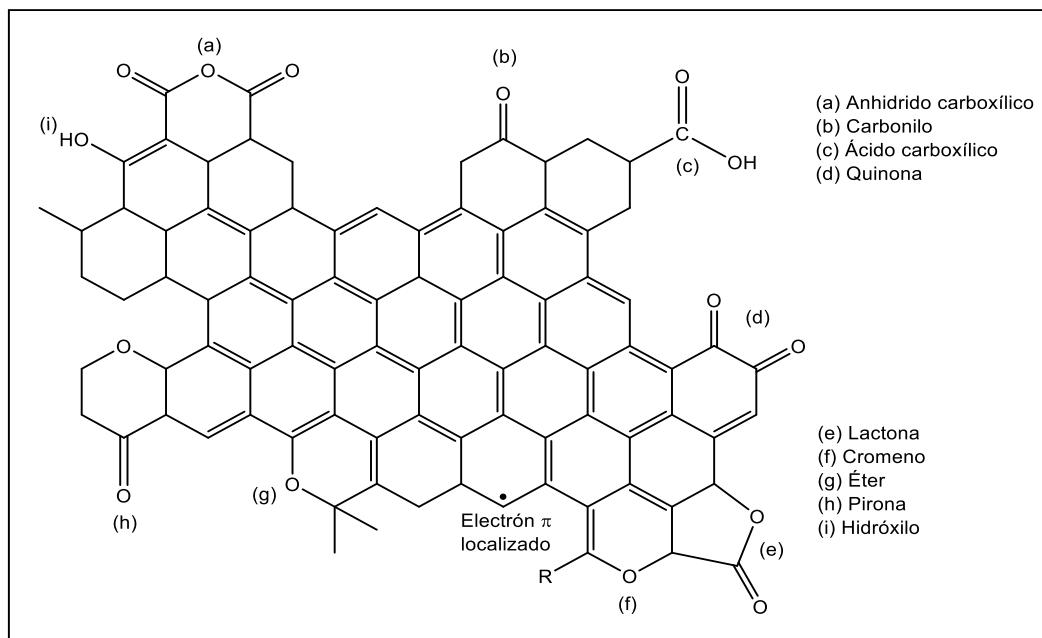
En la superficie del CA se pueden distinguir dos regiones diferentes 1) una región rica en electrones  $\pi$  ubicadas en los planos basales del grafeno, no polar e hidrofóbica y 2) una región hidrofílica que contiene diversos grupos funcionales [88,100]. La formación de varios grupos funcionales está determinada por la reactividad de los materiales carbonosos. Frente a esto, se ha considerado que existen diferencias marcadas entre la reactividad de átomos de carbono con

enlaces covalentes carbono-carbono ubicados dentro de la lámina de grafeno (plano basal) y los ubicados en sus bordes de tipo del tipo zig-zag o tipo silla de montar [98]. Los sitios de borde de lámina de grafeno se han estimado como aquellos de mayor reactividad [101], debido a estos átomos de carbono están en un estado de valencia insaturado y consecuentemente, interaccionan más con el medio que el resto de átomos del plano basal [102]. Estos son sitios activos susceptibles de adsorber y reaccionar con mayor facilidad, ya sea en la formación de grupos funcionales o en el proceso de adsorción.

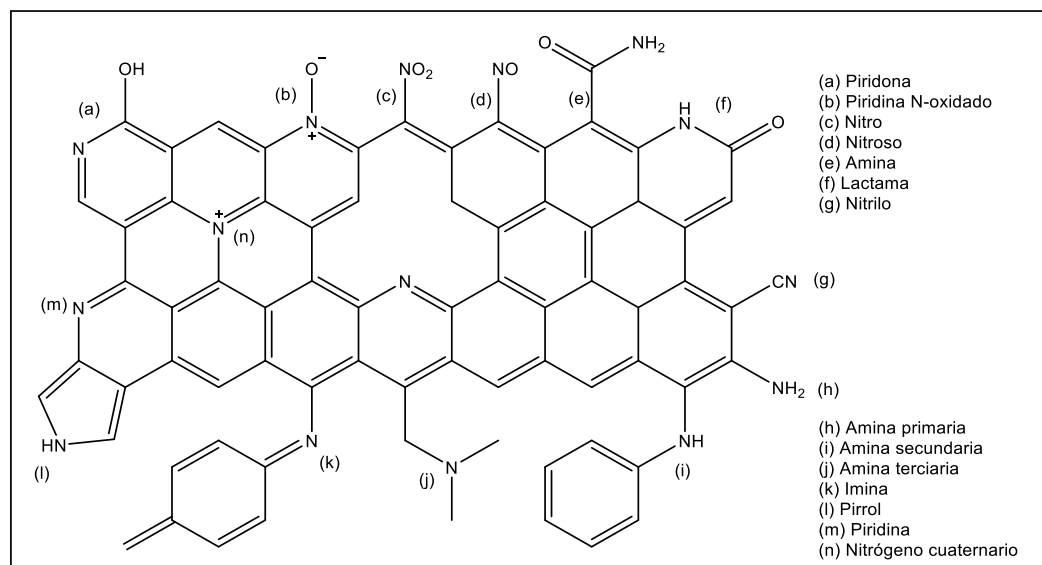
En la superficie de los CA se encuentran heteroátomos como el oxígeno, nitrógeno, hidrógeno, azufre y halógenos, los cuales están presentes en los precursores carbonosos utilizados en la síntesis del CA o también pueden ser introducidos posteriormente por diversos tratamientos químicos. La presencia de estos heteroátomos permite la existencia de grupos funcionales, que se definen como el centro de reactividad de las moléculas orgánicas [83], en este caso de la gran parte de la superficie del CA. Los heteroátomos más frecuentes son el oxígeno y el nitrógeno, por lo cual los grupos funcionales superficiales del CA ampliamente estudiados son en primer lugar, las especies oxigenadas y posteriores los grupos nitrogenados. Los grupos funcionales oxigenados se pueden clasificar principalmente en grupos 1) ácidos (p. ej ácidos carboxílico, hidroxilos con valores de  $pK_a = \sim 5$  y  $\sim 15$  respectivamente) y 2) básicos (p. ej carbonilo, aldehído con valores de  $pK_a = \sim 20$ ). Por otra parte, el contenido de grupos nitrogenados en los CA suele ser bajo alrededor de un 3% y su presencia en la superficie puede contribuir a la basicidad global del CA al contar con grupos como las aminas



( $pK_a = \sim 40$ ) [83,102]. En las **Figura 3** y **4** se muestran los tipos de grupos funcionales oxigenados y nitrogenados más comunes.



**Figura 3.** Grupos funcionales oxigenados más frecuentes en la superficie del material carbonoso. Figura modificada [102]



**Figura 4.** Grupos funcionales nitrogenado más frecuentes en la superficie del material carbonoso. Figura modificada de [98]

El CA al entrar en contacto con una solución acuosa genera una carga en su superficie como resultado de las interacciones entre los iones presentes en la solución y los grupos funcionales superficiales del CA [103]. Por consiguiente, la carga superficial del CA está en función del tipo de iones presentes, las características químicas de la superficie del CA y el pH de la solución. La carga superficial neta de un sólido se puede conocer a partir del punto de carga cero (PCC), ya que el PCC varía en respuesta a esta propiedad. El PCC se define como el pH donde la carga superficial neta (externa e interna) resultante de la adsorción de los iones determinantes de potencial,  $H^+$  y  $OH^-$ , es cero [104]. Es decir, la superficie del sólido es neutra y el número de cargas negativas y positivas es igual. Finalmente, para valores de pH debajo del PCC, la carga superficial es positiva dado que se adsorbe una mayor cantidad de  $H^+$  y por encima del PCC la carga es negativa.

La concentración de grupos funcionales y carga superficial de los CA son propiedades químicas influyentes en su función como catalizador principalmente por las siguientes razones:

1. Varios de los grupos funcionales superficiales del CA han sido considerados como sitios activos (sitio específico de un catalizador heterogéneo donde se efectúa la catálisis) en la transformación catalítica de compuestos orgánicos. Un ejemplo de estos sitios activos son los grupos oxigenados como los carbonilo aislados o dispuestos en forma de quinona, que presentan características de un mediador redox, al poseer la capacidad para aceptar y donar electrones en sentido inverso en forma de reacciones redox quinona/hidroquinona [12,16,70]. Sin embargo, estos grupos no son los

únicos grupos funcionales que condicionan el comportamiento catalítico del CA, también se han reportado como sitios activos a los grupos nitrogenados como el N-5, N-6 y N-C [8,81]. La presencia de estos grupos funcionales en el CA es esencial, dado que el número de moléculas de reactivo convertidas a productos en un intervalo de tiempo dependerá en gran medida del número de sitios activos disponibles [83].

2. La carga superficial neta del CA y PCC aportan información referente a la afinidad que presenta la molécula orgánica (compuesto) con la superficie del CA, y cómo esto influye en su adsorción y posteriormente en la velocidad de transformación del compuesto con el CA como catalizador.

## **2.4 Métodos de modificación de TCA**

Los CA son materiales versátiles en su química y física superficial que se pueden moldear de acuerdo con los usos finales que se requieran. Las modificaciones realizadas a los CA buscan adaptar propiedades químicas y/o texturales en específico de estos materiales, con el propósito de influir en su función como adsorbentes y catalizadores. Existen diversos métodos tanto químicos como térmicos utilizados para tal fin [104], sin embargo, a continuación, se describen lo de interés para este estudio.

### **2.4.1 Oxidación química**

La oxidación de la superficie del CA el método más utilizado y tradicional de modificación de la superficie de materiales carbonosos [104]. Se puede

realizar en fase gaseosa o líquida. La oxidación en fase gaseosa es conocida como oxidación seca, y en esta el CA se coloca en contacto con gases oxidantes como vapor de agua,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ . Contrario a la oxidación en fase líquida u oxidación húmeda, el CA reacciona con una solución de agentes oxidantes como el  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{KIO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , entre otros [88]. La oxidación húmeda es mucho más compleja que la seca y da como resultado cambios más severos en la química de la superficie del CA [104]. En este tipo de oxidación la temperatura es un factor importante, dado que cuanto más alta es la temperatura y más fuerte el oxidante, más oxidada está la superficie del CA y en algunos casos puede destruir considerablemente la estructura del CA [104,105].

Como resultado de la oxidación se forman en la superficie del CA varios grupos que contienen oxígeno, generalmente con una población predominante de grupos débilmente ácidos como los fenoles cuando se usa  $\text{H}_2\text{O}_2$  y de grupos carboxílicos cuando la oxidación se realiza con oxidantes fuertes como el  $\text{HNO}_3$  y  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  [104]. Además de obtener un aumento en el contenido de oxígeno, puede resultar también en la incorporación de nitrógeno en la superficie del CA cuando se usan oxidantes como el  $\text{HNO}_3$ . Lo anterior probablemente por la introducción de los grupos nitro en los bordes de los planos de grafeno a través del mecanismo de nitración durante la oxidación con respectivas sustancias oxidantes [104,106]. Usualmente, la oxidación aumenta los grupos ácidos y disminuye la basicidad de CA [88].

### 2.4.2 Tratamientos térmicos

La modificación térmica es realizada en atmósfera inerte bajo flujo de agentes reductores como el  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $He$ , entre otros [12,79], y temperaturas altas alrededor de  $600^\circ C$  a  $900^\circ C$ . El principal efecto del tratamiento térmico es 1) la descomposición de los grupos funcionales de la superficie del CA con la liberación de óxidos o gases (p. ej.,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ) y, a veces, 2) cambios en la porosidad del carbono [104]. Generalmente sucede la gasificación de grupos funcionales de oxígeno, lo cual aumenta la basicidad del CA [104]. Los cambios en la porosidad se refieren principalmente a un aumento del volumen de microporos, que puede deberse a la gasificación de grupos oxigenados que estaban ubicados en la apertura de los poros bloqueándolos [88]. Sin embargo, no se ha informado de ningún cambio significativo en el área superficial y otras propiedades texturales [88,107].

Se ha informado que la gasificación de grupos oxigenados evoluciona en la liberación de  $CO_2$  cuando se realiza un tratamiento en un rango de temperatura de  $373-673\text{ K}$  ( $100-400^\circ C$ ) o también  $463-923\text{ K}$  ( $190-650^\circ C$ ) y de  $CO$  en el rango de  $873-1253\text{ K}$  ( $600-980^\circ C$ ) [108]. El  $CO_2$  desprendido normalmente corresponde a los grupos carboxílico y lactona, mientras que el  $CO$  desprendido se atribuye a los grupos quinona, carbonilo e hidroxilo [88,109]. Por otra parte, el tratamiento térmico usando como atmósfera inerte nitrógeno gaseoso ( $N_2$ ) a altas temperaturas ( $\sim 950^\circ C$ ), si bien permite la eliminación de gran parte de los grupos funcionales oxigenados, la superficie resultante es muy activa al dejar átomos de carbono insaturados en los bordes de las láminas de grafeno [107]. Esto puede provocar que la superficie del CA tienda a reoxidarse, como sucedió en el estudio

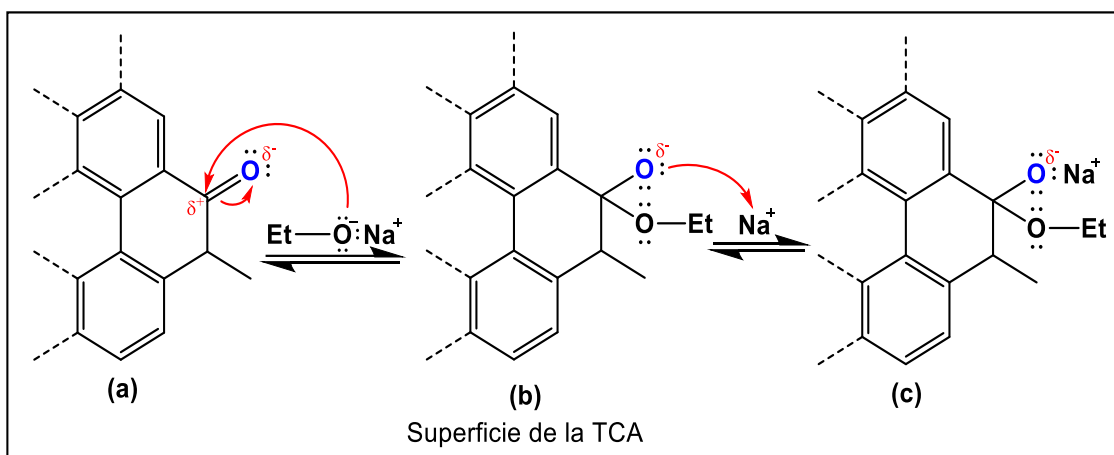
realizado por Menéndez *et al.*, [107] quienes evidenciaron una adsorción de oxígeno significativa en la superficie del CA al volver a exponerlo a O<sub>2</sub> (aire) a temperatura ambiente.

### 2.4.3 Neutralización de grupos carbonilo

Boehm [110] propuso neutralizar los distintos grupos ubicados en la superficie de materiales carbonosos, como los negros de carbón y carbones activados, basados en su fuerza ácida. Es así como usa bases de distinta fortaleza asumiendo que el NaHCO<sub>3</sub> neutraliza ácidos carboxílicos, el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> neutraliza grupos carboxílicos y lactónicos, el NaOH neutraliza ácidos carboxílicos, lactonas y fenoles, mientras que el EtONa reacciona con todas las especies oxigenadas, en especial con carbonilo, e incluso con los ácidos extremadamente débiles (pKa > 15) [102]. Los grupos carbonilo creados o presentes en los CA se pueden modificar mediante la técnica de titulación propuesta por Boehm [110] utilizando EtONa, el cual puede atacar nucleofílicamente los grupos carbonilo y formar sales hemiacetales.

En la neutralización de los grupos carbonilo con EtONa se sugiere que se llevará a cabo la reacción presentada en la **Figura 5**, donde se presenta una sustitución nucleofílica biomolecular (reacción S<sub>N</sub>2) transformando el grupo carbonilo a la sal hemiacetal. En este proceso el oxígeno del grupo carbonilo al ser más electronegativo retira densidad electrónica del carbono (centro electrófilo), el cual es atacado por el par de electrones libres del oxígeno del etóxido (EtO<sup>-</sup>, nucleófilo). Esto genera un movimiento de los electrones π en el carbonilo hacia el oxígeno del EtO<sup>-</sup> y como resultado de este ataque nucleofílico

(Figura 5-a) se forma un hemiacetal (Figura 5-b), dejando unido al carbono un grupo etóxido (hemiacetal) y un átomo de oxígeno con una carga formal negativa, el cual el agua puede protonar fácilmente. Posteriormente, el oxígeno con una carga formal negativa puede atraer también a cationes como el  $\text{Na}^+$  remanente del EtONa usado y presentes en la solución, y finalmente formar una sal de sodio de hemiacetales (Figura 5-c).

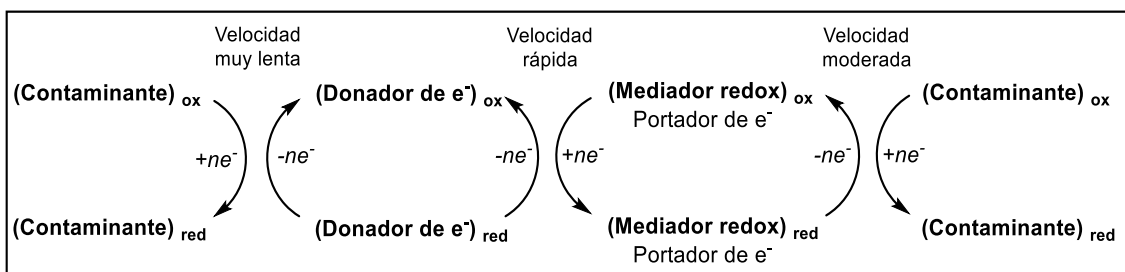


**Figura 5.** Esquematación de la neutralización con etóxido de sodio (EtONa) de grupos carbonilo en la superficie de una tela de carbón activado (TCA)

No ha sido reportado en la literatura que la sal hemiacetal formada en el proceso (Figura 5-c) presente propiedades de TE a diferencia de los grupos carbonilo (Figura 5-a) [12,110]. Con esto se busca demostrar que los materiales modificados con EtONa no tiene propiedades redox al neutralizar los grupos carbonilo, porque de acuerdo con la literatura uno de estos grupos funcionales, aunque sea ínfimo, mejora sus propiedades de transformación de contaminantes.

## 2.5 Transferencia de electrones (TE)

En la reducción abiótica de compuestos nitroaromáticos se presentan reacciones de óxido – reducción (redox), las cuales implican la TE [111,112]. En toda reacción redox debe existir tanto oxidación como reducción y se identifican los agentes oxidante y reductor: 1) el agente oxidante es la sustancia que hace posible que otra sustancia se oxide, quitándole electrones y apropiándose los y 2) el agente reductor es una sustancia que cede electrones, con lo cual hace que otra sustancia se reduzca; el reductor se oxida durante el proceso [83]. La reducción de varios compuestos nitroaromáticos de interés como el 4NF suelen requerir la transferencia de más de un electrón, y cada paso de TE representa una barrera de energía, lo cual influye en la velocidad del proceso de reducción [113]. El paso lento, que es el paso que determina la velocidad de reacción, puede ser acelerado por la acción de compuestos portadores de electrones como los mediadores redox, y facilitar la TE al contaminante [113,114], como se presenta en la **Figura 6**.



**Figura 6.** Representación del sistema de transferencia de electrones. Figura traducida y modificada de Dunnivant *et al.*, [115]



Los mediadores redox son compuestos químicos con actividad electroquímica, que pueden oxidarse y reducirse de manera reversible, transportando los electrones cedidos por un donador de electrones a un compuesto objetivo para su degradación [116,117]. Los mediadores redox deben ser más reactivos que las sustancias donadoras de electrones, presentar al menos dos estados de oxidación que sean cinéticamente más favorables que los estados de oxidación de los reactivos y productos que el mediadores redox está promoviendo [113,114].

En cuando a las teorías de la TE en química orgánica, estas deben satisfacer los criterios de ser simple, capaz de producir inferencias cualitativamente válidas y, si se va a utilizar de forma cuantitativa, ser sencilla de manejar matemáticamente y en términos de relaciones lineales de energía libre (LFER, por sus siglas en inglés) [112]. La teoría de Marcus presenta estas características, y conduce a una relación cuadrática de energía libre (QFER, por sus siglas en inglés) que se aplica a las reacciones de ET donde la energía de activación viene dada por las energías de reorganización interna y externa [113].

## **2.6 Técnicas de caracterización de TCA**

### **2.6.1 Fisisorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>)**

Es una técnica de caracterización textural utilizada para determinar el área superficial específica (m<sup>2</sup>/g), diámetro promedio de los poros (nm) y el volumen de los poros (cm<sup>3</sup>/g). Se basa en el método de adsorción/desorción de un gas a bajas temperaturas, el cual puede ser nitrógeno (N<sub>2</sub>) a 77 K, argón (Ar) o dióxido

de carbono ( $\text{CO}_2$ ). La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 kJ/mol. Por este motivo el nitrógeno es uno de los gases más utilizados. Al colocarse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre las moléculas adsorbidas y la presión a temperatura constante se puede recoger en una isoterma de adsorción [118].

Las isotermas obtenidas en la fisisorción de  $\text{N}_2$  a 77 K: 1) informan sobre el volumen de  $\text{N}_2$  adsorbido físicamente en el sólido a una determinada presión (presión relativa de  $\text{N}_2$ ), 2) corresponden al proceso de adsorción y desorción del  $\text{N}_2$  en el sólido, produciéndose histéresis cuando la isoterma de adsorción no coincide con la de desorción, y 3) permiten también calcular el área superficial del sólido, el tamaño de poro y su distribución, entre otras propiedades texturales. Se pueden identificar o agrupar cinco tipos de isotermas de adsorción, las cuales corresponde a cinco clases de sólidos [119]. Esta clasificación se basa en las diferentes interacciones que pueda tener el sólido con el adsorbato y por tanto está relacionada con la porosidad de adsorbente.

### **2.6.2 Espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X**

Es una técnica utilizada para estudiar la química superficial de las TCA en su superficie más externa. El análisis de superficie por XPS, más comúnmente conocida como espectroscopía de electrones para análisis químico (ESCA), se

logra irradiando la superficie a analizar (muestra) con rayos X blandos monoenergéticos y energía analizando los electrones emitidos. Normalmente se utilizan rayos X de Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) o rayos X de Al K $\alpha$  (1486.6 eV). Estos fotones tienen un poder de penetración limitado en un sólido, del orden de 1-10 nanómetros. Interactúan con los átomos en esta región de la superficie por el efecto fotoeléctrico, haciendo que se emitan electrones. Los electrones emitidos tienen energías cinéticas KE (Kinetic Energy) dadas por [120]:

$$KE = h\nu - BE - \phi_s \quad \text{(Ec.1)}$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón, BE (Binding Energy) es la energía de unión del orbital atómico del que se origina el electrón o energía de enlace, y  $\phi_s$  es la función de trabajo del espectrómetro (que es pequeña y casi constante). De manera que, irradiando el material con fotones de energía bien definida, y midiendo la energía cinética de los electrones emitidos, es posible obtener un espectro de energías de ligadura de los electrones de los átomos. Además de los fotoelectrones emitidos en el proceso fotoeléctrico, se emiten electrones denominados Auger debido a la relajación de los iones energéticos que quedan después de la fotoemisión. Esta emisión de electrones Auger ocurre aproximadamente  $10^{-14}$  segundos después del evento fotoeléctrico. Los electrones que salen de la muestra son detectados por un espectrómetro de electrones de acuerdo con su energía cinética. El analizador normalmente funciona como una "ventana" de energía, aceptando solo aquellos electrones que tienen una energía dentro del rango de esta ventana fija, denominada energía de paso. La exploración de diferentes energías se logra mediante la aplicación de

un campo electrostático variable, antes de llegar al analizador. Este voltaje de retardo puede variar desde cero hasta la energía del fotón. Los electrones se detectan como eventos discretos, y el número de electrones para un tiempo de detección y energía determinados se almacena digitalmente o se registra mediante circuitos analógicos [120,121].

Por otra parte, la técnica XPS puede analizar todos los elementos de la tabla periódica con excepción del hidrógeno (H) y del helio (He). La energía de enlace que se mide por XPS se asocia casi siempre a enlaces de tipo iónico o covalente entre átomos. El espectro XPS está formado por una serie de picos, sobre un *background* (o fondo), producido por los choques inelásticos de los electrones que pierden la mayor parte de su energía antes de abandonar la muestra. La energía de los rayos X usados limita los niveles electrónicos de cada elemento que pueden sufrir fotoionización, así que solo fotoemiten los niveles con mayor sección eficaz de absorción de los fotones incidentes. Para cada elemento químico se observa siempre un conjunto de picos a unas energías características que permiten identificarlo claramente, utilizándose habitualmente el pico fotoelectrónico más intenso o pico principal, para realizar el análisis cuantitativo y de estado químico. En el espectro, el eje de abscisa muestra valores de energía de enlace y en la ordenada se representa la intensidad [121,122].

Finalmente, para un análisis típico XPS, primero se debe obtener un espectro de barrido amplio, con el fin de identificar los elementos químicos que contiene la muestra (se denomina *barrido o espectro general* (survey)), generalmente de 0 a 1100 eV, dado que la mayoría de los elementos tienen sus picos principales por debajo de 1100 eV. Posteriormente, se recomienda obtener

regiones energéticas de los picos seleccionados (conociéndose estos registros como *barridos detallados o estrechos o multirregión*), donde se seleccionan varias zonas con una ventana de energía de 20 a 30 eV, logrando picos de alta resolución, que dan lugar a espectros de mejor calidad para el estudio de la composición química [121].

## **CAPÍTULO 3: JUSTIFICACIÓN, HIPÓTESIS Y OBJETIVOS**

### **3.1 Justificación**

El agua es un recurso natural indispensable para la vida, el cual se ha visto afectado por diversas actividades antropogénicas [123]. Las fuentes hídricas superficiales son ecosistemas estratégicos que brinda servicios ambientales como ser receptoras y recicladoras de una variedad de residuos como las aguas residuales. Sin embargo, cerca del 80% del agua residual del mundo se vierte al medio ambiente sin haber recibido un tratamiento adecuado afectando estos ecosistemas [124], los cuales a medida que se alteran dejan de cumplir su servicio apropiadamente, lo que luego influye sobre el sostenimiento del equilibrio ecológico. En las aguas residuales se han encontrado diversos contaminantes recalcitrantes como los compuestos nitroaromáticos [125,126], que son tóxicos y de difícil degradación, lo que dificulta su adecuada remoción del agua [2,3,6]. Por tal razón, el 4NF fue considerado por la US-EPA en la Ley de Agua Limpia (CWA por sus siglas en inglés; regula las descargas de contaminantes en las aguas superficiales de los Estados Unidos) como un contaminante prioritario no solo por su toxicidad, sino porque este contaminante fue 1) reportado como encontrado en el agua con una frecuencia de ocurrencia de al menos 2.5 % y 2) producido en cantidades significativas [127].

Se han estudiado y utilizado diversos métodos para remover este nitroaromático del agua [14,36–41], sin embargo, es deseable seguir explorando sobre métodos que sean más eficientes y sustentables. La reducción abiótica de 4NF a 4AF por hidrogenación en condiciones anaerobias es una opción factible para abordar el problema [128], sin embargo, esta ha sido ampliamente mediada por catalizadores metálicos heterogéneos. Si bien este tipo de catalizadores han demostrado ser eficientes, en interés de la sustentabilidad es conveniente desarrollar catalizadores alternativos libres de metales, basados en recursos renovables que iguale o maximice la eficiencia sintética y minimice la generación de residuos contaminantes. Actualmente los materiales carbonosos como los CA han demostrado poseer propiedades catalíticas, reflejándose como una de las alternativas de relevancia en esta tendencia a reducir la dependencia de los metales [47,129].

Teniendo en cuenta el análisis de la literatura, se observa que la mayoría de los trabajos en la transformación catalítica de contaminantes recalcitrantes ubican como los sitios activos de los materiales carbonosos a los grupos oxigenados del tipo carbonilo. En el presente trabajo se plantea obtener más información respecto a la función de estos grupos funcionales en la catálisis heterogénea de 4NF a 4AF. Para demostrar que los grupos funcionales responsables de la actividad catalítica de los CA son los grupos carbonilo se plantea la modificación de la química superficial con el uso de un nucleófilo fuerte que transforme los sitios activos carbonilo a sales hemiacetales. Con tal transformación se busca demostrar que sin la presencia de grupos funcionales carbonilo en la superficie de los CA, la catálisis del 4NF a 4AF no puede llevarse

a cabo, confirmando con esto el rol crucial de los grupos carbonilo como mediadores redox.

Por consiguiente, se considera que esta propuesta de investigación es novedosa en el área de carbocatálisis con CA, y sus resultados contribuirán con el enriquecimiento del contenido científico del respectivo campo de estudio. Además, estudios de esta naturaleza generan resultados de interés que pueden ser incorporados en acciones enfocadas a prevenir, minimizar o remediar la contaminación del agua, que actualmente amenaza no solo la disponibilidad y calidad del recurso hídrico, fauna y flora, sino también la salud humana.

### **3.2 Aportación científica**

Contribuir a demostrar que los grupos funcionales carbonilo en los CAs son indispensables en la transformación catalítica de 4NF a 4AF, con lo cual se reforzaría la hipótesis de su rol como catalizadores de los procesos redox.

### **3.3 Hipótesis**

La neutralización selectiva de los grupos carbonilo en las TCAs por medio de la modificación de los materiales con EtO-Na, eliminará sus propiedades catalíticas, demostrando así que estos grupos son los únicos grupos funcionales con propiedades redox.



### 3.4 Objetivo general

Determinar las propiedades texturales y fisicoquímicas de las telas de carbón activado (TCAs) comercial y de sus modificaciones, que afectan los procesos redox en la transformación en fase acuosa de 4NF.

### 3.5 Objetivos específicos

- Modificar las propiedades texturales y químicas de las TCAs mediante oxidación química con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), reducción térmica en atmósfera inerte ( $\text{N}_2$ ) y tratamiento químico con etóxido de sodio ( $\text{EtO-Na}$ ).
- Caracterizar fisicoquímicamente las TCAs comercial y modificadas, midiendo sus propiedades texturales (diámetro y volumen de poros promedio, área específica) y químicas (identificación y concentración de sitios activos ácidos y básicos).
  - Realizar experimentos de reducción química de 4NF en presencia de un donador de electrones como el sulfuro de sodio y un catalizador a base de carbón activado granular para determinar la influencia de los precursores en el proceso redox

## CAPÍTULO 4: MATERIALES Y MÉTODOS

### 4.1 Reactivos

Se utilizaron los siguientes reactivos en el desarrollo experimental del correspondiente proyecto: Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 64-66% RA (Fermont), p-nitrofenol RA ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ ) (Fermont), etóxido de sodio ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  o EtO-Na) al 95% (Sigma Aldrich), sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (Desarrollo de Especialidades Químicas – D.E.Q, S.A de C.V), alcohol etílico absoluto ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  o ETOH) al 99.5% (D.E.Q), N,N – Dimetilformamida ACS ( $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ ) (Fermont), fosfato de potasio monobásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) y dibásico ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) (D.E.Q).

Se prepararon soluciones de  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  y 4NF a concentraciones de 7.68 M, 0.1 N, 1.25 mM respectivamente, así como, solución amortiguadora de fosfatos a 0.1 M con un pH de 7.15. Para elaborar la solución de  $\text{HNO}_3$  a 7.68 M se mezclaron 200 mL de  $\text{HNO}_3$  con 200 mL de agua desionizada. La solución de EtO-Na a 0.1 N se preparó disolviendo 1.70 g de EtO-Na en 250 mL tanto de ETOH como de  $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ . Finalmente, las demás soluciones se prepararon pesando las siguientes sustancias en un matraz volumétrico de 1000 mL y se aforó con agua desionizada: 1) 0.174 g de 4NF y 2) 8.3 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  junto con 6.7 g de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ .

Se utilizó TCA en formato de tejido de puntos con referencia FM30K y registrada bajo la marca FLEXZORB® como catalizador. Fue manufacturada por

Chemviron, conocida como una empresa de Kuraray y la Operación Europea de la Corporación Calgon Carbon, a partir de fibras de rayón como precursor, en procesos patentados por la respectiva empresa.

## 4.2 Materiales

En la **Tabla 6** se describen los equipos de laboratorio utilizados en el desarrollo experimental del presente estudio.

**Tabla 6.** Aplicaciones de los equipos de laboratorio utilizados

<b>Equipo Marca / Modelo</b>	<b>Aplicación</b>
Balanza analítica <i>Ohaus/PA214</i>	Medir la masa de reactivos y las TCA.
Bomba peristáltica <i>Easy – Load/Masterflex 7518-00</i>	Bombear agua destilada para el lavado de la TCA modificada con HNO <sub>3</sub> .
Potenciómetro <i>Thermo Scientific/Orion Star A211</i>	Medir la concentración de iones H <sup>+</sup> , basándose en la conductividad de la solución.
Horno tubular <i>Thermolyne/F21125</i>	Realizar tratamiento térmico de la TCA.
Espectrofotómetro UV Vis <i>Thermo Scientifi/Genesys 10S</i>	Medir de la absorbancia, para determinar la concentración de 4NF e identificar la presencia de 4AF y otras especies inorgánicas.
Analizador de superficies <i>Micromeritics / ASAP 2010</i>	Determinar el área superficial específica, diámetro promedio y volumen de poro de las TCA, por medio de la adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K.
Espectrómetro de electrones fotoemitidos por rayos-X (XPS) <i>Kratos Axis Ultra-DLD</i>	Determinar la composición química superficial de las TCA (Concentraciones atómicas relativas de elementos químicos y grupos funcionales).

## 4.3 Metodología Experimental

### 4.3.1 Modificación Química y Textural de las TCA

La TCA Flexzorb FM30K (F) fue tratada químicamente con el fin de modificar sus propiedades químicas y texturales por dos métodos principales: 1) oxidación con ácido nítrico (OX) y 2) reducción térmica con atmósfera inerte (RED). Por último, se usó 3) etóxido de sodio (EtO-Na), de acuerdo con lo propuesto por Boehm [110], para transformar los grupos carbonilo de los materiales de fábrica, oxidados y reducidos y eliminar sus propiedades redox.

#### 4.3.1.1 Oxidación química

Se realizaron experimentos similares a los descritos por Rangel y Streat [130] y Rodríguez *et al.*, [131] de la siguiente manera: se mezclaron 5 g de TCA - F en 400 mL de una solución de HNO<sub>3</sub> a 7.68 M en un reactor (matraz de fondo redondo de 500 mL) sumergido en un baño con glicerina a temperatura constante a 85 °C durante 1.5 h. Posteriormente se filtró la mezcla y la muestra modificada se lavó con agua desionizada hasta eliminar el ácido de la solución y del material OX. Finalmente, la TCA OX se secó en una estufa a una temperatura de 68 °C por 24 h y se almacenó en una bolsa plástica (Polietileno de baja densidad-PEBD).

#### 4.3.1.2 Modificación térmica

De acuerdo con Amézquita García *et al.* [12], se colocaron 2.5 g de la TCA OX dentro de un reactor tubular (Thermolyne modelo F21125) a 700 °C a 15

°C/min bajo un flujo de nitrógeno (N<sub>2</sub>) gaseoso grado industrial de 0.5 a 1.0 L/min, durante 1.5 h. Se conservó una atmósfera inerte en el reactor hasta que la temperatura de la muestra alcanzó la temperatura ambiente. Finalmente, la muestra modificada térmicamente (RED) se almacenó en una bolsa plástica (PEBD).

#### ***4.3.1.3 Neutralización de grupos funcionales carbonilo***

La neutralización de los grupos funcionales se llevó a cabo en cada una de las TCA (F, OX, RED). De acuerdo con el método Boehm [110] se agregaron 0.1 g de TCA (F, OX, RED) y 50 mL de una solución de EtO-Na/(ETOH como disolvente prótico polar) 0.1 N en una botella de vidrio. La botella fue sellada con un tapón de caucho butílico y un arillo metálico de aluminio para vial. Posteriormente, se burbujeó con gas nitrógeno (grado industrial) durante 3 minutos, y se procedió a incubar a una temperatura de 37 °C a 150 rpm durante 3 días. Después de la incubación las TCA fueron retiradas de la solución, pesadas y lavadas con agua desionizada 3 veces. Posteriormente se secaron a 70°C durante 3 días aproximadamente con el fin de retirar la humedad presente en el material. Finalmente, las TCA fueron pesadas y almacenadas en una bolsa plástica (PEBD). Se repitió este mismo procedimiento, pero esta vez con dimetilformamida (DMF) como solvente aprótico polar. Las TCA obtenidas donde se utilizó la solución de EtO-Na usando como solvente el etanol absoluto (E<sub>E</sub>) fueron nombradas F-E<sub>E</sub>, OX-E<sub>E</sub> y Red-E<sub>E</sub>, y donde se utilizó como solvente DMF (E<sub>D</sub>) se nombraron F-E<sub>D</sub>, OX-E<sub>D</sub> y Red-E<sub>D</sub>.

### **4.3.2 Caracterización Textural y Química de la Superficie de TCAs**

La caracterización textural y química de la superficie de las TCA de fábrica y sus modificaciones, se realizó mediante técnicas como fisisorción de nitrógeno, espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS) y espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

#### ***4.3.2.1 Fisisorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>)***

Se determinó el área superficial específica (m<sup>2</sup>/g), diámetro promedio de los poros (nm) y el volumen de los poros (cm<sup>3</sup>/g) utilizando un analizador de superficies (Micromeritics ASAP 2000), que se basa en el método de adsorción/desorción de un gas a bajas temperaturas, el cual puede ser nitrógeno (N<sub>2</sub>) a 77 K [118]. Los datos experimentales fueron obtenidos mediante el procedimiento que se describe a continuación: al portamuestras (limpio y seco) del equipo se le colocó su tubo de relleno y un tapón de hule, seguidamente fue puesto en uno de los puertos de desgasificación y se le aplicó vacío hasta obtener una presión menor a 100 µm de Hg. Posteriormente al tubo portamuestras se le suministró nitrógeno gas, fue retirado del puerto de desgasificación, pesado, y se le introdujo una muestra de TCA (secada a 110°C durante 24 h). El tubo con la muestra se pesó y se fijó en uno de los puertos de desgasificación, manteniéndose a una temperatura de 110 °C por medio de una canastilla de calentamiento. El tiempo de desgasificación fue de aproximadamente de 24 h. El tubo portamuestras fue retirado del puerto de desgasificación y nuevamente pesado. Por diferencia de pesos se calculó el peso de la muestra después de desgasificar. El tubo portamuestras fue colocado en el puerto de análisis y, por

adsorción de  $N_2$  se procedió a realizar el análisis automáticamente por medio del software del equipo. La determinación del área superficial específica de las TCAs se basó en el método Brunauer, Emmett y Teller (BET) [132] y se obtuvo en el intervalo de linealidad de presión relativa ( $p/p^\circ$ ) entre 0 y 1.

#### **4.3.2.2 Espectrometría de fotoelectrones inducidos por rayos X**

Para estudiar la química superficial de las TCAs en su superficie más externa, se empleó la espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (XPS). Este análisis se realizó con un espectrómetro de fotoelectrones de Rayos-X, modelo Kratos Axis Ultra-DLD. Los espectros se obtuvieron con una fuente monocromática de Rayos-X de ánodo  $AlK\alpha$  y un analizador hemisférico de electrones. La fuente de rayos X operaba a 450W. Para los espectros de exploración amplia, se empleó un intervalo de energía de 0 a 1100 eV. Una vez que se examinaron todas las señales, se exploraron las regiones C1s, O1s, N1s y Na1s a altas resoluciones en un paso de energía de pendiente eV y un tamaño de paso de pendiente eV. Cada región de interés se escaneó varias veces para obtener una relación señal-ruido razonable. Los espectros se deconvolucionaron por medio de un método iterativo de ajuste, usando funciones sumas simétricas Gaussianas-Lorentzianas (perfil Voigt) para determinar el número de componentes, la energía de ligadura de los picos (EE) y las áreas de estos (análisis cuantitativo). La energía de ligadura del pico de la región C1s, correspondiente a C=C (aromático-alifático) se tomó como pico de referencia, asignándole el valor de 284.6 eV.

### 4.3.3 Reducción química de 4NF en fase acuosa mediante TCA

La remoción de 4NF en fase acuosa se evaluó mediante la reducción catalítica de 4NF a 4AF utilizando como catalizador las 9 TCA previamente mencionadas, sulfuro de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) como donador de electrones y 4NF como aceptor final de electrones. Tal como se detalla en la **Tabla 7**, en 4 botellas de vidrio se realizaron 4 experimentos para medir:

1. La estabilidad del 4NF (4NF + solución amortiguadora).
2. La reducción directa del 4NF por sulfuro (4NF +  $\text{Na}_2\text{S}$  + solución amortiguadora).
3. La adsorción de 4NF en TCA (4NF + TCA + solución amortiguadora).
4. La reducción química mediada del 4NF (4NF +  $\text{Na}_2\text{S}$  + TCA + solución amortiguadora).

La reducción química mediada de 4NF (Experimento 4) se llevó a cabo proporcionando en una botella de vidrio de 50 mL con 10 g de TCA una alícuota de 25 mL de solución amortiguadora de fosfatos (Sección 3.1), 20 mL de 4NF de una solución madre de 1.27 mM y 5 mL de solución madre de  $\text{Na}_2\text{S}$  a 36 mM ( $\text{HS}^-$  es la especie reactiva), para obtener una solución nitroaromática (4NF) inicial de 0.5 mM y una concentración total de  $\text{Na}_2\text{S}$  de 3.6 mM [12]. Las botellas de los experimentos 1, 2, 3 y 4 fueron selladas herméticamente con un tapón de caucho butílico y un arillo metálico de aluminio para vial. Posteriormente, el espacio vacío de las botellas se burbujeó con gas nitrógeno (grado industrial) durante 3 minutos, y se incubaron horizontalmente a una temperatura de 37 °C a 110 rpm durante 48 horas. El  $\text{Na}_2\text{S}$  en las botellas se inyectó después de realizar el burbujeo con gas nitrógeno. Todos los tratamientos experimentales se realizaron por triplicado



y se tomaron muestras de 0,2 mL de cada uno en momentos seleccionados (cada 2 o 3 horas) y se analizó la concentración de 4NF como se describe en la Sección 4.3.3.1.

**Tabla 7.** Diseño experimental de reducción química de 4NF media por TCA

Corrida	Experimento	Especies	TCA <sup>a)</sup>	Solución amortiguadora pH 7.15 mL	Na <sub>2</sub> S a 36 mM mL	4NF a 1.25 mM mL
1	1	4NF	-	30	0	20
2	2	4NF + Na <sub>2</sub> S	-	25	5	20
3	3	4NF + TCA	OX	30	0	20
4			OX-E <sub>E</sub>			
5	4	4NF + Na <sub>2</sub> S + TCA	F	25	5	20
6			OX			
7			RED			
8			F-E <sub>E</sub>			
9			OX-E <sub>E</sub>			
10			RED-E <sub>E</sub>			
11			F-E <sub>D</sub>			
12	OX-E <sub>D</sub>					
13	RED-E <sub>D</sub>					

<sup>a)</sup> TCA: Tela de Carbón Activado. TCA de fábrica (F), oxidadas con HNO<sub>3</sub> (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como E<sub>E</sub> y E<sub>D</sub> cuando se usaron ETOH y DMF como solventes. Se utilizaron 10 g de TCA en cada experimento.

#### 4.3.3.1 Métodos analíticos

El progreso de las reacciones en los experimentos (1,2,3 y 4) se controló a 400 nm en UV, que es la longitud de onda máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) del ión 4-nitrofenolato, usando un espectrofotómetro de adsorción UV-vis (Thermo Scientific™ GENESYS™ 10S). En una celda de plástico se diluyeron 0.1 mL de muestra con 1.9 mL de solución tampón de bicarbonato de sodio (NaHCO<sub>3</sub> a 0.1 M, pH 8.3) y se procedió a medir la absorbancia en el equipo, para después calcular la

concentración de 4NF en la solución. En el caso donde se produjera una reducción total de 4NF, las longitudes de onda en las que el 4AF (200 a 300 nm) se absorbe en los espectros UV-vis no afectarían las mediciones finales de 4NF (400 nm).

#### **4.3.4 Disposición de Residuos Generados**

Los residuos generados durante este proyecto fueron dispuestos provisionalmente en los colectores A, B y E, y dispuestos finalmente de acuerdo con el reglamento de disposición de residuos peligrosos de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León.

## CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 Caracterización de las TCAs

La caracterización de las TCAs se realizó con el fin de conocer sus propiedades texturales y químicas superficiales. Se caracterizaron en función de: área superficial específica, diámetro promedio y volumen de poro, composición superficial y cantidades relativas de grupos funcionales presentes en su superficie.

#### 5.1.1 Caracterización Textural de las TCAs

El área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), diámetro promedio de poro ( $D_{\text{P}} - \text{NLDFT}$ ), volumen de poros ( $V_{\text{T}}$ ) y la distribución de tamaño de poros de las TCAs de fábrica (F), oxidadas con  $\text{HNO}_3$  (OX), reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED) y posteriormente modificadas con ETONa ( $\text{E}_{\text{E}}$ ) usando ETOH como solvente se presentan en la **Tabla 8**. Estos resultados de caracterización textural son derivados de las isotermas de adsorción – desorción de  $\text{N}_2$  a 77 K sobre cada una de las TCAs estudiadas (**Apéndice A, Figuras 1S – 6S**).

El área superficial específica de las TCA F fue de  $1152 \text{ m}^2/\text{g}$  lo cual coincide con los rangos reportados ( $1000\text{-}1500 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [75] para una TCA fabricada a partir fibras de rayón. Por otra parte, el volumen de poros fue de  $0.44 \text{ cm}^3/\text{g}$ , valor por encima al reportado ( $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) para este tipo de TCA, sin embargo, se

encuentra dentro del rango obtenido para TCA elaboradas a partir de otros recursos también ampliamente utilizados como las fibras de resina fenólica, PAN y de brea (1.0-1.2, 0.2-2.0 y 0.2-0.7 cm<sup>3</sup>/g, respectivamente) [75] y es similar a otros valores en la literatura [133]. Se observa que existe una tendencia de aumento en el volumen de poro de las TCAs conforme se incrementa su área específica y viceversa, lo que podría implicar que entre mayor sea la cantidad de poros en la superficie de la TCA, mayor es el volumen disponible para que se lleve el proceso de adsorción necesario en la catálisis heterogénea.

**Tabla 8.** Propiedades texturales de las muestras de TCAs

TCA	S <sub>BET</sub> <sup>a)</sup> (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	D <sub>P</sub> - NLDFT <sup>c)</sup> (nm)	V <sub>T</sub> <sup>e)</sup> (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Distribución de tamaño de poros (%)			
				Microporos	Mesoporos (nm)		Macroporos
				Φ<2 nm	2<Φ<3 nm	3<Φ<50 nm	50<Φ<100 nm
<b>F</b>	1152	0.91	0.44	98.6	1.4	0.0	0.0
F-E <sub>E</sub>	1095	0.91	0.40	100.0	0.0	0.0	0.0
<b>OX</b>	1075	0.87	0.41	97.5	2.5	0.0	0.0
<b>RED</b>	1099	0.87	0.43	97.5	2.5	0.0	0.0
RED-E <sub>E</sub>	1123	0.87	0.43	99.1	0.9	0.0	0.0

Propiedades texturales determinadas por isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K. <sup>a)</sup> TCA de fábrica (F), oxidadas con HNO<sub>3</sub> (OX), reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED) y las modificaciones con EtONa (E<sub>E</sub>) usando ETOH como solvente. <sup>b)</sup> Área superficial específica determinada utilizando el modelo BET. <sup>c)</sup> Diámetro de poro utilizando el método NLDFT y determinado para un modelo de poro tipo rendija infinita. <sup>d)</sup> Volumen total de poros calculado por el método NLDFT.

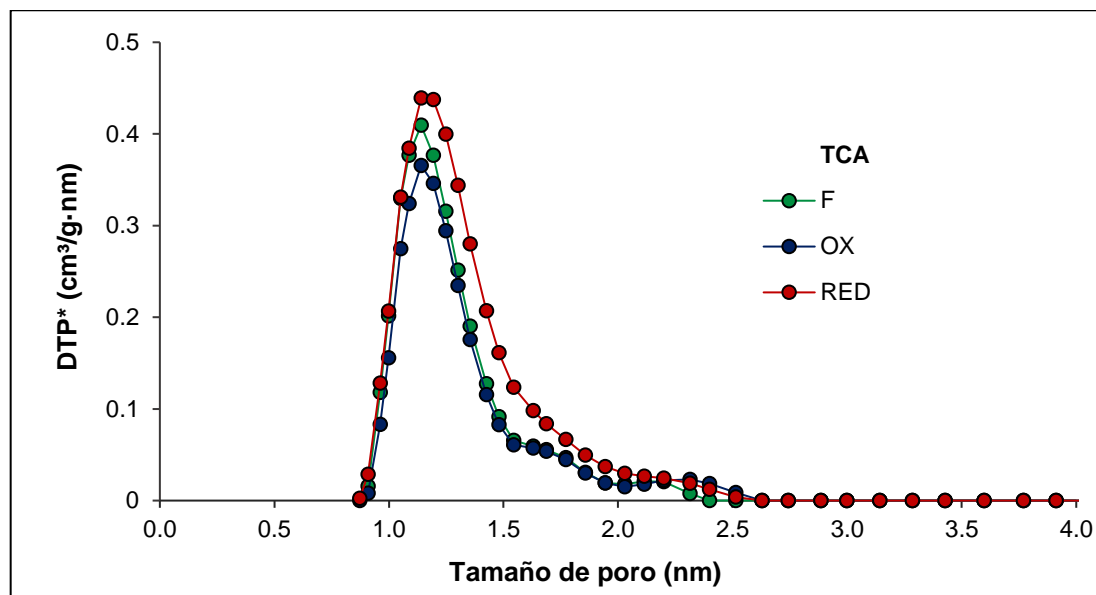
Los cambios observados en estas dos propiedades texturales (área superficial específica y volumen de poros) de la TCA F fueron mínimos, debido a que después de la oxidación con HNO<sub>3</sub> se produjo una ligera disminución aproximada del 6.8% del área superficial específica y volumen de poros. Estos cambios pueden resultar de la erosión de algunas de las paredes de los poros

causado por las condiciones de la oxidación química de la TCA [79]. Finalmente, después de la modificación térmica el área específica y volumen de poros llegaron a valores similares con un 4.6% y 2.27% por debajo de los obtenidos para la TCA F, respectivamente.

Por otra parte, las propiedades texturales expuestas en la **Tabla 8** muestran la naturaleza microporosa de las TCAs estudiadas, lo cual se corrobora con las isotermas de adsorción-desorción tipo I obtenidas (**Apéndice A, Figuras 1S – 5S**), las cuales: 1) están dadas por sólidos microporosos que tienen superficies externas relativamente pequeñas; y 2) son isotermas cóncavas al eje de la presión relativa ( $p/p^0$ ) y la cantidad adsorbida se acerca a un valor límite, es decir, el volumen adsorbido crece rápidamente a una presión relativa baja. Las isotermas obtenidas fueron de tipo I (b), las cuales se encuentran con materiales que tienen distribuciones de tamaño de poro en un rango más amplio que las tipo I (a) incluyendo microporos más anchos ( $0.7 \text{ nm} < \Phi < 2 \text{ nm}$ ) y posiblemente mesoporos estrechos ( $\sim 2,5 \text{ nm}$ ) [92]. Tal como se obtuvo para este estudio, donde las TCA presentaron microporos anchos o supermicroporos con diámetros de poro entre 0.87 y 0.91 nm (determinado por el método NLDFT).

En cuanto a la variación del tamaño de poro con las modificaciones realizadas a la TCA F, no se presentaron mayores cambios. Después de la oxidación  $\text{HNO}_3$  el diámetro de poro en el rango de microporos disminuyó un 4.4 % y posterior a la modificación térmica el diámetro de poro en la TCA RED se mantuvo igual en el rango de microporos. Consecuente a esto, el método NLDFT asumiendo poros en forma de rendija infinita, mostró que la mayoría de los diámetros de poros variaban de 0.87 a 0.91 nm (**Figura 7**), y que el porcentaje

de microporos fue mayor (<97.5%) que el de mesoporos, además de confirmar la inexistencia de macroporos en las TCA (Tabla 8).



\* DTP: Distribución del tamaño de poros, PSD por sus siglas en inglés.

**Figura 7.** Curvas de distribución del tamaño de poros de las TCAs utilizando el método NLDFT y determinadas a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K. TCA de fábrica (F), oxidadas con HNO<sub>3</sub> (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED).

Es preciso resaltar que teniendo en cuenta la naturaleza microporosa de las TCAs se consideró conveniente estudiar la distribución del tamaño de poros (PSD por sus siglas en inglés) utilizando métodos de Teoría funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés) como el NLDFT, en lugar de métodos termodinámicos como el BJH. Estos últimos no suelen proporcionar una correlación correcta entre el tamaño de poro y la presión de llenado para micro y mesoporos estrechos. Contrario a los métodos DFT con los que se puede realizar un análisis combinado de micro y mesoporos utilizando un solo método [134].

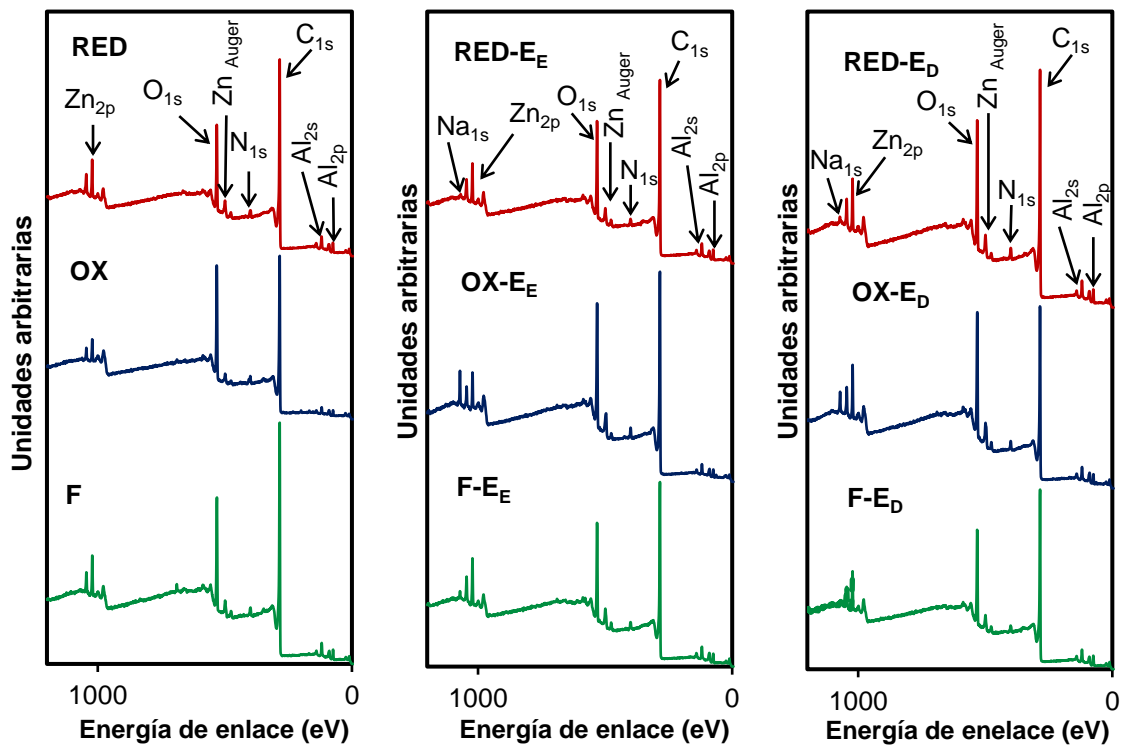
Por otro lado, al igual que la oxidación química y reducción térmica bajo atmósfera inerte de la TCA F, las modificaciones posteriores con EtONa usando ETOH como solvente, no efectuaron mayores cambios en las propiedades texturales de las TCAs resultantes (F- E<sub>E</sub> y RED- E<sub>E</sub>). En las TCAs F- E<sub>E</sub> y RED- E<sub>E</sub> se mantuvo un área superficial alta con valores de 1095.1 y 1123.1 m<sup>2</sup>/g respectivamente, una PSD mayormente en el rango de microporos (**Apéndice A, Figura 6S**) y el diámetro de poro (NLDFT) no varió con respecto a su TCA de partida, indicando que este tipo de modificaciones con EtONa no fueron destructivas bajo las condiciones desarrolladas.

Teniendo en cuenta lo anterior, no se observaron mayores cambios en las propiedades texturales de la TCA F después de su oxidación con HNO<sub>3</sub>, modificación térmica (700 °C bajo un flujo de N<sub>2</sub> gaseoso) y con EtONa, indicando que estos tratamientos no fueron destructivos en las condiciones estudiadas. A continuación, se discutirá con base en los resultados de XPS la química superficial de las TCAs obtenidas.

### 5.1.2 Análisis XPS de las TCAs

La química superficial de las TCAs en su superficie más externa se estudió por XPS. Los espectros XP de las 9 TCAs se muestran en la **Figura 8**, en los cuales se identificaron picos (señales) correspondientes a los elementos carbono (C), nitrógeno (N), oxígeno (O), sodio (Na), aluminio (Al) y zinc (Zn). Se observó que la TCA de fábrica (F) presenta impurezas de diferentes metales (Al, Zn), las cuales se mantuvieron en la TCAs después de ser oxidada, reducida y tratadas

con EtONa, como lo demuestra la existencia de los picos del Al y Zn en los espectros XP correspondientes a las TCAs estudiadas.



**Figura 8.** Espectros XPS de las TCAs estudiadas. TCA de fábrica (F), oxidadas con  $\text{HNO}_3$  (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como E<sub>E</sub> y E<sub>D</sub> cuando se usaron ETOH y DMF como solventes.

Estas impurezas metálicas posiblemente hayan sido introducidas durante el proceso de activación de la TCA F. En relación con esto, ha sido reportado que dentro de fibras de carbón activadas usando  $\text{ZnCl}_2$  como agente activador se ha detectado ZnO, el cual permanece atrapado incluso después de la pirólisis y posterior lavado con HCl [18]. Este tipo de contaminación también se ha visto presente en otros materiales carbonosos como los nanotubos de carbono (NTC), por ejemplo, que han sido sintetizados mediante deposición química de vapor



utilizando Fe como catalizador de crecimiento y al final han resultado NTC con impurezas de Fe, que incluso después de someterlos a un lavado con HCl concentrado para eliminar estas impurezas y exponerlos posteriormente a otros tratamientos con ácidos como el HNO<sub>3</sub>, las impurezas de Fe se mantienen en estos materiales [16].

**Tabla 9.** Composición atómica superficial relativa de las TCAs obtenida por XPS

TCA <sup>a)</sup>	Composición atómica (%) <sup>b)</sup>			
	C1s	O1s	N1s	Na1s
<b>F</b>	<b>79.8</b>	<b>17.6</b>	<b>2.6</b>	<b>0.0</b>
F-E <sub>E</sub>	77.1	20.0	2.2	0.7
F-E <sub>D</sub>	77.2	18.3	3.4	1.1
<b>OX</b>	<b>73.1</b>	<b>23.9</b>	<b>3.0</b>	<b>0.0</b>
OX-E <sub>E</sub>	72.7	22.3	2.3	2.7
OX-E <sub>D</sub>	70.4	24.2	3.2	2.2
<b>RED</b>	<b>79.7</b>	<b>17.0</b>	<b>3.3</b>	<b>0.0</b>
RED-E <sub>E</sub>	77.1	20.1	2.5	0.3
RED-E <sub>D</sub>	75.4	20.5	3.7	0.4

<sup>a)</sup> TCA de fábrica (F), oxidadas con HNO<sub>3</sub> (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como E<sub>E</sub> y E<sub>D</sub> cuando se usaron ETOH y DMF como solventes. <sup>b)</sup> (at %), porcentaje sobre el área total.

En la Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos de la variación superficial del contenido en C, O, N y Na de la TCA F y sus modificaciones bajo tratamientos químicos y térmicos. Se observa que el carbono (C) fue el elemento más abundante en comparación con el oxígeno (O) y el nitrógeno (N) (Tabla 9). Esto se debe a que el precursor utilizado para la fabricación de la TCA F el cual fue rayón 1) es un material carbonoso, referente a una fibra producida a partir de polímeros de celulosa naturales o también conocida como fibra de celulosa

regenerada, y 2) después de su carbonización y activación quedó con ~80% de contenido de C [135]. Por otra parte, el contenido de O y N está relacionado con la presencia de grupos oxigenados y nitrogenados, lo que indica TCAs con una superficie heterogénea.

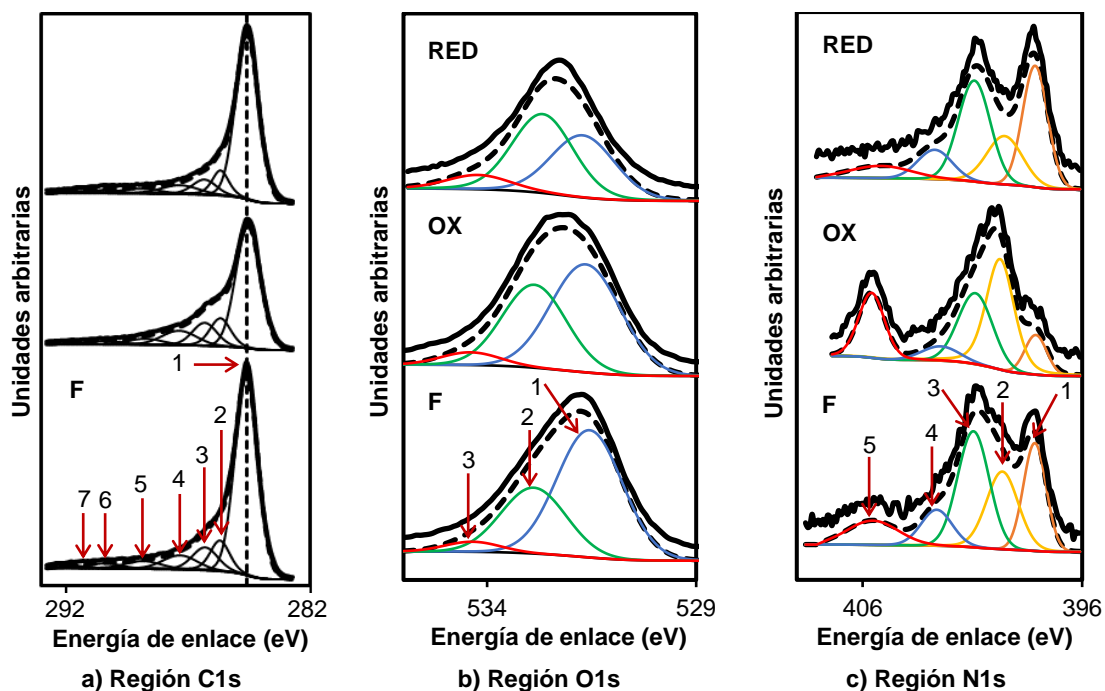
El contenido relativo de C, O y N en la superficie de la TCA F varió después de su oxidación con  $\text{HNO}_3$  y reducción térmica en atmósfera inerte (**Tabla 9**). La oxidación de la TCA con  $\text{HNO}_3$  1) aumentó el contenido de O, debido principalmente por la formación de grupos funcionales carboxílicos, hidroxilos y fenólicos como lo han reportado en previos estudios [15,136,137], lo cual favorece que el porcentaje relativo de O incremente para la TCA OX y por consiguiente denote un aumento de grupos funcionales oxigenados y una disminución en el contenido de carbono; y 2) el contenido de nitrógeno permanece relativamente estable aumentando un 13%. Posterior a la oxidación, la TCA OX se volvió a modificar mediante un tratamiento térmico bajo atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  a 700 °C, lo cual generó que el contenido de O disminuyera relativamente al contenido inicial (TCA F) como resultado de la desorción térmica o gasificación de grupos funcionales ácidos débilmente anclados en la superficie de la TCA y con menor estabilidad térmica a 700 °C, creando una superficie insaturada en concordancia con otras investigaciones [12,136,138]. En la reducción térmica de la TCA el contenido de C aumentó prácticamente a su porcentaje relativo inicial, algunos grupos funcionales oxigenados con mayor estabilidad térmica como los grupos carbonilo permanecieron en la superficie de la TCA [138], y las funcionalidades con N incrementaron 10% frente a la TCA OX y 26.9% en relación a la TCA RED. Si bien el contenido de O retorna a valores

iniciales previos a su oxidación y reducción térmica, esto no indica que la superficie de la TCA RED presente la misma proporción de los diferentes grupos funcionales oxigenados, es decir, la misma química superficial. La formación y descomposición de grupos funcionales oxigenados y nitrogenados con las diferentes modificaciones efectuadas sobre la TCA F se detallarán más adelante de acuerdo con la **Figura 9** y **Tablas 11-13**.

Por otra parte, las modificaciones de las TCAs F, OX y RED con EtONa usando ETOH y DMF como solventes ( $E_E$  y  $E_D$ ) provocaron leves cambios en el contenido de C, N y O (**Tabla 9**). Las modificaciones con EtONa sobre las TCAs disminuyeron el porcentaje de C entre el 0.5 y 5.4 % comparado con las TCA iniciales (F, OX y RED), sin embargo, no hay una diferencia significativa al usar un solvente prótico polar (ETOH) o aprótico polar (DMF), marcando una diferencia menor del 3%. Contrario sucede con el contenido O, el cual se esperaba que aumentara con las modificaciones con EtONa al formar sales hemiacetales a partir de grupos oxigenados como los carbonilos, observándose que para las modificaciones de las TCA F y RED el porcentaje relativo de O aumentó entre el 3.97% y 20.58%. El contenido de N disminuyó cuando se utilizó como solvente ETOH, y aumentó en las TCAs donde se usó EtONa disuelto en DMF, lo que podría estar relacionado con la adsorción de DMF el cual presenta en su estructura química átomos de N. Finalmente, se observó la aparición de contenido de Na en las TCA modificadas con EtONa usando ambos solventes, indicando que efectivamente átomos de Na fueron adsorbidos en la superficie de las TCAs.

El aumento en el contenido de O en las modificaciones con EtONa de las TCAs F y RED podría indicar que 1) el EtONa usando ETOH o DFM como solventes estuviera promoviendo la formación de nuevas funcionalizaciones con O sobre la superficie de las TCAs o 2) exista contaminación en la superficie de las muestras de las TCAs analizadas que hubiera interferido en los resultados, aunque para el análisis XPS realizado las muestras fueron preparadas con una técnica clásica llamada raspado o scraping (en inglés) bajo condiciones de vacío ultra alto con el fin de eliminar monocapa de especies adsorbidas (contaminación) y preparar superficies frescas “limpias” para el respectivo análisis [139]; posiblemente el raspado realizado no eliminó la totalidad de contaminación en las TCAs en caso de que existiera.

En la **Figura 9** se presentan los espectros XPS de alta resolución de las regiones correspondientes a C1s, O1s y O1s las cuales se deconvolucionaron en 7, 3 y 5 picos respectivamente obtenidos para las TCA F, OX y RED. Estos mismos espectros XPS para las TCA modificadas con EtONa se muestran en el **Apéndice B, Figura 7S - 9S**, y adicionalmente se exploró la región del Na1s para las TCA OX-EE y OX-ED (**Figura 10S**). Se fijaron los distintos enlaces teniendo en cuenta su correspondiente energía de enlace (eV) y de acuerdo con lo reportado por diferentes autores (**Tabla 10**). En la **Tabla 10** se presentan la descripción de los enlaces asignados según las diferentes energías de enlace de los picos identificados en las regiones C1s, N1s, O1s y Na1s (**Figura 9**). Cada uno de estos enlaces asignados se detallarán en el análisis por separado de las regiones analizadas que se presentarán posteriormente en las **Tablas 11 - 13**.



**Figura 9.** Espectros XPS de alta resolución correspondiente a las regiones C1s, O1s y N1s de la TCAs de fábrica (F), oxidadas con  $\text{HNO}_3$  (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED).

**Tabla 10.** Energía de enlace para las diferentes funcionalidades en las regiones del C1s, N1s, O1s Y Na1s

Región	Pico	Energía de enlace (eV)	Enlaces asignados	Ref.
C1s	1	284.6	Enlaces C=C con hibridación $sp^2$	[140] [141] [142]
	2	285.7	Enlaces C-C con hibridación $sp^3$	
	3	286.3	Enlace simple C-O (alcohol, éter, fenol, C-OH de un grupo ceto-enol)	
	4	287.3	Enlace doble C=O (Carbonilo, quinonas y cetonas)	
	5	288.9	Enlaces COOH y C(O)-O-C (ácidos carboxílicos y anhídridos)	
	6	290.4	Carbonato, $\text{CO}_2$ , transiciones $\pi-\pi^*$	
	7	291.6	Plasmón	
O1s	1	531.7	Enlace doble C=O (en quinonas, grupos carbonilo, Ar-C=O, amidas)	[143] [144] [145]
	2	532.8	Enlaces R-OH (átomo de oxígeno de grupos hidroxilos), C-O-C (átomo de oxígeno en lactonas y anhídridos)	
	3	534.3	Enlace COOH (ácidos carboxílicos y anhídridos)	

**Tabla 10.** Continuación

Región	Pico	Energía de enlace (eV)	Enlaces asignados	Ref.
N1s	1	398.2	Nitrógeno piridínico (N-6)	
	2	399.6	Enlaces N-C (grupo funcional amida, imida, amina)	[146] [147]
	3	400.9	Nitrógeno pirrólico (N-5)	[148]
	4	402.6	Piridina N-Oxidado	[149] [150]
	5	405.3	Enlaces N-Ox (Funcionalidades de óxidos de nitrógeno)	
Na1s	1	1071.3	Enlace oxígeno - sodio (O <sup>-</sup> Na <sup>+</sup> )	[151]
	2	1072.0	Elemento químico: sodio (Na), Enlace COONa <sup>+</sup> (Acetato de sodio)	[152]

A continuación, se muestran en las **Tablas 11 - 13** los porcentajes relativos de los diferentes enlaces identificados en las deconvoluciones de las regiones C1s, N1s, O1s (**Figura 7, 7S-9S, Tabla 10**). Los porcentajes relativos de los enlaces mostrados en las **Tablas 11 - 13** se determinaron teniendo en cuenta los porcentajes relativos obtenidos bajo el total del área de cada región (**Apéndice B, Tabla 1S- 3S**), con respecto al contenido total para cada elemento (**Tabla 9**). Por ejemplo, para la TCA F: el porcentaje relativo del pico 1 (C=C (sp<sup>2</sup>)) en la región del C1 (54.3%, **Tabla 11**), es el resultado de calcular el porcentaje relativo del pico 1 (68%, **Tabla 1S**) sobre el contenido total de C (79.8%, **Tabla 9**) para la TCA F. Estos datos permiten evidenciar en mayor detalle el contenido de grupos funcionales oxigenados y nitrogenados presentes en la superficie de las TCA estudiadas.

**Tabla 11.** Resultados derivados de la deconvolución de la región del C1s de los espectros XP obtenidos para las TCAs estudiadas

(TCA) <sup>a)</sup>	C1s (at %) <sup>b)</sup>	Picos (at %) <sup>c)</sup>						
		1	2	3	4	5	6	7
		C=C (sp <sup>2</sup> )	C-C (sp <sup>3</sup> )	C-O; C-OH	C=O	COOH; C(O)-O-C	$\pi$ - $\pi^*$	Plasmón
<b>F</b>	<b>79.8</b>	<b>54.3</b>	<b>7.2</b>	<b>7.2</b>	<b>5.6</b>	<b>3.2</b>	<b>1.6</b>	<b>0.8</b>
F-E <sub>E</sub>	77.1	55.5	6.9	5.4	4.6	2.3	1.5	0.8
F-E <sub>D</sub>	77.2	51.7	8.5	6.2	5.4	3.1	1.5	0.8
<b>OX</b>	<b>73.1</b>	<b>43.1</b>	<b>9.5</b>	<b>8.0</b>	<b>6.6</b>	<b>3.7</b>	<b>1.5</b>	<b>0.7</b>
OX-E <sub>E</sub>	72.7	46.5	8.0	7.3	5.8	2.9	1.5	0.7
OX-E <sub>D</sub>	70.4	46.5	7.0	6.3	5.6	3.5	1.4	0.0
<b>RED</b>	<b>79.7</b>	<b>57.3</b>	<b>7.2</b>	<b>5.6</b>	<b>4.8</b>	<b>2.4</b>	<b>1.6</b>	<b>0.8</b>
RED-E <sub>E</sub>	77.1	53.2	6.9	6.9	4.6	3.1	1.5	0.8
RED-E <sub>D</sub>	75.4	51.3	8.3	5.3	5.3	3.0	1.5	0.8

<sup>a)</sup> TCA de fábrica (F), oxidadas con HNO<sub>3</sub> (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como E<sub>E</sub> y E<sub>D</sub> cuando se usaron ETOH y DMF como solventes. <sup>b)</sup> (at %), porcentaje sobre el área total. <sup>c)</sup> (at %), porcentaje sobre el área total de la región C1s. Picos: 1) Enlaces C=C con hibridación sp<sup>2</sup>; 2) Enlaces C-C con hibridación sp<sup>3</sup>; 3) Enlace simple C-O (alcohol, éter, fenol, C-OH de un grupo ceto-enol); 4) Enlace doble C=O (Carbonilo, quinonas y cetonas); 5) Enlaces COOH y C(O)-O-C (ácidos carboxílicos y anhídridos); 6) Transiciones  $\pi$ - $\pi^*$ , Carbonato, CO<sub>2</sub>; 7) Plasmón.

En la **Tabla 11** se observa que el enlace C=C con hibridación sp<sup>2</sup> (pico 1) representa la mayor proporción del contenido total de C, y esto se debe a que este tipo enlaces forman la capa gráfica o red aromática del material carbonoso, y está relacionado con el grado de carbonización del material. En menor proporción se encuentran 1) los enlaces C-C con hibridación sp<sup>3</sup> (pico 2) que pueden ser metilos o fracciones de polímeros del cual partió el carbón activado que no terminaron de formar dobles enlaces; 2) enlaces correspondientes con grupos funcionales tipo hidroxilo, éter, o fenólicos (pico 3) carbonilos en forma aislada o dispuestos en forma de quinonas (pico 4), ácidos carboxílicos y anhídridos (pico 5); y 3) transiciones  $\pi$ - $\pi^*$  presentes entre anillos aromáticos en

las capas gráficas (pico 6) y plasmón (pico 7) que hace referencia a la pérdida de plasmón (pérdida de energía) debido a la excitación de vibraciones colectivas de los electrones (plasmones), es decir, pérdida de una cantidad específica de energía debido a la interacción entre el fotoelectrón y otros electrones de la muestra [120].

La oxidación con  $\text{HNO}_3$  de la TCA F generó una reducción en el contenido relativo de C. Esta reducción se presentó principalmente por la disminución en el porcentaje relativo de enlaces C=C con hibridación  $\text{sp}^2$  (pico 1), debido a que la red gráfica se fractura al aumentar las funcionalizaciones con O, es decir el incremento en el contenido de grupos funcionales oxigenados como: 1) hidroxilo, éter, o fenólicos (pico 3); 2) carbonilos en forma aislada o dispuestos en forma de quinonas (pico 4); y 3) ácidos carboxílicos y anhídridos (pico 5), tal como se reporta en otras investigaciones [12,15,137]. Las transiciones  $\pi\text{-}\pi^*$  y pérdidas de plasmón se mantuvieron relativamente estables.

El contenido relativo de C retornó a su valor inicial después de realizar una segunda modificación a la TCA mediante la reducción térmica bajo atmósfera inerte con  $\text{N}_2$  a  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Se debió porque la red gráfica se reestructuró o recristalizó al gasificarse átomos de oxígeno enlazados a esta, lo cual se reflejó con el incremento del porcentaje relativo de enlaces C=C con hibridación  $\text{sp}^2$  (pico 1) y disminución del contenido de funcionalizaciones de O con el C como grupos funcionales de tipo: 1) hidroxilo, éter, o fenólicos (pico 3); 2) carbonilos en forma aislada o dispuestos en forma de quinonas (pico 4); y 3) ácidos carboxílicos y anhídridos (pico 5), incluso a valores de contenido menor que la TCA F. Estos resultados son similares a los obtenidos en otro estudios [12,16] donde grupos



funcionales oxigenados como los carbonilos y ácidos carboxílicos disminuyeron en la superficie de materiales carbonosos después de someterlos a un tratamiento térmico semejante.

Lo anterior podría explicarse con relación a la estabilidad de térmica de este tipo de grupos oxigenados. Ha sido reportado en varios estudios [136,138] que las funcionalidades con O fuertemente ácidas como los carboxílicos y anhídridos se descomponen (liberando CO<sub>2</sub>) a temperaturas bajas de ~325 °C y ~480-500 °C respectivamente, funcionalidades débilmente ácidas como fenol, carbonilos y quinona se descomponen (liberando CO) a temperaturas más altas de ~365 °C y 700-950 °C respectivamente, lo cual para este caso se encuentra en el rango de temperatura experimentada (700 °C). El comportamiento en el contenido de grupos funcionales se detallará aún más cuando se aborden los resultados obtenidos para la región del O1s.

Las deconvoluciones efectuadas en la región C1s permiten observar a mayor detalle el efecto de las modificaciones realizadas con EtONa a las TCAs. La modificación de todas las TCAs (F y OX) excepto la TCA RED con EtONa usando ETOH como solvente dando como resultado las TCAs F-E<sub>E</sub> y OX-E<sub>E</sub>, promovieron la disminución en el contenido relativo de todos los grupos funcionales oxigenados identificados como 1) hidroxilo, éter, o fenólicos (pico 3); 2) carbonilos en forma aislada o dispuestos en forma de quinonas (pico 4); y 3) ácidos carboxílicos y anhídridos (pico 5), con respecto al contenido de la TCA de partida (F y OX), lo cual generó al mismo tiempo que el contenido de los enlaces C=C con hibridación sp<sup>2</sup> (pico 1) aumentarían. La reducción del contenido de estos grupos funcionales varió entre el 9% y 28%, si bien el EtONa disuelto en

ETOH no neutralizó la gran parte de los grupos carbonilos (pico 4), generó una reducción del 18% y 12% en comparación con el contenido en las TCAs F y OX respectivamente.

En cuanto a la modificación con EtONa usando DMF como solvente, también generó una disminución en el contenido de estos mismos grupos funcionales (pico 3, 4 y 5) para las TCAs F-E<sub>D</sub> y OX-E<sub>D</sub> en relación con el contenido obtenido en la TCA de partida (F y OX), sin embargo, la reducción fue en menor proporción al presentarse entre un rango de 4% y 21% en comparación cuando se usó ETOH. Según estos resultados indican que, para la neutralización de grupos oxigenados como los carbonilos, el uso de ETOH como solvente generó mayor efecto sobre las TCA modificadas. Por otra parte, la modificación con EtONa de la TCA RED ya sea utilizando ETOH o DMF como solventes, contrario a las otras TCAs, efectuó en su mayoría un aumento de los grupos oxigenados (pico 3, 4 y 5) estudiados, con excepción de una reducción del 4% en grupos carbonilo (pico 4) al usar ETOH (RED-E<sub>E</sub>) como solvente y 5% en grupos fenólicos (pico 3) al usar DMF (RED-E<sub>D</sub>), sin embargo, son reducciones bajas en comparación a las obtenidas con las demás TCAs. El efecto de esta modificación en la TCA RED hasta el momento, posiblemente puede atribuírsele a errores de experimentación o contaminación de las TCAs modificadas.

Así mismo, una de las posibles causas de haberse obtenido un porcentaje menor al 18% de neutralización de grupos carbonilo usando EtONa podría deberse a la presencia de átomos de Al y Zn (**Tabla 9**) presentes en la superficie de las TCAs, los cuales hayan interferido en que el EtONa atacara nucleófilicamente estos grupos funcionales. También podría estar relacionado

con el hecho de que la técnica XPS es una técnica de caracterización que estima la estructura electrónica de la superficie de un material, en este caso de las TCAs, y es realizado en la capa más externa donde los fotones de los rayos X utilizados tiene un poder de penetración limitado en un sólido, del orden de 1-10 nm, por lo cual los porcentajes relativos de grupos carbonilo reportados son los encontrados en ese rango de profundidad, y no estén tomando en cuenta los grupos carbonilos que puedan existir en profundidades superiores a >1000 nm, que se le conoce como *bulk* o grueso de la superficie del sólido.

**Tabla 12.** Resultados derivados de la deconvolución de la región del O1s de los espectros XP obtenidos para las TCAs estudiadas.

TCA <sup>a)</sup>	O1s (at %) <sup>b)</sup>	Picos (at %) <sup>c)</sup>		
		1	2	3
		C=O; Ar-C=O	R-OH; C-O-C	COOH
<b>F</b>	<b>17.6</b>	<b>11.3</b>	<b>5.6</b>	<b>0.7</b>
F-E <sub>E</sub>	20.0	10.0	8.4	1.6
F-E <sub>D</sub>	18.3	9.5	7.7	1.1
<b>OX</b>	<b>23.9</b>	<b>13.1</b>	<b>9.3</b>	<b>1.4</b>
OX-E <sub>E</sub>	22.3	13.4	8.0	0.9
OX-E <sub>D</sub>	24.2	12.8	9.7	1.7
<b>RED</b>	<b>17.0</b>	<b>7.0</b>	<b>8.3</b>	<b>1.7</b>
RED-E <sub>E</sub>	20.1	10.4	7.6	2.0
RED-E <sub>D</sub>	20.5	8.4	10.4	1.6

<sup>a)</sup> TCA de fábrica (F), oxidadas con HNO<sub>3</sub> (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como E<sub>E</sub> y E<sub>D</sub> cuando se usaron ETOH y DMF como solventes. <sup>b)</sup> (at %), porcentaje sobre el área total. <sup>c)</sup> (at %), porcentaje sobre el área total de la región O1s. Picos: 1) Enlace doble C=O (en quinonas, grupos carbonilos, Ar-C=O, amidas); 2) Enlaces R-OH (átomo de oxígeno de grupos hidroxilos), C-O-C (átomo de oxígeno en lactonas y anhídridos); 3) Enlace COOH (ácidos carboxílicos y anhídridos).

Por otra parte, la presencia de los grupos funcionales oxigenados descritos anteriormente en la región C1s (**Tabla 11**) se confirman cuando los

espectros de la región O1 se deconvolucionan. Se identificaron 3 picos (**Tabla 12**) correspondientes a 1) enlaces C=O atribuidos a grupos carbonilo, quinona, Ar-CO-R, amidas (pico 1), 2) enlaces de O de grupos hidroxilos o fenólicos (R-OH), lactonas y anhídridos (C-O-C) (pico 2); 3) enlace de O de ácidos carboxílicos y anhídridos (COOH) (pico 3). En la TCA de fábrica (F) las funcionalidades de O referentes a grupos carbonilos (pico 1) representan la mayor proporción del contenido total de O, seguido de los enlaces R-OH y C-O-C (pico 2), y por último en menor proporción se encuentra los enlaces COOH (pico 3), similar a la tendencia observada para TCA de fábrica (precursor: poliacrilonitrilo) caracterizada en otros estudios [12]. Sin embargo, estas proporciones de los grupos funcionales oxigenados varían con la modificaciones químicas y térmicas efectuadas a al TCA F.

Después de la oxidación con HNO<sub>3</sub> el porcentaje relativo de los grupos oxigenados incrementó, viéndose reflejado a la vez en el aumento del contenido total de O para la TCA OX. La proporción de grupos carbonilo (pico 1) se mantuvo mayor en comparación a los demás grupos funcionales (pico 2 y 3), sin embargo, esta modificación generó una mayor formación de grupos carboxílicos (pico 3) con un 50%, seguido de los grupos hidroxilo o fenólicos y lactonas (pico 2) en un 40% y en aumento del 14% de grupos carbonilo (pico 1), lo cual se encuentra en concordancia con otras investigaciones [12,137] donde estos grupos oxigenados aumentaron después de un proceso de oxidación con HNO<sub>3</sub> y los grupos carboxílicos aumentaron en mayor medida. Esto podría explicarse debido a que la mayoría de los grupos carboxílicos se forman a temperaturas bajas (la oxidación en este estudio se llevó a cabo a 200 °C) a diferencia de los grupos

carbonilo que se desarrollan mayormente a temperaturas más altas, de acuerdo con lo reportado por Li *et al.* [153] quienes obtuvieron la formación de grupos carboxílicos a 105 °C y a partir de los 300 °C se gasificaron disminuyendo su contenido en el material carbonoso, y los grupos carbonilo (cetonas, quinonas) aumentaron con el incremento de la temperatura partiendo de los 105°C hasta aproximadamente los 500 °C donde permanecieron estables y a temperaturas más altas empezaron a gasificarse.

Posterior la oxidación con HNO<sub>3</sub> la TCA OX fue tratada térmicamente bajo atmósfera inerte con N<sub>2</sub> a 700 °C, lo cual generó que el contenido de O retornara aproximadamente a los valores iniciales (TCA F) al igual como sucedió con el contenido de C. Esto se debió a la gasificación o descomposición de algunos grupos oxigenados en CO o CO<sub>2</sub> por la temperatura aplicada en la modificación, lo cual se vio reflejado en la disminución del porcentaje relativo de grupos carbonilo (pico 1) e hidroxilo o fenólicos y lactonas (pico 2). En este caso, los grupos fenólicos y lactonas (pico 2) representan la mayor proporción del contenido de O, seguido de los grupos carbonilo (pico 1) y por último los grupos carboxílicos, similar a la tendencia obtenida en estudios previos [12].

Se esperaba que después del respectivo tratamiento térmico efectuado el contenido de grupos carboxílicos (pico 3) disminuyeran a contenidos menores que la TCA F debido al nivel de temperatura a la cual se sometieron (>325 °C) y con base en resultados obtenidos en otras investigaciones [12,16,136,153], sin embargo, a diferencia de lo observado para los ácidos carboxílicos explorados en la región del C1s, este grupo oxigenado aumentó 21% y 58% con respecto al contenido obtenido en la TCA OX y F respectivamente. Exceptuando el

comportamiento en el contenido de los grupos carboxílicos (pico 3) en la TCA RED, los grupos funcionales oxigenados estudiados tanto en la región del C1s (picos 3, 4 y 5, **Tabla 11**) y la región del O1s (picos 1, 2 y 3, **Tabla 12**) aumentaron después de la oxidación con  $\text{HNO}_3$  y disminuyeron después del tratamiento térmico a  $700^\circ\text{C}$ , en la forma y por las razones previamente mencionadas.

La modificación de la TCA F y OX con EtONa usando ETOH como solvente dando como resultado las TCAs F-EE y OX-EE, promovieron la disminución del contenido de O, indicando que el EtONa reaccionó con algunos grupos oxigenados, como los grupos carbonilo (pico 1, F-EE) y grupos hidroxilo o fenólicos y lactonas (pico 2, OX-EE) y ácidos carboxílicos (pico 3, OX-EE), reduciendo el contenido de estos grupos funcionales. Por otra parte, el DMF usado como solvente solo promovió la reducción del porcentaje relativo de los grupos carbonilo (pico 1) en ambas TCAs (F-EE y OX-EE). La modificación de la TCA RED con EtONa usando ambos solventes, aumentaron el contenido total de O, que si bien en algunos casos redujeron el porcentaje relativo de los grupos hidroxilo o fenólicos y lactonas (pico 2, RED-EE) y ácidos carboxílicos (pico 3, RED-EE), en el resto de los grupos oxigenados aumentó.

Analizando el efecto de la modificación con EtONa de las TCA F, OX y RED desde la región del O1s sobre el contenido de grupos carbonilo, el EtONa neutralizó un porcentaje bajo (~2% a 16%) de estos grupos y no lo efectuó en todos los casos. Sin embargo, analizado esto desde la región del C1s se puede observar un mayor efecto de la modificación con EtONa en la neutralización de grupos carbonilo presentes en la superficie de las TCAs estudiadas. Los resultados analizados desde la región C1s y O1s demostraron

experimentalmente que el EtONa no modificó significativamente la concentración de grupos carbonilo en las TCAs, en comparación con otro estudio donde Wu *et al.* [154] modificaron NTC con fenilhidrazina para enmascarar principalmente grupos carbonilos y obtuvieron que la concentración superficial de grupos carbonilo cetónicos se redujo alrededor del 84% después de la reacción con fenilhidrazina. Por lo tanto, se recomienda buscar técnicas más eficientes de neutralizaron que la utilizada con EtONa u oportunidades de mejora del método.

**Tabla 13.** Resultados derivados de la deconvolución de la región del N1s de los espectros XP obtenidos para las TCAs estudiadas.

TCA <sup>a)</sup>	N1s (at %) <sup>b)</sup>	Picos (at %) <sup>c)</sup>				
		1	2	3	4	5
		N-6	N-C	N-5	Piridina N-oxidada	N-Ox
<b>F</b>	<b>2.6</b>	<b>0.57</b>	<b>0.60</b>	<b>0.85</b>	<b>0.27</b>	<b>0.29</b>
F-E <sub>E</sub>	2.2	0.45	0.59	0.77	0.22	0.17
F-E <sub>D</sub>	3.4	0.86	0.69	1.16	0.38	0.34
<b>OX</b>	<b>3.0</b>	<b>0.29</b>	<b>1.16</b>	<b>0.81</b>	<b>0.18</b>	<b>0.60</b>
OX-E <sub>E</sub>	2.3	0.30	0.95	0.74	0.16	0.18
OX-E <sub>D</sub>	3.2	0.44	1.18	1.06	0.28	0.25
<b>RED</b>	<b>3.3</b>	<b>1.03</b>	<b>0.61</b>	<b>1.09</b>	<b>0.34</b>	<b>0.25</b>
RED-E <sub>E</sub>	2.5	0.64	0.57	0.87	0.32	0.13
RED-E <sub>D</sub>	3.7	0.89	1.07	1.12	0.38	0.25

<sup>a)</sup> TCA de fábrica (F), oxidadas con HNO<sub>3</sub> (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como E<sub>E</sub> y E<sub>D</sub> cuando se usaron ETOH y DMF como solventes. <sup>b)</sup> (at %), porcentaje sobre el área total. <sup>c)</sup> (at %), porcentaje sobre el área total de la región N1s. Picos: 1) Nitrógeno piridínico (N-6); 2) Enlaces N-C (grupo funcional amida, imida, amina); 3) Nitrógeno pirrólico (N-5); 4) Piridina N-Oxidada; 5) Enlaces N-Ox (Funcionalidades de óxidos de nitrógeno).

Por otro parte, en la región del N1s se identificaron 5 picos (**Tabla 13**) correspondientes a diferentes formas funcionales de N en la superficie de las TCAs como 1) nitrógeno piridínico (N-6) (pico 1); 2) enlaces N-C

correspondientes a grupos funcionales como amida, imida, amina (pico 2); 3) nitrógeno pirrólico (N-5) (pico 3); 4) piridina N-oxidado (pico 4); y 5) enlaces N-Ox referentes a funcionalidades de óxidos de N (pico 5). La TCA de fábrica (F) presentó mayor proporción de grupos nitrogenados en el siguiente orden: N-5>N-C (amida, imida y amina)>N-6>N-Ox>piridina N-oxidado, sin embargo, estas proporciones fueron variando con las diferentes modificaciones efectuadas sobre la TCA. Similar con este estudio, el N-5 se ha reportado en otras investigaciones [73,137] como el grupo que se presenta en mayor proporción en comparación con el N-6 en materiales carbonosos (CAG y NTC).

La oxidación con  $\text{HNO}_3$  transformó los grupos nitrogenados con átomos de N unido al carbono presenten en heterociclos como los N-6, N-5 y piridina N-oxidado principalmente a grupos de tipo N-C (amida, imida y amina) y funcionalidades de óxidos de nitrógeno como grupos nitro o nitroso, viéndose reflejado en la reducción del porcentaje relativo de los grupos nitrogenados heterocíclicos (pico 1, 3 y 4) por acción de la acidez y a la vez el incremento en el contenido de grupos no cíclicos (pico 2 y 5). El contenido total de N aumentó, lo cual se debió posiblemente a las nuevas formaciones de enlaces N-O (pico 5) promovidas por la oxidación con  $\text{HNO}_3$ , el cual busca incrementar funcionalidades de O en la superficie del material carbonoso. La reducción en el contenido de grupos como N-6 y N-5 presentes en CAs después de la oxidación con  $\text{HNO}_3$  también ha sido reportado por otros estudios [137,155].

La TCA OX posteriormente fue tratada térmicamente bajo atmósfera inerte con  $\text{N}_2$  a 700 °C, lo cual permitió observar que algunos grupos nitrogenados experimentaron un reordenamiento dinámico en la superficie de la TCA durante



el calentamiento. Para este caso, las funcionalidades de N de tipo N-C (pico 2) y N-Ox (pico 5) al ser menos estables térmicamente, se convirtieron principalmente en grupos nitrogenados heterocíclicos (pico 1, 3 y 4), tal como ha sido reportado por otros estudios [73,156]. Así mismo, se ve reflejado con la reducción en el contenido de grupos N-C y N-Ox simultáneamente con el incremento de los grupos N-5, N-6 y piridina N-oxidado (pico 1, 3 y 4 respectivamente).

Las modificaciones de las TCA F, OX y RED con EtONa mostraron una tendencia definida en el efecto causado sobre el contenido de funcionalidades de óxidos de N (pico 5). El EtONa disuelto en ETOH generó una reducción en el porcentaje relativo de grupos N-Ox (pico 5) del 41% (F-E<sub>E</sub>), 70% (OX-E<sub>E</sub>) y 48% (RED-E<sub>E</sub>) con respecto al contenido obtenido para las TCA F, OX y RED respectivamente. Esto indica que el EtONa reaccionó con los átomos de oxígeno presentes en este tipo de funcionalidades de nitrógeno transformándolos.

Teniendo en cuenta lo anterior, las diferentes modificaciones realizadas de la TCA F en las condiciones estudiadas efectuaron un cambio en su química superficial. Se observó que después de la oxidación con HNO<sub>3</sub>, modificación térmica (700 °C bajo un flujo de N<sub>2</sub> gaseoso) y con EtONa, el contenido relativo de grupos funcionales oxigenados (p. ej.: carbonilos, hidroxilos o fenólicos, ácidos carboxílicos, lactonas) y nitrogenados (p. ej.: piridina, pirrol, piridina oxidada, amina, óxidos de nitrógeno) varió aumentando o disminuyendo entre un 50% y 3% en la superficie más externa de la TCA F. Esto muestra que las diferentes TCAs obtenidas presentan una química superficial diferente. A continuación, se presentan y discuten los resultados obtenidos del uso de estas

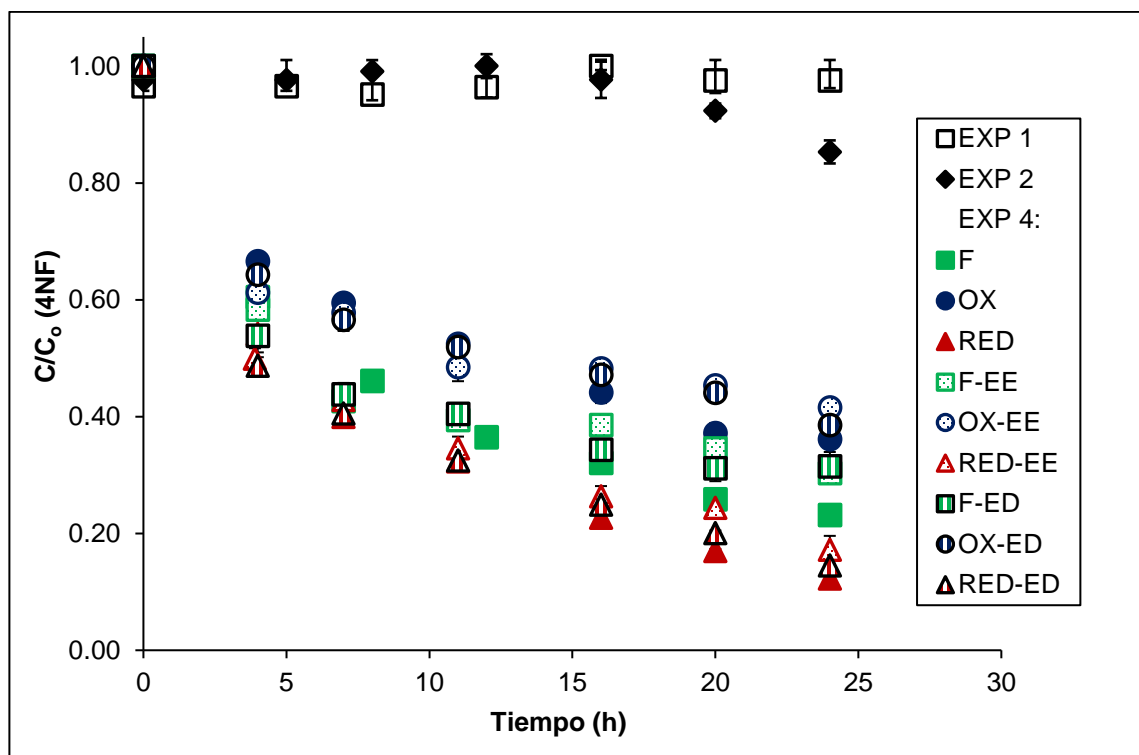
TCA's como catalizadores y la relación de sus propiedades tanto texturales como químicas en su actividad catalítica para la reducción de 4NF.

## 5.2 Reducción química de 4NF en fase acuosa mediada por TCA's

La reducción catalítica de 4NF en presencia de sulfuro y catalizada por TCA's se muestran en la **Figura 10**. Se realizaron 3 controles: 1) midió la estabilidad del 4NF a lo largo del experimento (EXP 1.: 4NF solo); 2) evaluó la reducción directa del 4NF sin utilizar la TCA como catalizador (EXP 2.: 4NF + Na<sub>2</sub>S); y 3) midió la adsorción del 4NF en las TCA's (EXP 3.: TCA + 4NF), el cual no se presenta en esta Sección de resultados debido a que solo fue posible realizarse para la TCA OX y OX-E<sub>E</sub> (**Apéndice C, Figura 11S**), no obstante, permite respaldar los resultados mostrados en la **Figura 10**. Así mismo, se presenta en la **Figura 10** un cuarto experimento (EXP 4) el cual midió la reducción de 4NF mediada por cada una de las 9 TCA (1. F, 2. F-E<sub>E</sub>, 3. F-E<sub>D</sub>, 4. OX, 5. OX-E<sub>E</sub>, 6. F-E<sub>D</sub>, 7. RED, 8. RED-E<sub>E</sub> y 9. RED-E<sub>D</sub>). En algunos casos los valores de desviación estándar graficados como barras de error en la **Figura 10** no se observan con claridad, sin embargo, la desviación estándar de los experimentos realizados se presenta en el **Apéndice C, Tabla 4S**.

En la **Figura 10** el primer control (EXP 1) mostró que la concentración del 4NF se mantuvo constante, al no presentarse remoción de 4NF y lo cual indica que por sí solo el 4NF no se transforma o mineraliza. El segundo control (EXP 2) demostró la resistencia del 4NF para aceptar electrones de la fuente primaria (donador de electrones). Estos dos controles fueron los mismos para todas la

TCA's estudiadas y los resultados obtenidos se confirman con exploraciones espectrométricas UV-vis realizadas (**Apéndice C, Figura 12S**).

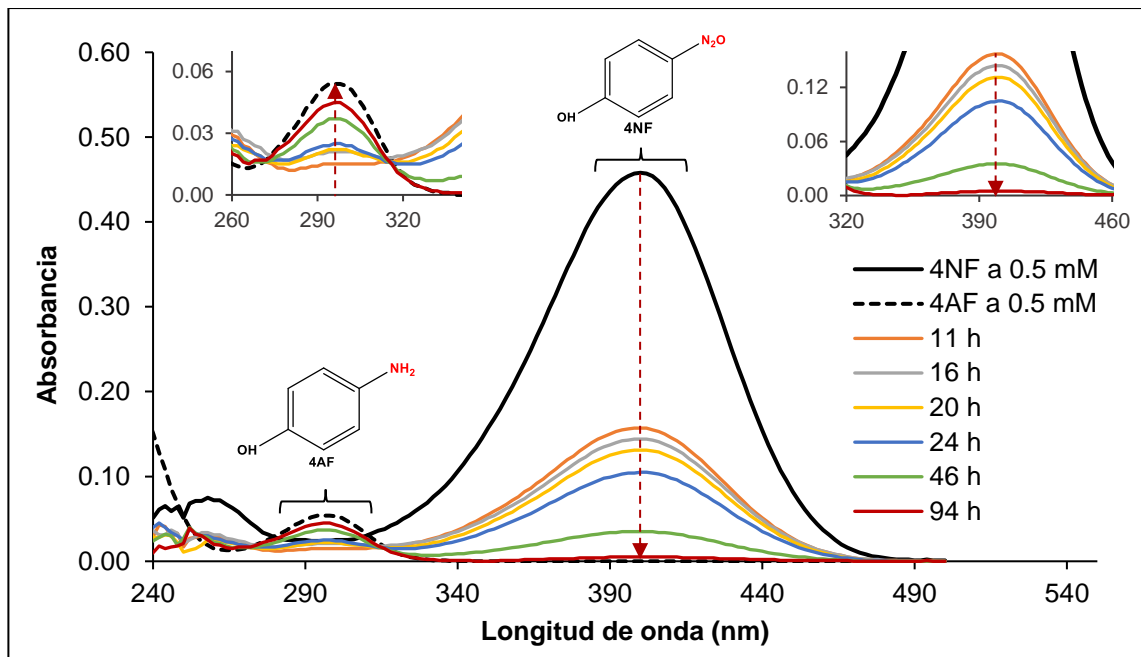


**Figura 10.** Reducción de 4NF catalizada por TCA's utilizando Na<sub>2</sub>S como donador de electrones. TCA de fábrica (F), oxidadas con HNO<sub>3</sub> (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como E<sub>E</sub> y E<sub>D</sub> cuando se usaron ETOH y DMF como solventes. EXP.: Experimento, EXP 1 (Solo 4NF), EXP 2 (4NF + Na<sub>2</sub>S) y EXP 4 (4NP + Na<sub>2</sub>S + TCA).

Posteriormente los controles de adsorción (EXP 3) disminuyeron la concentración de 4NF en menos del 38% (en 24 horas) en los casos estudiados (TCA OX y OX-E<sub>E</sub>, **Apéndice C, Figura 11S**). Esto igualmente se puede validar en el **Apéndice C, Figura 12S** donde se evidencia que el 4NF conservó los mismos espectros UV al final de los experimentos, pero con una concentración menor, indicando que el 4NF restante no se redujo a 4AF. El comportamiento de

los 3 controles previamente descritos es similar al obtenido por Amézquita García *et al.* [12] quienes con los controles 1 y 2 (EXP 1, EXP 2) no evidenciaron remoción de 4NF y con los controles de adsorción (EXP 3) obtuvieron una disminución de la concentración de 4NF menor al 20% en todos los casos estudiados.

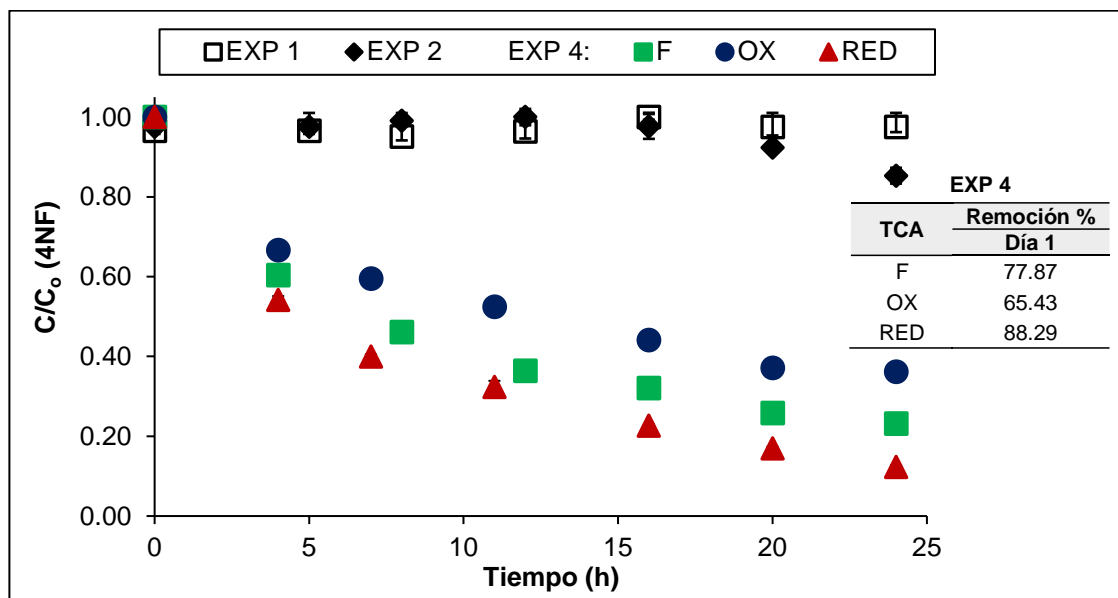
Por otra parte, con los experimentos de reducción química mediada por TCA (EXP 4) (**Figura 10**) se evidenció una mayor disminución en la concentración de 4NF. La diferencia entre estos experimentos (EXP 4) y los controles de adsorción se puede atribuir a la reducción de 4NF a 4AF, lo cual se puede confirmar con los espectros UV-vis presentados en la **Figura 11**, donde se muestra la transformación de 4NF a 4AF monitoreada por 4 días con la TCA de fábrica (F). Se evidencia que al iniciar la reacción se obtuvo una absorbancia máxima a 400 nm debido a la formación de aniones 4-nitrofenolato (anión fenolato, que es la base conjugada de 4-nitrofenol) [10]; indicando la longitud de onda adecuada para la medición del nitrofenol (400 nm). Posterior a la adición del donador de electrones ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) y la TCA (catalizador) la señal a 400 nm comenzó a disminuir gradualmente a medida que transcurría el tiempo, mientras que la reacción de reducción catalítica procedía con la aparición simultánea de una nueva señal a 300 nm, indicativo de la formación de 4AF (calificado como el producto de la reacción). Al mismo tiempo, el color amarillo de la solución adquirido por la presencia de 4NF cambió a incoloro (datos no mostrados), lo que también indicó la formación de 4AF.



**Figura 11.** Espectros de absorción UV-vis de la reducción química de 4NF mediada con la TCA de fábrica (F) a diferentes tiempos de reacción.

Los espectros UV-vis observados en la **Figura 11** coinciden con los obtenidos en otras investigaciones que probaron la reducción catalítica de 4NF a 4AF en solución acuosa, utilizando borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) como donador de electrones y catalizadores metálicos (nanopartículas de oro, nanopartículas de plata y oro soportadas en carbón activado, y nanocables de oro) [10,157–159]. Estos resultados sugieren que la transformación de 4NF es un proceso de reducción verdaderamente catalítico, en lugar de un proceso de adsorción cuando las TCAs y  $\text{Na}_2\text{S}$  coexistentes en la solución, demostrando la propiedad de las TCAs estudiadas para actuar como catalizadores en la transformación de 4NF a 4AF. También se obtuvieron las exploraciones espectrométricas del experimento 4 con las otras TCAs y sus réplicas, en las cuales exhibieron las mismas señales (300 nm y 400 nm), pero con diferentes absorbancias (resultado

no mostrado). Aunque con espectrometría UV-vis se identificó la presencia de 4AF en la solución (EXP 4), es conveniente confirmar su presencia cuantificando su concentración o producción mediante HPLC, como se ha realizado en estudios previos [12], donde identificaron y determinaron una producción promedio del 80% de 4AF.



**Figura 12.** Reducción de 4NF catalizada por TCAs utilizando  $\text{Na}_2\text{S}$  como donador de electrones. TCA de fábrica (F), oxidadas con  $\text{HNO}_3$  (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). EXP.: Experimento, EXP 1 (Solo 4NF), EXP 2 (4NF +  $\text{Na}_2\text{S}$ ) y EXP 4 (4NP +  $\text{Na}_2\text{S}$  + TCA).

Por otra parte, en la **Figura 12** se presenta las TCAs con mayores capacidades para transformar 4NF a 4AF usando  $\text{Na}_2\text{S}$  como donador de electrones, las cuales fueron la TCA de fábrica (F), oxidada con  $\text{HNO}_3$  y reducida térmicamente bajo atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  (RED), y siguieron el siguiente orden: RED>F>OX. Estas 3 TCAs consiguieron al día 4 de corrida experimental una disminución entre 93% y 96% (con desviación estándar menor a 0.008) en la

concentración de 4NF en la solución (**Apéndice C, Figura 13S y Tabla 5S**). Sin embargo, es la velocidad de reacción en la que consiguen reducir el 4NF lo que marca la diferencia entre cada TCA, lo cual se evidencia en el primer día de corrida experimental, donde las 3 TCA presentan porcentajes de remoción con diferencias entre 22.86 y 10.42%. Esto puede deberse principalmente a la interacción de los reactivos (4NF y Na<sub>2</sub>S) con los grupos funcionales redox presentes en la superficie de las TCA, provocando que la reacción se efectuó a velocidades diferentes.

Se estimó la constante de velocidad de la reacción mediada por cada TCA, obteniendo constantes de velocidad de segundo orden ( $k$ ). La constante de velocidad se calculó partiendo del principio de que la velocidad de una reacción en un instante viene dada por la derivada de la concentración de una sustancia que intervenga en la reacción con respecto al tiempo. Por consiguiente, para conocer cómo varió la concentración de 4NF con respecto a tiempo, se integró la ecuación de velocidad o la ecuación cinemática de una reacción (**Ec. 2**), donde  $k$  es una constante de velocidad, que depende fundamentalmente de la temperatura, y aparecen las concentraciones molares de los reactivos elevados a unos exponentes positivos ( $\alpha$ ,  $\beta$ , ...) que reciben el nombre de órdenes parciales de la reacción.

$$v = k[A]^\alpha \cdot [B]^\beta \quad (\text{Ec. 2})$$

Se evaluó el orden de reacción tanto de orden cero, primer y segundo orden teniendo en cuenta las **Ec. 3 – Ec. 8**, alcanzando mayores coeficientes de correlación ( $R= 0.95$  a  $0.98$ ) con el modelo de segundo orden (**Apéndice C,**

**Tabla 6S).** El valor de  $k$  se tomó de la ecuación de la recta obtenida de graficar concentración vs tiempo, teniendo en cuenta que, para el caso de una reacción de segundo orden, la ecuación de velocidad se integró partiendo de la forma derivada para una reacción de segundo orden (**Ec. 7**) obteniéndose la **Ec. 8**; donde  $[A]_0$  representa la concentración del reactivo A al iniciarse la reacción (es decir, cuando  $t=0$ ), y  $[A]$  es la concentración del mismo en el instante  $t$ . Al graficar el  $1/[A]$  frente al tiempo se obtuvo una línea recta con ordenada =  $1/[A]_0$  y como pendiente la constante de velocidad ( $k$ ).

<b>Orden cero</b>	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	<b>(Ec. 3)</b>	$[A] = [A]_0 - kt$	<b>(Ec. 4)</b>
<b>Primer orden</b>	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$	<b>(Ec. 5)</b>	$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$	<b>(Ec. 6)</b>
<b>Segundo orden</b>	$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$	<b>(Ec. 7)</b>	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$	<b>(Ec. 8)</b>

La reacción de reducción de 4NF se llevó a una mayor velocidad, teniendo en cuenta que la velocidad se comporta directamente proporcional con la constante de velocidad (**Ec. 2**), cuando fue mediada por la TCA RED, seguido de la TCA F y en menor velocidad con la TCA OX, al presentar constantes de velocidad de (0.490, 0.291 y 0.166)  $L \cdot h^{-1} \cdot mmol^{-1}$ , respectivamente. Para relacionar estos resultados obtenidos de velocidad con las propiedades texturales y químicas de las TCAs, en la **Tabla 14** se reúne el contenido de grupos funcionales oxigenados y nitrogenados catalogados como centros activos en reducción catalítica de 4NF, valores de áreas superficiales específicas y tamaño de poro obtenidos para cada TCA.



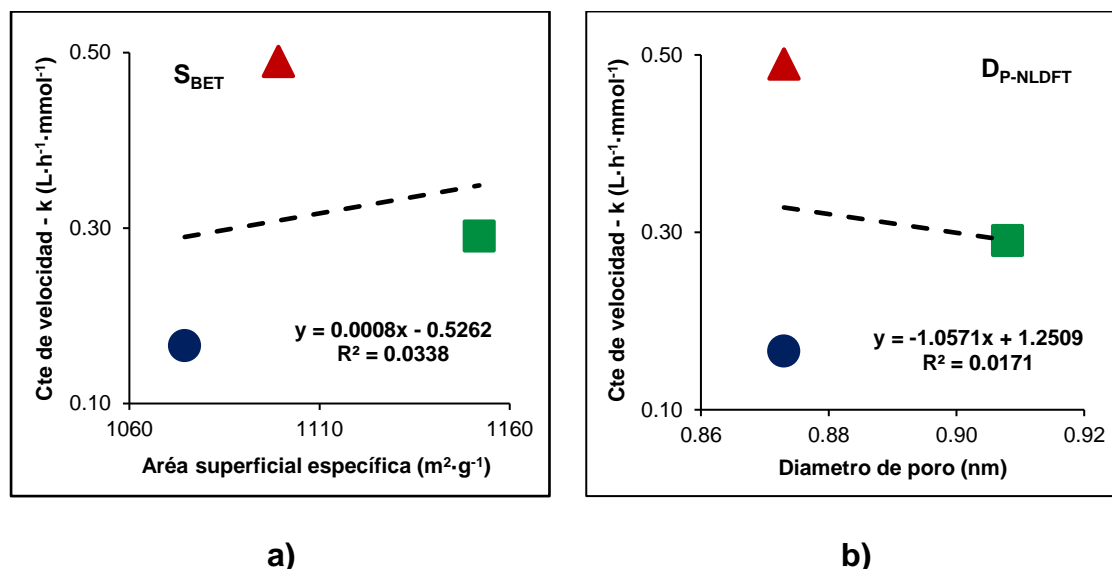
**Tabla 14.** Datos de constantes de velocidad de segundo orden ( $k$ ) en la reducción de 4NF mediada por TCAs y resumen de datos de caracterización de la química superficial y textural de las TCAs estudiadas.

TCA <sup>a)</sup>	$k$ (L·h <sup>-1</sup> ·mmol <sup>-1</sup> ) <sup>b)</sup>	Composición atómica superficial (at %) <sup>c)</sup>			Fracción de diferentes funcionalidades (at %) <sup>d)</sup>					Propiedades texturales <sup>e)</sup>	
					Región analizada						
		C	O	N	C1s	O1s	N1s		$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	$D_P$ (nm)	
					C=O	C=O	N-6	N-5			
F	0.291	79.8	17.6	2.6	5.6	11.3	0.57	0.85	1152	0.91	
OX	0.166	73.1	23.9	3.0	6.6	13.1	0.29	0.81	1075	0.87	
RED	0.490	79.7	17.0	3.3	4.8	7.0	1.03	1.09	1099	0.87	

<sup>a)</sup> TCA de fábrica (F), oxidadas con HNO<sub>3</sub> (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). <sup>b)</sup> Constante de velocidad de segundo orden en la reducción de 4NF (Experimento 4) - valores con desviación estándar de  $\pm 0.028$ ,  $\pm 0.014$  y  $\pm 0.033$  y coeficientes de correlación ( $R^2$ ) de 0.98, 0.95 y 0.97. <sup>c)</sup> (at %) porcentaje sobre el área total. <sup>d)</sup> (at %) porcentaje sobre el área total de cada región. 1) C1s: Enlace C=O (Carbonilo, quinonas y cetonas); 2) O1s: Enlace C=O (quinonas, carbonilos, Ar-C=O, amidas); 3) N1s: N-6 (Nitrógeno piridínico) y N-5 (Nitrógeno pirrólico). <sup>e)</sup> 1)  $S_{BET}$ : Área superficial específica determinada utilizando el modelo BET; 2)  $D_P$ : Diámetro de poro utilizando el método NLDFT.

En la **Tabla 14** se evidencia que las propiedades texturales como el área superficial específica y tamaño de poro de las TCA F, OX y RED no presentan una relación lineal con los valores de constante de velocidad, lo cual se confirma con la **Figura 13** donde se observa que estas propiedades texturales presentan un coeficiente de correlación menor a 0.1 con los valores de constante de velocidad. Lo anterior, pudo deberse a que las 3 TCA mencionadas presentaron una distribución de estas propiedades texturales similares conforme a lo expuesto en la Sección 5.1.1. Por otra parte, es de resaltar que el tamaño de poro que presentan estas TCAs es mayor al tamaño que podría presentar una molécula de 4NF (sin información sobre el diámetro de la molécula de 4NF) con base en el tamaño de una molécula similar como la nitrobenzono que posee un

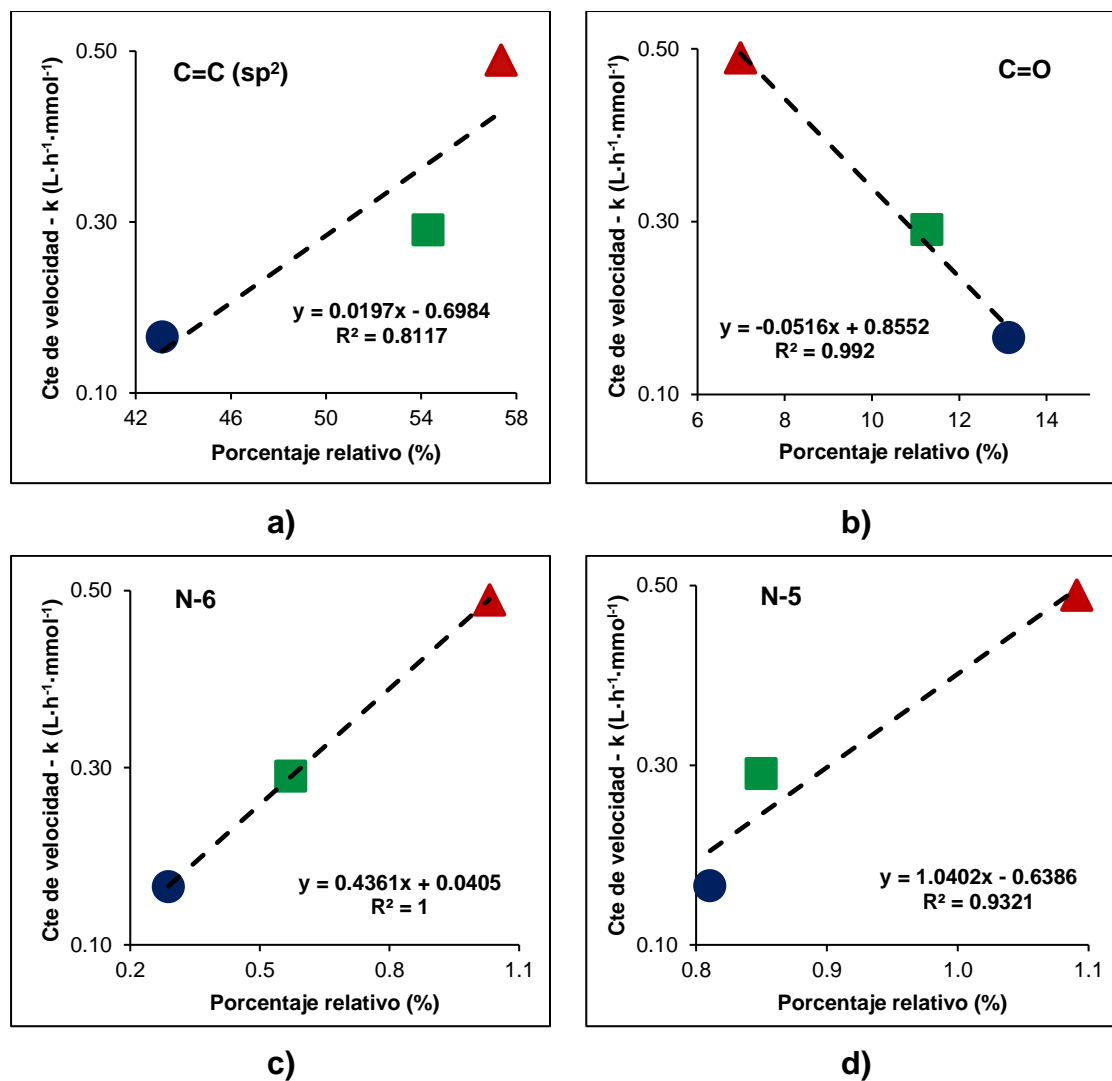
tamaño promedio de 0.574 nm [160], lo cual podría ser favorable en la difusión en el poro que se presenta en procesos de transferencia de masa existentes en reacciones de catálisis heterogénea.



**Figura 13.** Constantes de velocidad vs propiedades texturales: a) área superficial específica determinada utilizando el modelo BET; b) Diámetro de poro utilizando el método NLDFT; presentes en las TCAs de fábrica (F, cuadrados), oxidadas con  $\text{HNO}_3$  (OX, círculos) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED, triángulos).

Considerando el comportamiento presentado entre las propiedades texturales analizadas y las constantes de velocidad, las distintas capacidades de las TCA para catalizar la reducción de 4NF por sulfuro pueden explicarse mejor por su química de superficie, teniendo en cuenta que se obtuvieron coeficientes de correlación  $>0.81$  al relacionarse las constantes de velocidad con algunos grupos funcionales (**Figura 14**). De acuerdo con la **Tabla 14** el aumento de la constante de velocidad en la reducción de 4NF mediada por la TCA RED, puede estar relacionado con una mayor presencia de grupos nitrogenados como piridina

(N-6) y pirrol (N-5) principalmente en la superficie de la TCA RED en comparación con las otras TCAs. Estos grupos nitrogenados también han sido reportados como sitios activos que facilitan la transferencia de electrones del medio al contaminante (4NF) y conseguir su reducción química en este caso a 4AF [8,73].



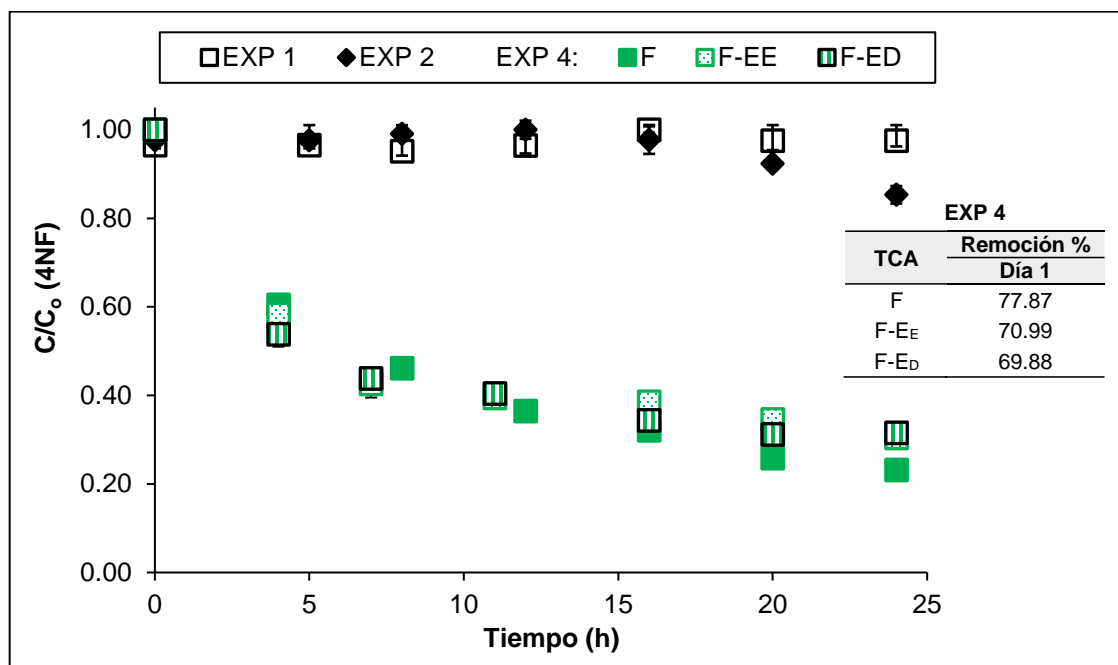
**Figura 14.** Constantes de velocidad vs porcentaje relativo de diferentes enlaces: a) C=C (sp<sup>2</sup>); b) C=O; c) Nitrógeno piridínico (N-6); d) Nitrógeno pirrólico (N-5); presentes en las TCAs de fábrica (F, cuadrados), oxidadas con HNO<sub>3</sub> (OX, círculos) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED, triángulos).

La capacidad catalítica de las TCA F, OX y RED evaluada con base en la constante de velocidad de reacción y porcentaje relativo de 4 diferentes funcionalidades, se comportó directamente proporcional con el incremento sobre su superficie de 1) enlaces C=C con hibridación  $sp^2$  (**Figura 14a**) debido a que este tipo de enlaces ubicados en la capa gráfica del material carbonoso favorece la conductividad de electrones; 2) grupos nitrogenados como piridina (N-6) (**Figura 14c**) y pirrol (N-5) (**Figura 14d**). Un efecto contrario sobre la capacidad catalítica de estas TCAs se registró cuando el contenido de grupos carbonilo aumentaba (**Figura 14b**), comportándose indirectamente proporcional a la concentración de estos grupos. Sin embargo, teniendo en cuenta que las TCA F, OX y RED funcionaron como carbocatalizadores en la reacción consiguiendo la reducción de 4NF, y con base en la literatura relacionada [12,17,80], se sugiere que los grupos carbonilos que existen en la superficie de las TCAs estudiadas, desempeñaron una contribución clave en la alta actividad catalítica para la reducción de 4NF por sulfuro.

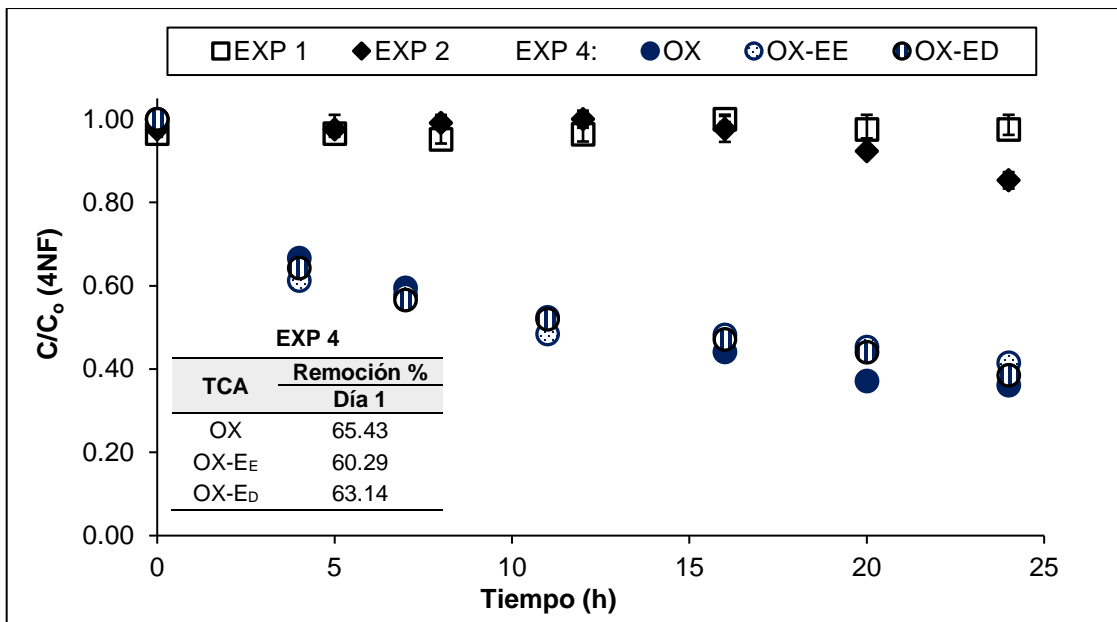
Se ha informado que los grupos funcionales oxigenados como los carbonilos aislados o dispuestos en forma de quinona, son los principales centros activos de los materiales carbonosos para la reducción de compuestos nitroaromáticos a aminoaromáticos [12,17,80]. En este caso la TCA que medió la reducción catalítica de 4NF a 4AF a mayor velocidad y porcentaje de remoción presentó un menor contenido de grupos carbonilo en comparación con las otras TCAs (F y OX), contrario a lo obtenido por Amézquita García *et al.* [12] quienes obtuvieron que la FCA con una mayor capacidad catalítica para la reducción de nitroaromáticos como el 4NF y 3-cloronitrobenceno presentó mayor

concentración de grupos carbonilos frente a las otras FCA estudiadas. Sin embargo, se ha reportado una mayor reducción de compuestos como los colorantes azoicos con CAP que presentaron un contenido bajo de grupos carbonilo, dado que las modificaciones térmicas realizadas a los CAP promovieron simultáneamente el aumento de sitios ricos en electrones en los planos basales permitiendo una mejor accesibilidad a los colorantes y posterior reducción de su grupo azo [79].

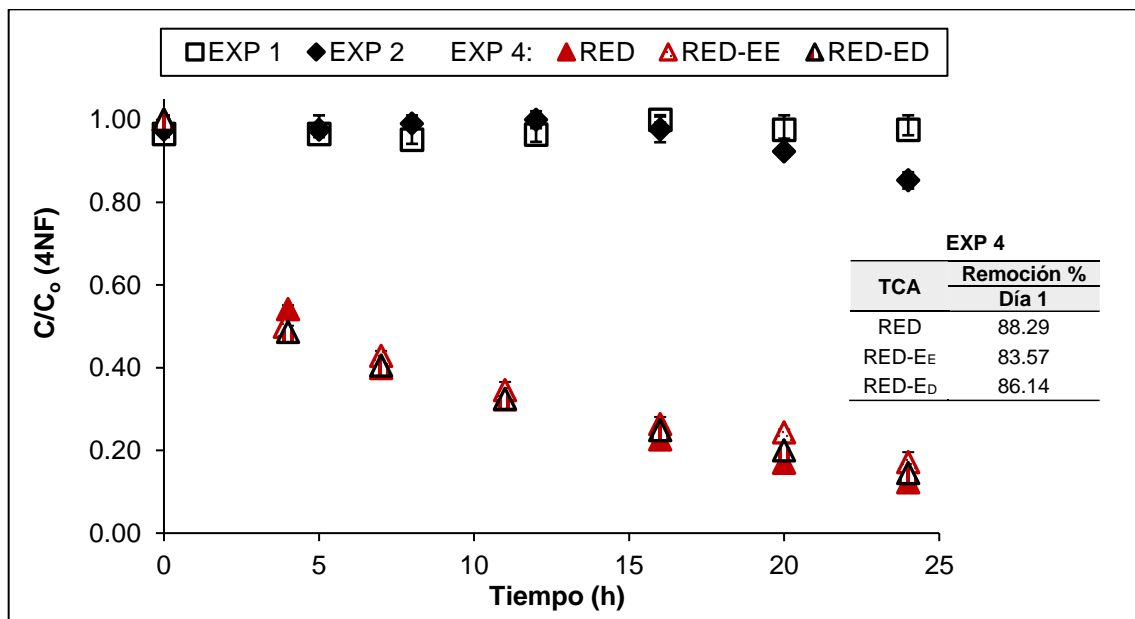
Potra parte, la reducción catalítica de 4NF en presencia de  $\text{Na}_2\text{S}$  mediada por las TCAs tratadas con EtONa usando ETOH y DMF como solventes (F-EE, F-ED, OX-EE, OX-ED, RED-EE y RED-ED) se muestran en las **Figuras 15, 16 y 17**.



**Figura 15.** Reducción de 4NF catalizada por TCAs utilizando  $\text{Na}_2\text{S}$  como donador de electrones. TCA de fábrica (F) y sus modificaciones posteriores con EtONa (EE y ED) usando ETOH y DMF como solventes. EXP.: Experimento, EXP 1 (Solo 4NF), EXP 2 (4NF +  $\text{Na}_2\text{S}$ ) y EXP 4 (4NF +  $\text{Na}_2\text{S}$  + TCA).



**Figura 16.** Reducción de 4NF catalizada por TCAs utilizando  $\text{Na}_2\text{S}$  como donador de electrones. TCA oxidada con  $\text{HNO}_3$  (OX) y sus modificaciones posteriores con EtONa ( $\text{E}_\text{E}$  y  $\text{E}_\text{D}$ ) usando ETOH y DMF como solventes. EXP.: Experimento, EXP 1 (Solo 4NF), EXP 2 (4NF +  $\text{Na}_2\text{S}$ ) y EXP 4 (4NF +  $\text{Na}_2\text{S}$  + TCA).



**Figura 17.** Reducción de 4NF catalizada por TCAs utilizando  $\text{Na}_2\text{S}$  como donador de electrones. TCA reducida térmicamente en atmósfera inerte (RED) y sus modificaciones posteriores con EtONa ( $\text{E}_\text{E}$  y  $\text{E}_\text{D}$ ) usando ETOH y DMF como solventes. EXP.: Experimento, EXP 1 (Solo 4NF), EXP 2 (4NF +  $\text{Na}_2\text{S}$ ) y EXP 4 (4NF +  $\text{Na}_2\text{S}$  + TCA).

Se evidencia que la modificación con EtONa de las TCAs de F (**Figura 15**), OX (**Figura 16**) y RED (**Figura 17**) generó menores cambios en su capacidad catalítica para reducir 4NF. El porcentaje de remoción de 4NF para las TCA F-E<sub>E</sub>, F-E<sub>D</sub>, OX-E<sub>E</sub>, OX-E<sub>D</sub>, RED-E<sub>E</sub> y RED-E<sub>D</sub> fue entre el 8% y 2% menor que el obtenido con las TCA de partida (F, OX, RED) en su primer día de corrida experimental y disminuyó menos del 1% con los obtenidos al día 4 (**Apéndice C, Figura 13S y Tabla 5S**). Así mismo, se estimaron las constantes de velocidad conforme a lo precisado previamente, obteniéndose constantes de velocidad de segundo orden para las TCA tratadas con EtONa usando como solventes el ETOH y DMF, las cuales disminuyeron en promedio entre un 18% y 38% con respecto a las obtenidas con las TCA F, OX y RED. El comportamiento de las TCA modificadas con EtONa observado en las **Figura 15, 16 y 17** se puede analizar a mayor detalle con los datos presentados en la **Tabla 15**, donde se presentan las constantes de velocidad ( $k$ ) la fracción de grupos funcionales redox.

En la **Tabla 15** se observa que la disminución en los valores de  $k$  de las reacciones mediadas por las TCAs modificadas con EtONa puede deberse a la reducción en el contenido de grupos carbonilo analizado desde la región del C1s. Si bien, la modificación con EtONa en las condiciones realizadas no fue efectiva neutralizando gran parte o la totalidad de grupos carbonilo, la neutralización mínima del contenido de estos grupos efectuada sobre la superficie de las TCAs, provocó una leve disminución (~18% al 38%) en los valores de  $k$ . Esta disminución estuvo por debajo del porcentaje de variación que se presentó en la  $k$  de la TCA F después de la oxidación con HNO<sub>3</sub> (OX) (reducción del 43% en la

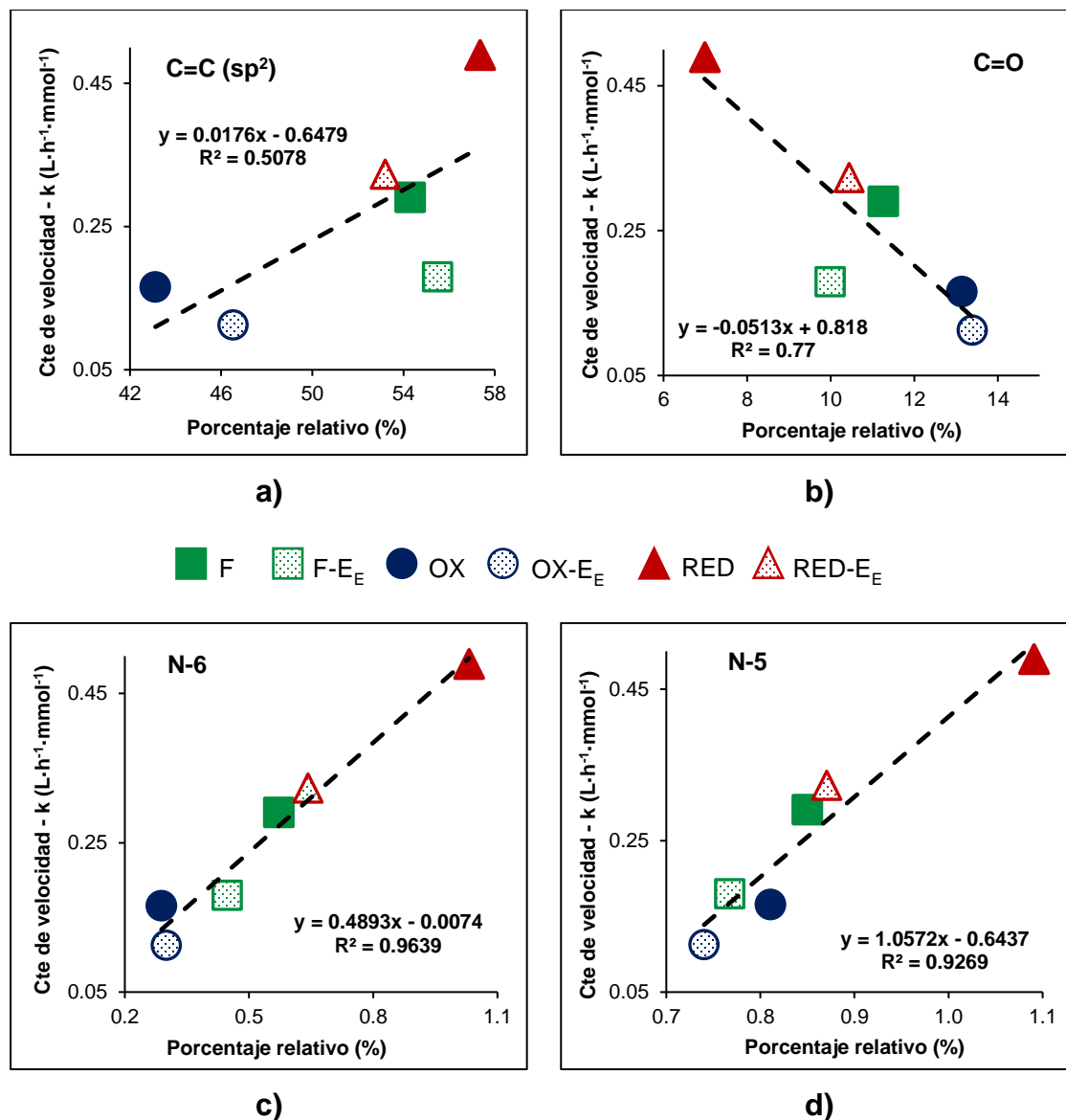
*k*) y posterior al tratamiento térmico bajo atmósfera inerte con N<sub>2</sub> (RED) (aumento del 66% en la *k* con respecto a la TCA OX). La tendencia observada indica con evidencia química que al neutralizar grupos carbonilo, estos también son grupos importantes como mediadores redox en la transformación anaerobia en fase acuosas de 4NF a 4AF.

**Tabla 15.** Datos de constantes de velocidad de segundo orden (*k*) en la reducción de 4NF mediada por TCAs y resumen de datos de caracterización de la química superficial por XPS de las TCAs estudiadas.

TCA <sup>a)</sup>	<i>k</i> (L·h <sup>-1</sup> ·mmol <sup>-1</sup> ) <sup>b)</sup>	Fracción de diferentes funcionalidades (at %) <sup>c)</sup>			
		C1s		N1s	
		C=O	C=O	N-6	N-5
<b>F</b>	<b>0.291 ± 0.028</b>	<b>5.6</b>	<b>11.3</b>	<b>0.57</b>	<b>0.85</b>
F-E <sub>E</sub>	0.179 ± 0.015	4.6	10.0	0.45	0.77
F-E <sub>D</sub>	0.217 ± 0.047	5.4	9.5	0.86	1.16
<b>OX</b>	<b>0.166 ± 0.014</b>	<b>6.6</b>	<b>13.1</b>	<b>0.29</b>	<b>0.81</b>
OX-E <sub>E</sub>	0.113 ± 0.005	5.8	13.4	0.30	0.74
OX-E <sub>D</sub>	0.122 ± 0.019	5.6	12.8	0.44	1.06
<b>RED</b>	<b>0.490 ± 0.033</b>	<b>4.8</b>	<b>7.0</b>	<b>1.03</b>	<b>1.09</b>
RED-E <sub>E</sub>	0.323 ± 0.037	4.6	10.4	0.64	0.87
RED-E <sub>D</sub>	0.398 ± 0.034	5.3	8.4	0.89	1.12

<sup>a)</sup> TCA de fábrica (F), oxidadas con HNO<sub>3</sub> (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como E<sub>E</sub> y E<sub>D</sub> cuando se usaron ETOH y DMF como solventes. <sup>b)</sup> Constante de velocidad de segundo orden en la reducción de 4NF (Experimento 4) - la desviación estándar se encuentra después del signo ±, coeficientes de correlación (R<sup>2</sup>) de 0.98, 0.81, 0.91, 0.95, 0.79, 0.89, 0.97, 0.95, 0.99. <sup>d)</sup> (at %) porcentaje sobre el área total de cada región. 1) C1s: Enlace C=O (Carbonilo, quinonas y cetonas); 2) O1s: Enlace C=O (quinonas, carbonilos, Ar-C=O, amidas); 3) N1s: N-6 (Nitrógeno piridínico) y N-5 (Nitrógeno pirrólico).





**Figura 18.** Constantes de velocidad vs porcentaje relativo de diferentes enlaces: a) C=C (sp<sup>2</sup>); b) C=O; c) Nitrógeno piridínico (N-6); d) Nitrógeno pirrólico (N-5); presentes en las TCAs de fábrica (F), oxidadas con HNO<sub>3</sub> (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED) y sus modificaciones posteriores con EtONa (EE) usando ETOH como solvente.

Adicionalmente, la correlación de los valores de  $k$  con respecto al contenido de grupos funcionales en las TCAs estudiadas, muestra que los grupos carbonilo actúan de forma sinérgica con los grupos (N-6) y pirrol (N-5) como sitios activos en la reducción catalítica de 4NF a 4AF, debido a que:

- 1) Se obtuvieron valores de  $k$  altos a mayor contenido de grupos N-6 ( $R^2=1$ ) y N-5 ( $R^2=0.93$ ) y menor contenido de grupos carbonilo ( $R^2=0.99$ ) al correlacionar los datos derivados con las 3 TCAs que presentaron mayor capacidad de reducción de 4NF (F, OX y RED), sin embargo, al utilizar adicionalmente los datos de las TCAs modificadas con EtONa utilizando ETOH como solvente ( $E_E$ ) (**Figura 18**) se obtuvo que: aunque la tendencia se mantuvo igual, los coeficientes de correlación ( $R^2$ ) disminuyeron un 22.4%, 3.6% y 0.6% para los grupos carbonilo (**Figura 18b**), N-6 (**Figura 18c**) y N-5 (**Figura 18d**), respectivamente. Esto indica que no necesariamente con un menor contenido de grupos carbonilo, se obtienen una mayor  $k$ .
- 2) Si bien el uso de ETOH como solvente en la modificación con EtONa disminuyó el contenido de grupos carbonilo y a la vez de grupos N-6 y N-5, usando de DMF como solvente aumentó el contenido de grupos N-6 y N-5 y aun así los valores de  $k$  fueron menores que el material de partida (**Tabla 15**), como es el caso de la TCA F y sus modificaciones con EtONa (F- $E_E$ , F- $E_D$ ).

Por otra parte, la reducción de 4NF en solución acuosa por hidrogenación también se ha llevado a cabo utilizando diversos catalizadores basados en metales de transición [62,64], con los que se logra una reducción de 4NF arriba del 90% en menor tiempo. Por ejemplo, para reducir más del 90% de 4NF en la solución, en este estudio se tomó 46 h (alrededor de 2 días), iniciando con una concentración de 0.5 mM de 4NF y utilizando 10 mg de TCA en presencia de  $Na_2S$ , en contraste con 90 minutos, iniciando con una concentración de 0.1 mM de 4NF y utilizando 20 mg de catalizador metálico (nanopartículas de oro estabilizadas por líquido iónico) en presencia de  $NaBH_4$  [66]. Sin embargo, su uso

a escala industrial se ve restringido por presentar reservas limitadas, alto costo, baja estabilidad, impactos ambientales adversos generados por su extracción y riesgo de liberación de residuos metálicos al medio ambiente [8,31,161].

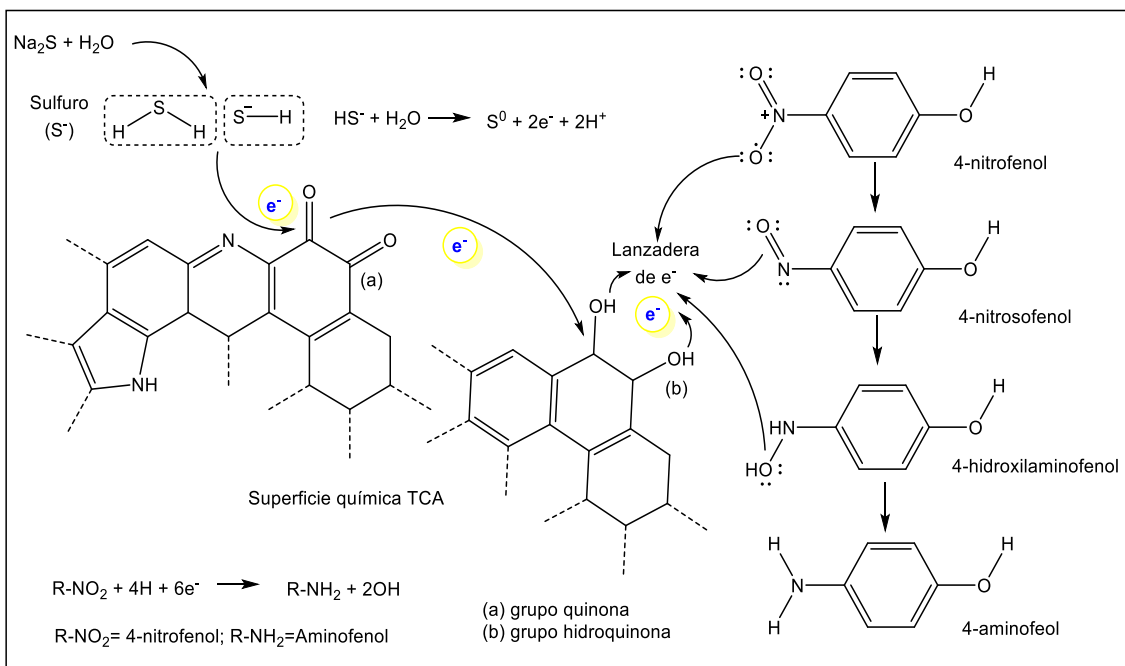
Estas restricciones pueden suplirse con el uso de materiales carbonoso como las TCAs estudiadas, las cuales además poseen una química superficial fácilmente manipulable por diversos métodos como la oxidación con  $\text{HNO}_3$  y reducción térmica bajo atmósfera inerte, que influye en el proceso de remoción de 4NF presente en el agua mediante su reducción a 4AF tal como se abordó previamente. Si bien la TCA F, OX y RED lograron la remoción de 4NF arriba del 90% (**Apéndice C, Figura 13S y Tabla 5S**) al día 4 de corrida experimental, al día 1 la TCA RED había removido 6.48% más que la TCA F (sin modificar) pasando de 77.9% a 83.3%. A escala industrial estos resultados se convertirían en una herramienta útil o punto de partida para adecuar sistemas de tratamientos de aguas contaminadas con 4NF en los que se logre la reducción de mayor proporción de carga ambiental ([4NF]) en menos tiempo utilizando como catalizadores materiales carbonosos.

### 5.2.1 Mecanismo de reducción de 4NF mediada por TCAs

La reducción de 4NF a 4AF en presencia de un agente reductor ha sido una reacción considerada como modelo para estudiar la eficacia de cualquier catalizador probadas mayormente en catalizadores metálicos [162]. Ha sido reportado [162] que se requiere de 6 electrones ( $e^-$ ) para reducir un grupo  $\text{NO}_2$  a

grupo amino  $\text{NH}_2$  ( $\text{R-NO}_2 + 4\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{R-NH}_2 + 2\text{OH}^-$ ; donde  $\text{R-NO}_2$  y  $\text{R-NH}_2$  representan el 4NF y 4AF respectivamente).

En la **Figura 19** se presenta un esquema general de cómo el 4NF se reduce a 4AF utilizando  $\text{Na}_2\text{S}$  como donador de electrones y tomando como sitio activo (mediador redox) los grupos **carbonilo (quinona)**, con base en lo propuesto por Amézquita García *et al.* [12]. Con el  $\text{Na}_2\text{S}$  en el agua se puede obtener sulfuros como el ácido sulfhídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), ion hidrosulfuro ( $\text{HS}^-$ ) o disulfuro ( $\text{S}_2^-$ ), que al oxidarse uno de estos como el  $\text{HS}^-$  puede donar  $2\text{e}^-$  y  $2\text{H}^+$  ( $\text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{S}^0 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$ ). Los  $\text{e}^-$  son aceptados por los grupos carbonilo dispuestos en forma de quinona presentes en la superficie de la TCA, reduciéndose a hidroquinonas que posteriormente se oxidan nuevamente a quinona al donar los  $\text{e}^-$  aceptados al 4NF. En este sentido los grupos carbonilo se oxidan y reducen en forma reversible funcionando como “lanzadera de  $\text{e}^-$ ” hacia el 4NF, el cual se adsorbe primero a la superficie de la TCA y luego acepta los  $\text{e}^-$  de los grupos hidroquinona. El 4NF se va reduciendo en cada uno de los intermedios, transformándose primero en 4-nitrosfenol, luego se reduce a 4-hidroxilaminofenol (4HAF) y posteriormente a 4AF, siendo el 4HAF el primer producto intermedio estable de la reacción, como se ha demostrado en estudios realizados sobre nitrobenzeno [163,164]. Por lo tanto, durante el ciclo de reacción 3 compuestos se adsorben y desorben (4NF, 4HAF y 4AF) en la TCA[14].



**Figura 19.** Esquema del mecanismo de reducción catalítica de 4NF a 4AF por sulfuros utilizando como mediador redox los grupos carbonilo (quinona) presentes en la TCA.

La reducción abiótica de 4NF a 4AF en fase acuosa catalizada por TCA en presencia de  $\text{Na}_2\text{S}$  (agente reductor) y condiciones anaerobias, se lleva a cabo mediante hidrogenación catalítica. La hidrogenación es un tipo de reacción química (redox) cuyo resultado final visible es la adición de hidrógeno diatómico ( $\text{H}_2$ ) a otro compuesto [165]. Uno de los mecanismos reportados que también podría explicar la reducción de 4NF por hidrogenación catalítica es el mecanismo de Langmuir-Hinshelwood (LH) [162]. Este mecanismo implica que se presente la adsorción del agente reductor, que este caso podría ser el  $\text{HS}^-$ , y la molécula a reducir, es decir el 4NF, en la superficie de la TCA para que se lleve a cabo la reducción de 4NF, donde la donación de protones ( $\text{H}^+$ ) al 4NF es realizada por el agente reductor [166,167].

La forma de cómo los grupos nitrogenados como piridina y pirrol median o actúan como sitios activos en la reducción catalítica de 4NF, ha sido poco estudiado. Sin embargo, en estudios como el realizado por Guo *et al.*, [168] caracterizaron el sitio activo que actúa en la reacción de reducción de oxígeno (RRO) utilizando materiales de carbono (grafito pirolítico altamente orientado) dopados con nitrógeno como catalizadores. Demostraron que el nitrógeno piridínico (N-6) en el material de carbono crea los sitios activos para la RRO, sugiriendo que los átomos de carbono adyacentes al N-6 pueden comportarse como bases de Lewis al tener la posibilidad de donar pares de electrones. Teniendo en cuenta esto, propusieron un mecanismo de reacción donde las moléculas de O<sub>2</sub> se adsorben en estos sitios activos como paso inicial de la ORR.

Con base en lo propuesto por Guo *et al.*, [168] se podría sugerir de forma análoga o aproximada que en la reducción de 4NF por sulfuros los grupos piridínicos son sitios activos al facilitar el proceso de adsorción de la molécula de 4NF, teniendo en cuenta que la adsorción en la superficie del sólido es un paso fundamental en las reacciones de catálisis heterogénea. Posterior a la adsorción, la reducción catalítica de 4NF seguirían los mismos pasos que los presentados con la explicación previa de los grupos carbonilo (quinona) como mediadores redox. Sin embargo, definir un mecanismo de reacción de la reducción de 4NF mediada por grupos como piridina y pirrol, o justificar con evidencia química su rol como sitios activos catalíticos en esta reacción, requiere ser estudiado con mayor detalle, y por consiguiente realizar experimentación adicional.

Por otra parte, los resultados de este estudio demuestran que los materiales carbonosos como las TCAs estudiadas, tienen un gran potencial como

carbocatalizadores en la reducción de 4NF a 4AF en fase acuosa utilizando  $\text{Na}_2\text{S}$  como donador de electrones. Además, el proceso a escala laboratorio en que se efectuó la reducción de este nitroaromático, utilizó recursos renovables con un desempeño favorable como catalizadores, se desarrolló en condiciones anaerobias con un donador de electrones disponible en la naturaleza, como son los sulfuros y que de hecho generalmente existen en abundancia en los ambientes acuáticos anaeróbicos [115], lo que le da una mayor similitud a las condiciones que se presentan en un sistema natural, teniendo en cuenta que sulfuros ( $[\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}_2^-]$ ) son formados por la reducción biológica de sulfatos en sedimentos y se encuentran entre los nucleófilos y reductores naturales más potentes [61].

Finalmente, la hipótesis propuesta para este proyecto de investigación, en la cual se estableció que “La neutralización selectiva de los grupos carbonilo en las TCAs por medio de la modificación de los materiales con EtO-Na, eliminaría sus propiedades catalíticas, demostrando así que estos grupos funcionales son los únicos grupos funcionales con propiedades redox”, se rechaza de acuerdo con los resultados obtenidos. Debido a que el EtONa transformó un porcentaje mínimo (entre el 4% y 18%) de grupos carbonilos, y las TCAs modificadas con EtONa en presencia de un donador de electrones, catalizaron la reducción química de 4NF a 4AF. Sin embargo, se evidenció una correlación fuerte entre la constante de velocidad ( $k$ ) y el contenido de grupos nitrogenados como piridina (N-6) y pirrol (N-5) con  $R^2$  entre 0.81 y 0.90, indicando que la presencia de estos grupos nitrogenados en superficie de las TCAs promueve la reducción de 4NF a 4AF.

## CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

- Las modificaciones químicas (oxidación con  $\text{HNO}_3$ , tratamiento con EtONa usando ETOH y DMF como solventes) y térmicas (reducción térmica bajo atmósfera inerte de  $\text{N}_2$  a  $700^\circ\text{C}$ ) efectuadas sobre la TCA no fueron destructivas en las condiciones estudiadas, manteniendo relativamente similares sus características texturales como su naturaleza microporosa (diámetros de poro entre 0.87 y 0.91 nm (microporos anchos o supermicroporos)) y alta área superficial específica (1,074 a 1,152  $\text{m}^2/\text{g}$ ).
- Se identificó por XPS en la superficie más externa de las TCA estudiadas la presencia de grupos funcionales oxigenados y nitrogenados. Grupos oxigenados como 1) carbonilo aislados o en forma de quinonas; 2) hidroxilos o fenólicos, lactonas; y 3) ácidos carboxílicos y anhídridos. Grupos nitrogenados como 1) piridina (N-6); 2) pirrol (N-5); 3) piridina N-oxidada; 4) funcionalidades N-C; y 5) funcionalidades de óxido de N (N-Ox).
- La oxidación con  $\text{HNO}_3$  de la TCA promovió la formación de funcionalidades con O en la superficie de la TCA y transformó grupos nitrogenados heterocíclicos, incrementando el contenido de grupos funcionales oxigenados y grupos nitrogenados del tipo N-C y N-Ox respectivamente. Sin embargo, posterior al tratamiento térmico bajo atmósfera inerte a  $700^\circ\text{C}$ , se crearon superficies insaturadas como resultado de la desorción térmica de grupos funcionales oxigenados principalmente ácidos, lo cual se reflejó en la



reducción del contenido de grupos oxigenados. Así mismo, el tratamiento térmico promovió un reordenamiento dinámico de la superficie en cuanto a grupos nitrogenados, donde se plantea que las funcionalidades menos estables como N-C y N-Ox se transformaron en N-6, N-5 y piridina N-oxidada, lo cual se reflejó en incremento del contenido de estos últimos grupos, simultáneamente con la disminución de grupos N-C y N-Ox.

- La caracterización XPS demostró experimentalmente que el EtONa no modificó significativamente la concentración de grupos carbonilo en la superficie de las TCAs, reduciendo el contenido de estos grupos entre un 4% y 18%. Por lo tanto, los resultados muestran que para probar la relevancia de los grupos carbonilo en los procesos redox, primero se deben buscar técnicas más eficaces de neutralización que la del EtONa.
- Las TCAs con mayores capacidades para transformar 4NF a 4AF, basados en la velocidad de reacción, siguieron el siguiente orden: RED > F > OX, lo cual puede deberse al mayor contenido de grupos nitrogenados del tipo piridina y pirrol en comparación con las otras TCAs.
- El EtONa transformó un porcentaje mínimo de grupos carbonilo y no efectuó mayor modificación en grupos funcionales nitrogenados, por lo cual, estas TCAs en presencia de un donador de electrones presentaron una capacidad de reducción de 4NF similar (con diferencias entre el 18% y 38 %) a las obtenidas con las TCAs F, OX y RED, conservando su actividad catalítica por arriba del 62% en la reducción de 4NF a 4AF.
- Los resultados obtenidos en esta investigación indican que efectivamente los grupos carbonilo tienen un rol importante como mediador redox. Así mismo,

que estos grupos actúan de forma sinérgica con grupos funcionales nitrogenados como piridina y pirrol en la reducción catalítica del 4NF a 4AF.

- La concentración de grupos funcionales oxigenados y nitrogenados como carbonilo, piridina y pirrol es una de las propiedades químicas de las TCAs que más influyen en el proceso redox de transformación de 4NF a 4AF.

## CAPÍTULO 7: RECOMENDACIONES

- La TCA F previo a sus modificaciones no se purificó o lavó con ácidos como el HCl para eliminar las impurezas metálicas encontradas en su superficie según los espectros XPS, por lo cual se sugiere que en próximas investigaciones se realicé este tipo de procedimientos antes de usarse el material carbonoso. De esta forma, se aseguraría adicionalmente que:
  - 1) Durante la reducción de 4NF a 4AF usando TCAs, la actividad catalítica se originó principalmente a partir de grupos funcionales catalogados como centros redox presentes en la superficie de la TCA en lugar de impurezas metálicas que estaban incrustadas en el material carbonoso.
  - 2) Descartar la influencia de impurezas metalizas sobre la modificación con EtONa.
- Medir las concentraciones de 4NF y 4AF restantes en los experimentos de reducción química mediante cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC) para apoyar los resultados obtenidos por espectrometría UV-vis.

## REFERENCIAS

- [1] K.-S. Ju, R.E. Parales, Nitroaromatic Compounds, from Synthesis to Biodegradation, *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 74 (2010) 250–272.
- [2] M.D. Corbett, B.R. Corbett, Bioorganic Chemistry of the Arylhydroxylamine and Nitrosoarene Functional Groups, in: S. Jim C (Ed.), *Biodegrad. Nitroaromatic Compd.*, Springer, Boston, MA, 1995: pp. 151–182.
- [3] T. Haack, L. Erdinger, G. Boche, Mutagenicity in *Salmonella typhimurium* TA98 and TA100 of nitroso and respective hydroxylamine compounds, *Mutat. Res. - Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* 491 (2001) 183–193.
- [4] M.E. Mahmoud, M.F. Amira, M.E. Abouelanwar, S.M. Seleim, Catalytic reduction of nitrophenols by a novel assembled nanocatalyst based on zerovalent copper-nanopolyaniline-nanozirconium silicate, *J. Mol. Liq.* 299 (2020) 112-192.
- [5] M. Ismail, M.I. Khan, S.B. Khan, K. Akhtar, M.A. Khan, A.M. Asiri, Catalytic reduction of picric acid, nitrophenols and organic azo dyes via green synthesized plant supported Ag nanoparticles, *J. Mol. Liq.* 268 (2018) 87–101.
- [6] K. Ramos, B. Sarrin, Y. Jim, Degradación de una mezcla de orto y para-nitrofenol mediante foto-Fenton heterogéneo usando un óxido mixto de MgF eAl como catalizador, *Rev. Ing. UC.* 22 (2015) 37–45.
- [7] B.A. Donlon, E. Razo-Flores, J.A. Field, G. Lettinga, Toxicity of N-substituted aromatics to acetoclastic methanogenic activity in granular sludge, *Appl. Environ. Microbiol.* 61 (1995) 3889–3893.
- [8] B. Jarrais, A. Guedes, C. Freire, Heteroatom-Doped Carbon Nanomaterials as Metal-Free Catalysts for the Reduction of 4-Nitrophenol, *ChemistrySelect.* 3 (2018) 1737–1748.
- [9] S. Saha, A. Pal, S. Kundu, S. Basu, T. Pal, Photochemical green synthesis of calcium-alginate-stabilized ag and au nanoparticles and their catalytic application to 4-nitrophenol reduction, *Langmuir.* 26 (2010) 2885–2893.
- [10] Y.S. Seo, E.Y. Ahn, J. Park, T.Y. Kim, J.E. Hong, K. Kim, Y. Park, Y. Park, Catalytic reduction of 4-nitrophenol with gold nanoparticles synthesized by caffeic acid, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 1-11.
- [11] O. Dickel, W. Haug, H.J. Knackmuss, Biodegradation of nitrobenzene by a sequential anaerobic-aerobic process, *Biodegradation.* 4 (1993) 187–194.
- [12] H.J. Amezcúita García, E. Razo-Flores, F.J. Cervantes, J.R. Rangel-Mendez, Activated carbon fibers as redox mediators for the increased reduction of nitroaromatics, *Carbon N. Y.* 55 (2013) 276–284.
- [13] Universidad Autónoma de Coahuila, Sustancias húmicas: origen e impacto ambiental, *Rev. Cient. Tecnológica y Humanista.* (2016). <http://www.cienciacierta.uadec.mx/2016/09/24/sustancias-humicas-origen-e-impacto-ambiental/> (accessed September 11, 2020).

- [14] S. Gu, S. Wunder, Y. Lu, M. Ballauff, R. Fenger, K. Rademann, B. Jaquet, A. Zaccone, Kinetic analysis of the catalytic reduction of 4-nitrophenol by metallic nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 18618–18625.
- [15] E.E. Ríos del Toro, Modificación química de fibras de carbón activado y su aplicación en procesos de óxido-reducción, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C, 2012.
- [16] S. Wu, G. Wen, J. Wang, J. Rong, B. Zong, R. Schlögl, D.S. Su, Nitrobenzene reduction catalyzed by carbon: Does the reaction really belong to carbocatalysis?, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 4183–4187.
- [17] X. Gu, W. Qi, S. Wu, Z. Sun, X. Xu, D. Su, Noncovalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes as metal-free catalysts for the reduction of nitrobenzene, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 1730–1733.
- [18] Z. Yue, J. Economy, Fundamentals of Carbonized and Activated Carbon, in: J.Y. Chen (Ed.), *Act. Carbon Fiber Text.*, Woodhead Publishing, 2017: pp. 61–139.
- [19] G. Ruiz-Muñoz, Fotólisis Homogénea de 2-,3- y 4- Nitrofenol, Universidad Carlos III de Madrid, 2010.
- [20] Z.I. Bhatti, H. Toda, K. Furukawa, P-Nitrophenol degradation by activated sludge attached on nonwovens, *Water Res.* 36 (2002) 1135–1142.
- [21] C. Christine, V. Julien, A. Abdelkrim, B. Nabil, E.-A. Ahmida, Inorganic-organic-fabrics based polyester/cotton for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *J. Mol. Struct.* 1180 (2019) 523–531.
- [22] World Health Organization, Concise International Chemical Assessment Document 20. Mononitrophenols., Geneva, 2000.
- [23] B. Lai, Z. Xiong, G. Yao, W. Zhang, H. Zhang, Removal of nitrophenols and their derivatives by chemical redox: A review, *Chem. Eng. J.* 359 (2019) 13–31.
- [24] Y. Liu, Y. Fan, Y. Yuan, Y. Chen, F. Cheng, S.C. Jiang, Amphiphilic hyperbranched copolymers bearing a hyperbranched core and a dendritic shell as novel stabilizers rendering gold nanoparticles with an unprecedentedly long lifetime in the catalytic reduction of 4-nitrophenol, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 21173–21182.
- [25] D.R. Gómez Cruz, Degradación de compuestos nitroaromáticos por Rhodobacter: Purificación de la nitrorreductasa NprB, Universidad de Córdoba, España, 2009.
- [26] U. Hass, S. Christiansen, M. Axelstad, J. Boberg, A. Andersson, N.E. Skakkebæk, K. Bay, H. Holbech, K.L. Kinnberg, P. Bjerregaard, Evaluation of 22 SIN List 2.0 substances according to the Danish proposal on criteria for endocrine disrupters, 2012. <http://www.mst.dk/NR/rdonlyres/CDA4EB4F-1554-4754-A0F9-77D73BCA0228/0/SINreportandAnnex.pdf>.
- [27] Senior Department of health and Services, Hoja informativa sobre subsatancias peligrosas, New Jersey, 2004.

- [28] United States Environmental Protection Agency, National Recommended Water Quality Criteria, Washington, DC, USA, 2009.
- [29] European Commission, Sustancias prioritarias - Agua - Medio ambiente - Comisión Europea, (2016). [http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pri\\_substances.htm#list](http://ec.europa.eu/environment/water/water-dangersub/pri_substances.htm#list) (accessed February 22, 2019).
- [30] J. Chen, X. Sun, L. Lin, X. Dong, Y. He, Adsorption removal of o-nitrophenol and p-nitrophenol from wastewater by metal-organic framework Cr-BDC, Chinese J. Chem. Eng. 25 (2017) 775–781.
- [31] S. Gul, Z.A. Rehan, S.A. Khan, K. Akhtar, M.A. Khan, M.I. Khan, M.I. Rashid, A.M. Asiri, S.B. Khan, Antibacterial PES-CA-Ag<sub>2</sub>O nanocomposite supported Cu nanoparticles membrane toward ultrafiltration, BSA rejection and reduction of nitrophenol, J. Mol. Liq. 230 (2017) 616–624.
- [32] H. Saikia, B.J. Borah, P. Bharali, Room Temperature Reduction of Nitroaromatics Using Pd Nanoparticles Stabilized on Nano-CeO<sub>2</sub>, ChemistrySelect. 2 (2017) 10524–10530.
- [33] United States Environmental Protection Agency, Quality Criteria for Water 1986, Washington, DC, USA, 1986.
- [34] P. Taboada Cortina, Preocupante contaminación de cuerpos de agua, (2019). <https://www.expresszacatecas.com/opinion/41559-preocupante-contaminacion-de-cuerpos-de-agua> (accessed March 11, 2019).
- [35] J.L. García Hernández, 92 agroquímicos que ya fueron prohibidos en otros países son usados en el campo mexicano, (2016). <https://www.sinembargo.mx/02-04-2016/1643318> (accessed March 11, 2019).
- [36] T. Vincent, E. Guibal, Chitosan-supported palladium catalyst. 3. Influence of experimental parameters on nitrophenol degradation, Langmuir. 19 (2003) 8475–8483.
- [37] J.-C. Wang, Y. Li, H. Li, Z.-H. Cui, Y. Hou, W. Shi, K. Jiang, L. Qu, Y.-P. Zhang, A novel synthesis of oleophylic Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/polystyrene fibers by  $\gamma$ -Ray irradiation for the enhanced photocatalysis of 4-chlorophenol and 4-nitrophenol degradation, J. Hazard. Mater. 379 (2019) 120806.
- [38] N. Modirshahla, M.A. Behnajady, S. Mohammadi-Aghdam, Investigation of the effect of different electrodes and their connections on the removal efficiency of 4-nitrophenol from aqueous solution by electrocoagulation, J. Hazard. Mater. 154 (2008) 778–786.
- [39] Y.Y. Chu, Y. Qian, W.J. Wang, X.L. Deng, A dual-cathode electro-Fenton oxidation coupled with anodic oxidation system used for 4-nitrophenol degradation, J. Hazard. Mater. 199–200 (2012) 179–185.
- [40] B. Kayan, A.M. Gizir, Wet-air oxidation of p-nitrophenol, Reaccionar Kinet Catal Lett. 84 (2005) 189–197.
- [41] M. Zhu, L. Zhang, S. Liu, D. Wang, Y. Qin, Y. Chen, W. Dai, Y. Wang, Q. Xing, J. Zou, Degradation of 4-nitrophenol by electrocatalysis and advanced oxidation processes using Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C anode coupled with simultaneous CO<sub>2</sub> reduction via SnO<sub>2</sub>/CC cathode, Chinese Chem. Lett. (2020).

- [42] S.S. Bes Monge, A.M. Silva, C. Bengoa, Manual técnico sobre procesos de oxidación avanzada aplicados al tratamiento de aguas residuales industriales, CYTED, España, 2018.
- [43] E. Brillas, B. Boye, I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, C. Arias, P.L. Cabot, C. Comninellis, Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode, *Electrochim. Acta.* 49 (2004) 4487–4496.
- [44] K. Bijalwan, A. Kainthola, H. Sharma, C. Dwivedi, Catalytic reduction of 4-nitrophenol using gold-silver alloy nanoparticles coated on alkali activated sand, *Mater. Today Proc.* (2020).
- [45] H.J. Amézquita García, J. Rangel Mendez, F.J. Cervantes, Activated carbon fibers with redox-active functionalities improves the continuous anaerobic biotransformation of 4-nitrophenol, *Chem. Eng. J.* 286 (2016) 208–215.
- [46] S.Y. Rodriguez, M.E. Cantú, B. Garcia-Reyes, M.T. Garza-Gonzalez, E.R. Meza-Escalante, D. Serrano, L.H. Alvarez, Biotransformation of 4-nitrophenol by co-immobilized *Geobacter sulfurreducens* and anthraquinone-2-sulfonate in barium alginate beads, *Chemosphere.* 221 (2019) 219–225.
- [47] D.S. Su, G. Wen, S. Wu, F. Peng, R. Schlögl, Carbocatalysis in Liquid-Phase Reactions, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 56 (2017) 936–964.
- [48] E. Razo Florez, B. Donlon, G. Lettinga, J.A. Field, Biotransformation and biodegradation of N -substituted aromatics in methanogenic granular sludge, *FEMS Microbiol. Rev.* 20 (1997) 525–538.
- [49] H.J. Amézquita García, Activated Carbon Fibers as Biological Supports and Redox Mediators in the Biotic and Abiotic Anaerobic Transformation of Nitroaromatic Compounds, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C., México, 2015.
- [50] B. Lai, Y.H. Zhang, R. Li, Y.X. Zhou, J. Wang, Influence of operating temperature on the reduction of high concentration p-nitrophenol (PNP) by zero valent iron (ZVI), *Chem. Eng. J.* 249 (2014) 143–152.
- [51] I.H. Abd El Maksod, T.S. Saleh, The use of nano supported nickel catalyst in reduction of *p* -nitrophenol using hydrazine as hydrogen donor, *Green Chem. Lett. Rev.* 3 (2010) 127–134.
- [52] J. Sun, Y. Fu, G. He, X. Sun, X. Wang, Catalytic hydrogenation of nitrophenols and nitrotoluenes over a palladium/graphene nanocomposite, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 1742–1748.
- [53] D.J. Dixon, O. Pando Morejón, Recent Developments in the Reduction of Nitro and Nitroso Compounds, *Compr. Org. Synth. Second Ed.* 8 (2014) 479–492.
- [54] M.E. Rodrigues da Silva, P.I.M. Firmino, A.B. dos Santos, Impact of the redox mediator sodium anthraquinone-2,6-disulphonate (AQDS) on the reductive decolourisation of the azo dye Reactive Red 2 (RR2) in one- and two-stage anaerobic systems, *Bioresour. Technol.* 121 (2012) 1–7.
- [55] L.R. Martins, B.E.L. Baêta, L.V.A. Gurgel, S.F. de Aquino, L.F. Gil, Application of cellulose-immobilized riboflavin as a redox mediator for anaerobic

- degradation of a model azo dye Remazol Golden Yellow RNL, *Ind. Crops Prod.* 65 (2015) 454–462.
- [56] Y. Zhu, M. Wu, N. Gao, W. Chu, L. Zhao, Q. Wang, Enhanced dissimilatory perchlorate reduction in the presence of humic acids or 2,6-anthraquinone disulfonate as quinone redox mediators, *Chem. Eng. J.* 357 (2019) 75–83.
- [57] E. Lipczynska-Kochany, Humic substances, their microbial interactions and effects on biological transformations of organic pollutants in water and soil: A review, *Chemosphere.* 202 (2018) 420–437.
- [58] R.A. Pereira, M.F.R. Pereira, M.M. Alves, L. Pereira, Environmental Carbon based materials as novel redox mediators for dye wastewater biodegradation, "Applied Catal. B, Environ. 144 (2014) 713–720.
- [59] E. Toral-Sánchez, R.H. Hurt, J.A. Ascacio Valdés, C.N. Aguilar, F.J. Cervantes, R. Rangel-Mendez, Improved reductive transformation of iopromide by magnetite containing reduced graphene oxide nanosacks as electron shuttles, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 566 (2019) 188–195.
- [60] T.B. Nguyen, C.P. Huang, R. Doong, Enhanced catalytic reduction of nitrophenols by sodium borohydride over highly recyclable Au@graphitic carbon nitride nanocomposites, *Appl. Catal. B Environ.* 240 (2019) 337–347.
- [61] W. Xu, J.J. Pignatello, W.A. Mitch, Reduction of nitroaromatics sorbed to black carbon by direct reaction with sorbed sulfides, *Environ. Sci. Technol.* 49 (2015) 3419–3426.
- [62] T. Aditya, J. Jana, N.K. Singh, A. Pal, T. Pal, Remarkable Facet Selective Reduction of 4-Nitrophenol by Morphologically Tailored (111) Faceted Cu<sub>2</sub>O Nanocatalyst, *ACS Omega.* 2 (2017) 1968–1984.
- [63] G.H. Lai, T.C. Huang, Y.H. Pai, B.S. Huang, M.H. Tsai, T.I. Yang, Y.H. Chung, Preparation of highly-stable and recyclable novel Au/ZrP composite catalyst for 4-nitrophenol reduction, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 95 (2019) 525–531.
- [64] A.F. Baye, R. Appiah-Ntiamoah, H. Kim, Synergism of transition metal (Co, Ni, Fe, Mn) nanoparticles and "active support" Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Sci. Total Environ.* 712 (2020) 135492.
- [65] A. Zhou, J. Li, G. Wang, Q. Xu, Preparation of Ag/ZrGP nanocomposites with enhanced catalytic activity for catalytic reduction of 4-nitrophenol, *Appl. Surf. Sci.* 506 (2020) 144570.
- [66] S.R. Thawarkar, B. Thombare, B.S. Munde, N.D. Khupse, Kinetic investigation for the catalytic reduction of nitrophenol using ionic liquid stabilized gold nanoparticles, *RSC Adv.* 8 (2018) 38384–38390.
- [67] C.K. Chua, M. Pumera, Carbocatalysis: The State of Metal-Free Catalysis, *Chem. - A Eur. J.* 21 (2015) 12550–12562.
- [68] E. Toral-Sánchez, J.R. Rangel-Mendez, R.H. Hurt, J.A. Ascacio Valdés, C.N. Aguilar, F.J. Cervantes, Novel application of magnetic nano-carbon composite as redox mediator in the reductive biodegradation of iopromide in anaerobic continuous systems, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 102 (2018) 8951–8961.



- [69] S. Liu, Y. Hu, L. Cui, F.-F. Li, H. Wang, J. Wang, Z. Peng, A. Yu, P. Peng, Eco-friendly synthesis of N,S co-doped hierarchical nanocarbon as a highly efficient metal-free catalyst for the reduction of nitroarenes, *Nanoscale*. 10 (2018)
- [70] J.C. Espinosa, S. Navalon, M. Alvaro, A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, Reduction of C=C Double Bonds by Hydrazine Using Active Carbons as Metal-Free Catalysts, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 5607–5614.
- [71] M. Husain, Q. Husain, Applications of redox mediators in the treatment of organic pollutants by using oxidoreductive enzymes: A review, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 38 (2008) 1–42.
- [72] R. Dai, X. Chen, C. Ma, X. Xiang, G. Li, Insoluble/immobilized redox mediators for catalyzing anaerobic bio-reduction of contaminants, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 15 (2016) 379–409.
- [73] N. Liu, L. Ding, H. Li, M. Jia, W. Zhang, N. An, X. Yuan, N-doped nanoporous carbon as efficient catalyst for nitrobenzene reduction in sulfide-containing aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 490 (2017) 677–684.
- [74] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, 2006.
- [75] J.Y. Chen, *Fundamentals of Carbonized and Activated Carbon*, in: J.Y. Chen (Ed.), *Act. Carbon Fiber Text.*, Woodhead Publishing, 2017: pp. 3–20.
- [76] J.B. Contreras, A.L. Araujo, R.E. Fernández, R. De los Santos, Variaciones en el equilibrio de adsorción según el tamaño de partícula adsorbente, *Cienc. Soc.* 17 (1992) 52–59.
- [77] V. Jiménez, P. Sánchez, A. Romero, *Fundamentals of Carbonized and Activated Carbon*, in: J.Y. Chen (Ed.), *Act. Carbon Fiber Text.*, Woodhead Publishing, 2017: pp. 21–38.
- [78] Y.Y. García-Guel, E.M. Múzquiz-Ramos, J.C. Ríos-Hurtado, Telas de carbón activado: generalidades y aplicaciones, *TIP Rev. Espec. En Ciencias Químico-Biológicas*. 22 (2019) 1–16.
- [79] L. Pereira, R. Pereira, M.F.R. Pereira, F.P. Van Der Zee, F.J. Cervantes, M.M. Alves, Thermal modification of activated carbon surface chemistry improves its capacity as redox mediator for azo dye reduction, *J. Hazard. Mater.* 183 (2010) 931–939.
- [80] S. Wu, G. Wen, R. Schlögl, D.S. Su, Carbon nanotubes oxidized by a green method as efficient metal-free catalysts for nitroarene reduction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 1567–1571.
- [81] J. Liu, J. Li, R. Ye, X. Yan, L. Wang, P. Jian, Versatile bifunctional nitrogen-doped porous carbon derived from biomass in catalytic reduction of 4-nitrophenol and oxidation of styrene, *Chinese J. Catal.* 41 (2020) 1217–1229.
- [82] E.E. Gonzo, *Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea*, 1st ed., Universidad Nacional de Salta, Salta, Argentina, 2010. <http://www.ing.unsa.edu.ar/docs/librogonzo2011.pdf>.
- [83] T.L. Brown, H.E. LeMay Jr, B.E. Bursten, J.R. Burdge, *Química La ciencia central*, Perason Educación, México, 2004.

- [84] P. Yurkanis Bruice, *Fundamentos de Química Orgánica*, Tercera, Pearson Education, S.A, Madrid, España, 2015.
- [85] A. Brown, Consideraciones sobre el estudio de catálisis homogénea y heterogénea, *ICIDCA Sobre Los Deriv. La Caña Azúcar*. 39 (2005) 10–14.
- [86] L.M. Carballo Suárez, *Introducción a la catálisis heterogénea*, Bogotá, Colombia, 2002.  
[https://books.google.com.mx/books?id=3a3xkR9JdbgC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs\\_ge\\_summary\\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.mx/books?id=3a3xkR9JdbgC&printsec=frontcover&hl=es&source=gbs_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false) (accessed June 28, 2020).
- [87] J. Soler Herrero, *La importancia de la catálisis en la industria química*, 2015.  
[http://repositorio.educacionsuperior.gob.ec/bitstream/28000/4681/1/Anexo\\_1.Presentación\\_La\\_importancia\\_de\\_la\\_catalisis\\_en\\_la\\_industria\\_quimica.pdf](http://repositorio.educacionsuperior.gob.ec/bitstream/28000/4681/1/Anexo_1.Presentación_La_importancia_de_la_catalisis_en_la_industria_quimica.pdf) (accessed July 15, 2019).
- [88] W.M.A.W. Daud, A.H. Houshamnd, Textural characteristics, surface chemistry and oxidation of activated carbon, *J. Nat. Gas Chem*. 19 (2010) 267–279.
- [89] D.O. Cooney, *Adsorption Design for Waste Treatment*, Lewis Publishers, Estados Unidos, 1999.
- [90] M. V Vidal, A. Rodríguez Suarez, K.M. Barrios, J. Ocampo Pérez, W.B. Lara, Potencial de residuos agroindustriales para la síntesis de Carbón Activado: una revisión, *Sci. Tech. Año XXIII*. 23 (2018) 411–419.
- [91] H. Marsh, E.A. Heintz, F. Rodríguez Reinoso, *Introduction to carbon Tecnoloiges*, Alicante, Universidad, 1997.
- [92] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodríguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, *Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)*, 2015.
- [93] L. Deng, B. Lu, J. Li, G. Lv, S. Du, J. Shi, Y. Yang, Effect of pore structure and oxygen-containing groups on adsorption of dibenzothiophene over activated carbon, *Fuel*. 200 (2017) 54–61.
- [94] I. Mochida, Y. Korai, M. Shirahama, S. Kawano, T. Hada, Y. Seo, M. Yoshikawa, A. Yasutake, Removal of SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> over activated carbon fibers, *Carbon N. Y.* 38 (2000) 227–239.
- [95] *Nanociencias de México, Entrenamiento TRISTAR 3030*, (2020).
- [96] N.M. Osmond, Activated carbon fibre adsorbent materials, *Adsorpt. Sci. Technol.* 18 (2000) 529–539.
- [97] H.S. Fogler, *Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas*, 3a ed., Pearson Educación, México, 2001.
- [98] C. González Gaitán, R. Ruíz Rosas, E. Morallón, D. Cazorla-Amorós, Modificación de la química superficial de los materiales carbonosos: un aspecto clave para mejorar sus aplicaciones, *Boletín Del Grup. Español Del Carbón*. (2017) 22–31.
- [99] L.R. Radovic, *Physicochemical Properties of Carbon Materials: A Brief*

- Overview, in: P. Serp, J.L. Figueiredo (Eds.), *Carbon Mater. Catal.*, John Wiley & Sons, Inc, 2009: pp. 1–44.
- [100] A.R. Moreno-Marenco, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján, Parabens adsorption onto activated carbon: Relation with chemical and structural properties, *Molecules*. 24 (2019).
- [101] L.R. Radovic, Active sites in graphene and the mechanism of CO<sub>2</sub> formation in carbon oxidation, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 17166–17175.
- [102] F.J. Maldonado-Hódar, S. Morales-Torres, A.F. Pérez-Cadenas, F. Carrasco-Marín, Química superficial de los materiales de carbón, *Boletín Del Grup. Español Del Carbónn.* 20 (2011) 10–15. [http://www.gecarbon.org/Boletines/Boletin/boletinGEC\\_020.pdf](http://www.gecarbon.org/Boletines/Boletin/boletinGEC_020.pdf).
- [103] H.J. Amézquita García, Modificación de la capacidad adsorbente de fibras de carbón activado para la eliminación de metales pesados, Universidad Autónoma de Nuevo León, México, 2010.
- [104] L. Radovic, Surface Chemistry of Activated Carbon Materials, in: P. Serp, J.L. Figueiredo (Eds.), *Carbon Mater. Catal.*, John Wiley & Sons, Inc, 2009: pp. 45–92.
- [105] T.J. Bandoz, J. Jagiello, J.A. Schwarz, Comparison of methods to assess surface acidic groups on activated carbons, *Anal. Chem.* 64 (1992) 891–895.
- [106] I.I. Salame, T.J. Bandoz, Surface chemistry of activated carbons: Combining the results of temperature-programmed desorption, Boehm, and potentiometric titrations, *J. Colloid Interface Sci.* 240 (2001) 252–258.
- [107] J.A. Menéndez, J. Phillips, B. Xia, L.R. Radovic, On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbons with stable basic properties, *Langmuir*. 12 (1996) 4404–4410.
- [108] W. Shen, Z. Li, Y. Liu, Surface chemical functional groups modification of porous carbon, *Recent Patents Chem. Eng.* 1 (2010) 27–40.
- [109] D. Aggarwal, M. Goyal, R.C. Bansal, Adsorption of chromium by activated carbon from aqueous solution, *Carbon N. Y.* 37 (1999) 1989–1997.
- [110] H.P. Boehm, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon N. Y.* 32 (1994) 759–769.
- [111] S.Y. Oh, J.G. Son, O.T. Lim, P.C. Chiu, The role of black carbon as a catalyst for environmental redox transformation, *Environ. Geochem. Health.* 34 (2012) 105–113.
- [112] L. Ebersson, *Electron transfer reactions in organic chemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1987.
- [113] J. H. Zagal, I. Ponce, R. Oñate, Redox potentials as reactivity descriptors in electrochemistry, *Redox [Working Title]*. (2019) 1–24.
- [114] R.P. Schwarzenbach, R. Stierli, K. Lanz, J. Zeyer, Quinone and iron porphyrin mediated reduction of nitroaromatic compounds in homogeneous aqueous solution, *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 1566–1574.

- [115] F.M. Dunnivant, R.P. Schwarzenbach, Reduction of substituted nitrobenzenes in aqueous solutions containing natural organic matter, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 2133–2141.
- [116] P. Wang, H. Jia, Power-generation from biorenewable resources: biocatalysis in biofuel cells, in: Y. Shang-Tian (Ed.), *Bioprocess. Value-Added Prod. from Renew. Resour.*, Elsevier Science, 2007: pp. 507–525.
- [117] L. Pereira, R. Pereira, M.F.R. Pereira, M.M. Alves, Effect of Different Carbon Materials as Electron Shuttles in the Anaerobic Biotransformation of Nitroanilines, 113 (2016) 1194–1202.
- [118] M. Serra Queralt, Estudio de sistemas níquel-magnesia. Aplicación a la hidrogenación de dinitrilos., Universitat Rovira i Virgili, España, 2002.
- [119] O. Bergada Miro, Diseño de catalizadores para una obtención limpia de 2-feniletanol, Universitat Rovira i Virgili, España, 2007.
- [120] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg, *Handbook of X-ray electron spectroscopy*, Perkin-Elmer Corp. (1979) 192.
- [121] M. Valle Martínez de Yuso García, Aplicaciones de la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X en la Caracterización de Materiales Funcionales, Universidad de Málaga, España, 2015.
- [122] L. Méndez Liñán, Policarbonato de bisfenol como precursor de adsorbentes carbonosos, Universidad de Graanda, España, 2010.
- [123] Organización de Estados Iberoamericano (OEI), El agua, recurso indispensable para la vida, (n.d.). <https://www.oei.es/historico/innovamedia/amb01.htm> (accessed September 14, 2020).
- [124] Banco Mundial, El agua residual puede generar beneficios para la gente, el medioambiente y las economías, según el Banco Mundial, (2020). <https://www.bancomundial.org/es/news/press-release/2020/03/19/wastewater-a-resource-that-can-pay-dividends-for-people-the-environment-and-economies-says-world-bank> (accessed September 15, 2020).
- [125] J. Prieto, E. Pérez, G. Guerra, G. Alemán, Evaluación técnica y ambiental de la clorólisis en la eliminación de nitrocompuestos aromáticos presentes en aguas residuales industriales, *Rev. Cuba. Química.* XXI (2009) 8–14.
- [126] Y. Jiménez Prieto, G. Esperanza Pérez, S. Ramírez González, O. García González, J. Delgado Santana, Evaluación de parámetros tecnológicos para la remoción de nitrocompuestos aromáticos utilizando un humedal natural de flujo sub superficial horizontal, *Nereis. Rev. Iberoam. Interdiscip. Métodos, Model. y Simulación.* (2014) 9–17.
- [127] United States Environmental Protection Agency - US EPA, Toxic and Priority Pollutants Under the Clean Water Act, *Effl. Guidel.* (n.d.). <https://www.epa.gov/eg/toxic-and-priority-pollutants-under-clean-water-act> (accessed September 17, 2020).
- [128] S. Denrah, M. Sarkar, Design of experiment for optimization of nitrophenol

- reduction by green synthesized silver nanocatalyst, *Chem. Eng. Res. Des.* 144 (2019) 494–504.
- [129] S. Navalon, A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, Carbocatalysis by graphene-based materials, *Chem. Rev.* 114 (2014) 6179–6212.
- [130] J. Rangel-Mendez, M. Streat, Adsorption of cadmium by activated carbon cloth : influence of surface oxidation and solution pH, *Water Res.* 36 (2002) 1244–1252.
- [131] P. Rodríguez-Estupiñan, L. Giraldo, J.C. Moreno, Oxidación de la superficie de carbón activado mediante HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: efecto sobre la remoción de Níquel (II) en solución acuosa, *Rev. Colomb. Química.* 40 (2012) 349–364.
- [132] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309–319.
- [133] N.L. Tolman, J.M. Mukai, S. Wang, A. Zito, T. Luo, H. Liu, The effect of physical adsorption on the capacitance of activated carbon electrodes, *Carbon N. Y.* 150 (2019) 334–339.
- [134] M. Thommes, Power Tech Note 31. Pore size analysis by gas adsorption, Quantachrome Instruments. (2002).
- [135] Y.C. Chiang, C.Y. Lee, H.C. Lee, Surface chemistry of polyacrylonitrile- and rayon-based activated carbon fibers after post-heat treatment, *Mater. Chem. Phys.* 101 (2007) 199–210.
- [136] M.S. Shafeeyan, W.M.A.W. Daud, A. Houshmand, A. Shamiri, A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 89 (2010) 143–151.
- [137] S. Biniak, G. Szymański, J. Siedlewski, A. Świątkoski, The characterization of activated carbons with oxygen and nitrogen surface groups, *Carbon N. Y.* 35 (1997) 1799–1810.
- [138] G.I. Razdyakonova, O.A. Kokhanovskaya, V.A. Likholobov, Influence of environmental conditions on carbon black oxidation by reactive oxygen intermediates, *Procedia Eng.* 113 (2015) 43–50.
- [139] S. Oswald, X-Ray Photoelectron Spectroscopy in Analysis of Surfaces, in: *Encycl. Anal. Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2013.
- [140] C. Moreno-Castilla, M. V. López-Ramón, F. Carrasco-Marín, Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation, *Carbon N. Y.* 38 (2000) 1995–2001.
- [141] T.I.T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N.M.D. Brown, High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs, *Carbon N. Y.* 43 (2005) 153–161.
- [142] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, R.P. Socha, J. Gurgul, M. Wisniewski, XPS and NMR studies of phosphoric acid activated carbons, *Carbon N. Y.* 46 (2008) 2113–2123.
- [143] P. Burg, P. Fydrych, D. Cagniant, G. Nanse, J. Bimer, A. Jankowska, The characterization of nitrogen-enriched activated carbons by IR, XPS and LSER

- methods, *Carbon N. Y.* 40 (2002) 1521–1531.
- [144] D. Lennon, D.T. Lundie, S.D. Jackson, G.J. Kelly, S.F. Parker, Characterization of activated carbon using X-ray photoelectron spectroscopy and inelastic neutron scattering spectroscopy, *Langmuir*. 18 (2002) 4667–4673.
- [145] R. Chen, L. Li, Z. Liu, M. Lu, C. Wang, H. Li, W. Ma, S. Wang, Preparation and characterization of activated carbons from tobacco stem by chemical activation, *J. Air Waste Manag. Assoc.* 67 (2017) 713–724.
- [146] A.P. Terzyk, The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro. Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 177 (2001) 23–45.
- [147] R.J.J. Jansen, H. van Bekkum, XPS of nitrogen-containing functional groups on activated carbon, *Carbon N. Y.* 33 (1995) 1021–1027.
- [148] S. Kundu, W. Xia, W. Busser, M. Becker, D.A. Schmidt, M. Havenith, M. Muhler, The formation of nitrogen-containing functional groups on carbon nanotube surfaces: a quantitative XPS and TPD study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 4351–4359.
- [149] R. Pietrzak, XPS study and physico-chemical properties of nitrogen-enriched microporous activated carbon from high volatile bituminous coal, *Fuel*. 88 (2009) 1871–1877.
- [150] U. Świetlik, B. Grzyb, K. Torchała, G. Gryglewicz, J. Machnikowski, High temperature ammonia treatment of pitch particulates and fibers for nitrogen enriched microporous carbons, *Fuel Process. Technol.* 119 (2014) 211–217.
- [151] A. V. Naumkin, A. Kraut-Vass, C.J. Gaarenstroom, Stephen W., Powell, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, *Meas. Serv. Div. Natl. Inst. Stand. Technol.* 20899 (2012) 20899.
- [152] J. Gu, Y. Gu, S. Yang, 3D organic Na<sub>4</sub>C<sub>6</sub>O<sub>6</sub>/graphene architecture for fast sodium storage with ultralong cycle life, *Chem. Commun.* 53 (2017) 12642–12645.
- [153] L. Li, X. Yao, H. Li, Z. Liu, W. Ma, X. Liang, Thermal stability of oxygen-containing functional groups on activated carbon surfaces in a thermal oxidative environment, *J. Chem. Eng. Japan.* 47 (2014) 21–27.
- [154] W. Qi, W. Liu, B. Zhang, X. Gu, X. Guo, D. Su, Oxidative dehydrogenation on nanocarbon: Identification and quantification of active sites by chemical titration, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 52 (2013) 14224–14228.
- [155] J.P.S. Sousa, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, Modified activated carbon as catalyst for NO oxidation, *Fuel Process. Technol.* 106 (2013) 727–733.
- [156] J.R. Pels, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Q. Zhu, K.M. Thomas, Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis, *Carbon N. Y.* 33 (1995) 1641–1653.
- [157] P. Sudhakar, H. Soni, Catalytic reduction of Nitrophenols using silver

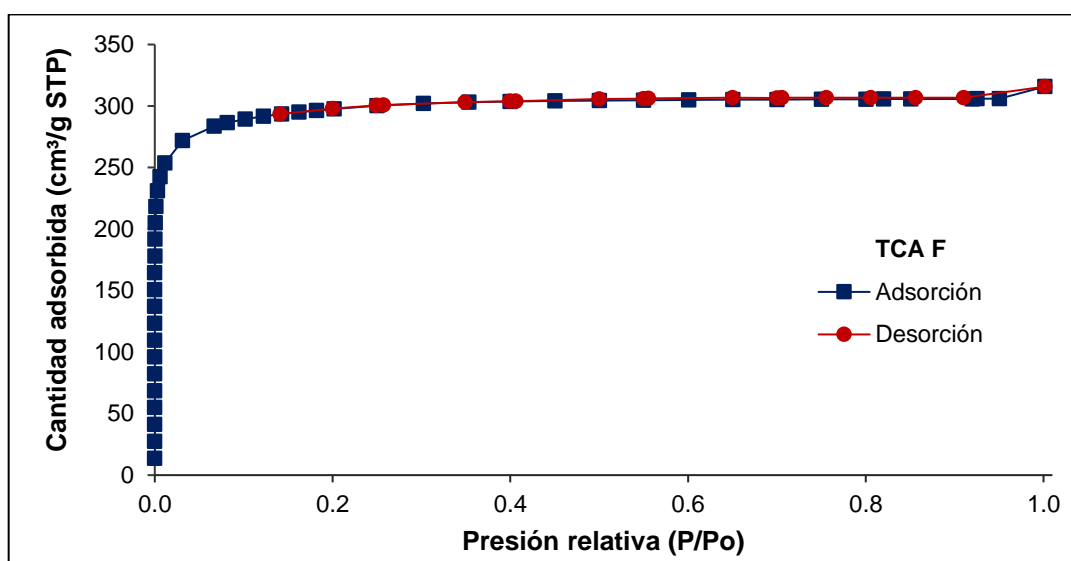
- nanoparticles-supported activated carbon derived from agro-waste, *J. Environ. Chem. Eng.* 6 (2018) 28–36.
- [158] H. Rodríguez Molina, J.L. Santos Muñoz, M.I. Domínguez Leal, T.R. Reina, S. Ivanova, M.Á. Centeno Gallego, J.A. Odriozola, Carbon Supported Gold Nanoparticles for the Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol, *Front. Chem.* 7 (2019) 1–13.
- [159] A.S. Hashimi, M.A.N.M. Nohan, S.X. Chin, S. Zakaria, C.H. Chia, Rapid catalytic reduction of 4-nitrophenol and clock reaction of methylene blue using copper nanowires, *Nanomaterials.* 9 (2019).
- [160] Y. Marcus, The sizes of molecules - Revisited, *J. Phys. Org. Chem.* 16 (2003) 398–408.
- [161] Z. Wang, R. Su, D. Wang, J. Shi, J.X. Wang, Y. Pu, J.F. Chen, Sulfurized Graphene as Efficient Metal-Free Catalysts for Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 13610–13617.
- [162] T. Aditya, A. Pal, T. Pal, Nitroarene reduction: A trusted model reaction to test nanoparticle catalysts, *Chem. Commun.* 51 (2015) 9410–9431.
- [163] H.U. Blaser, A golden boost to an old reaction, *Science* (80-. ). 313 (2006) 312–313.
- [164] A. Corma, P. Concepción, P. Serna, A different reaction pathway for the reduction of aromatic nitro compounds on gold catalysts, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 7266–7269.
- [165] glosarios@servidor-alicante.com, Hidrogenación catalítica, reacción de [Catalytic hydrogenation] (Química), Glosarios@servidor-Alicante.Com. (2015). <https://glosarios.servidor-alicante.com/quimica/hidrogenacion-catalitica-reaccion-de> (accessed June 28, 2020).
- [166] I. Langmuir, The mechanism of the catalytic action of platinum in the reactions  $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$  and  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ , *Trans. Faraday Soc.* 17 (1922) 621–654.
- [167] C.N. Hinshelwood, General and physical chemistry, *Annu. Reports Prog. Chem.* 27 (1930) 11–51.
- [168] G. Donghui, R. Shibuya, A. Chisato, S. Shunsuke, T. Kondo, J. Nakamura, Active sites in nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction, *Carbon-Based Met. Catal. Des. Appl.* 1–2 (2018) 227–249. f

## APÉNDICES

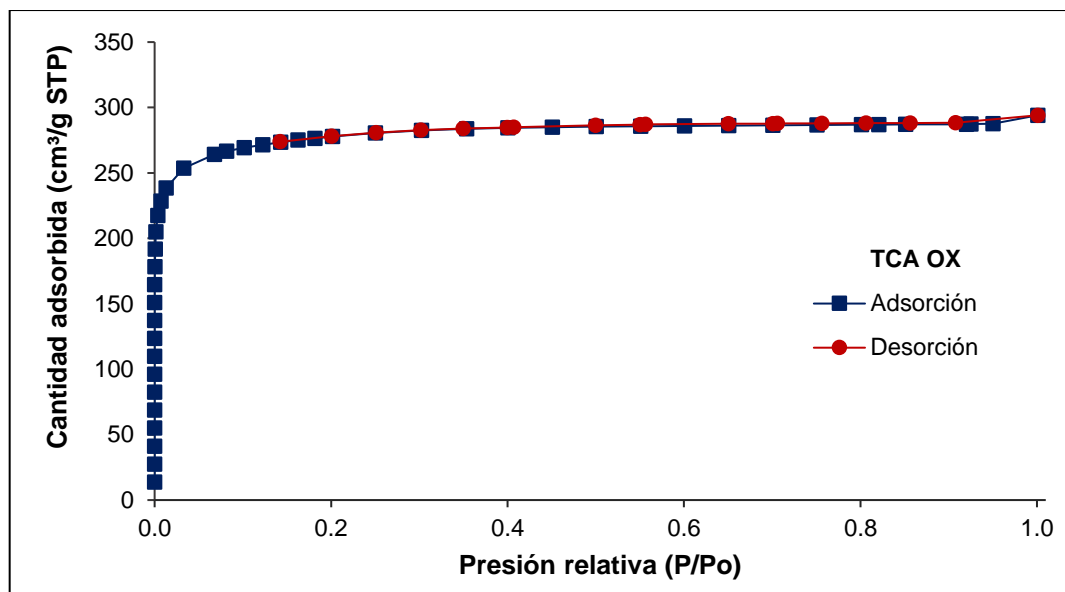


## Apéndice A. Fisisorción de nitrógeno sobre las TCAs

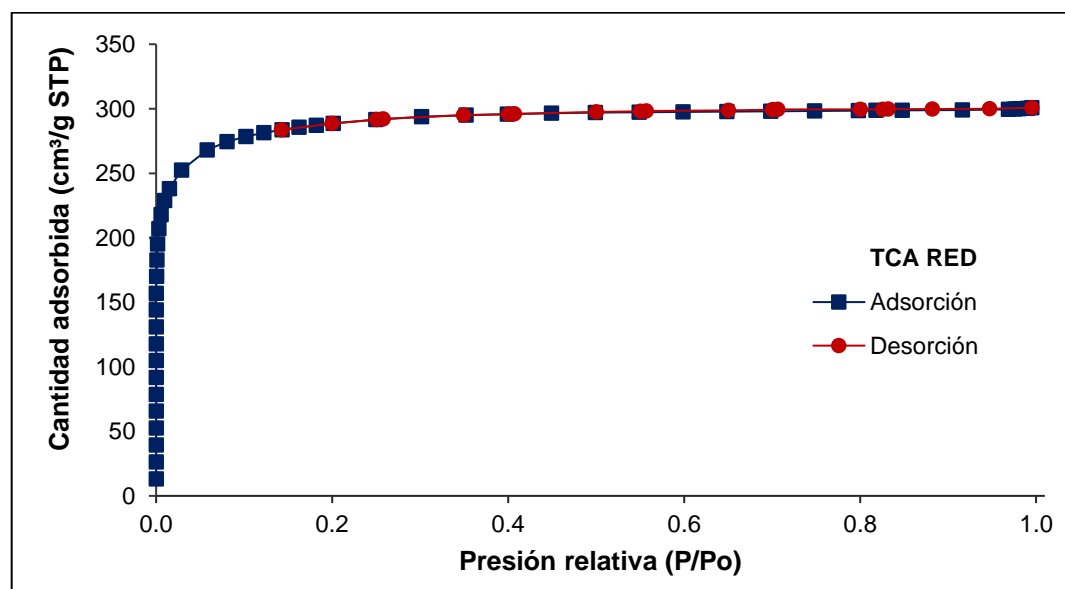
En las Figuras 1S, 2S, 3S, 4S y 5S se presentan las isothermas de adsorción-desorción N<sub>2</sub> a bajas temperatura del tipo I obtenidas para las TCA de fábrica (F), oxidadas con HNO<sub>3</sub> (OX), reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED) y posteriormente modificadas con ETONa E<sub>E</sub> usando ETOH como solvente. En las isothermas obtenidas no se observa ningún tipo de histéresis, ni formación de multicapas.



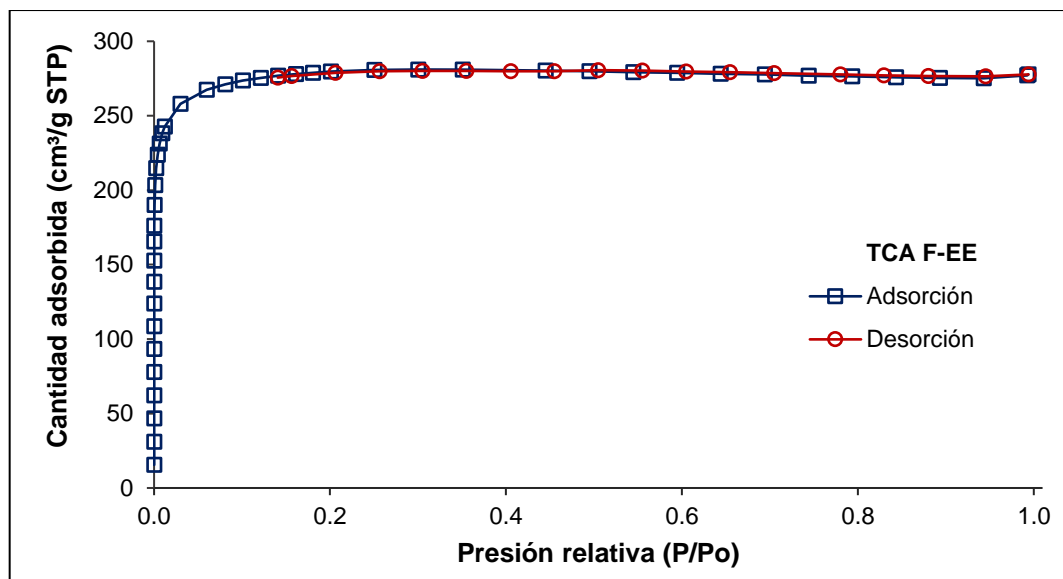
**Figura 1S.** Isotherma lineal de adsorción de nitrógeno a 77 K sobre la TCA de fábrica (F).



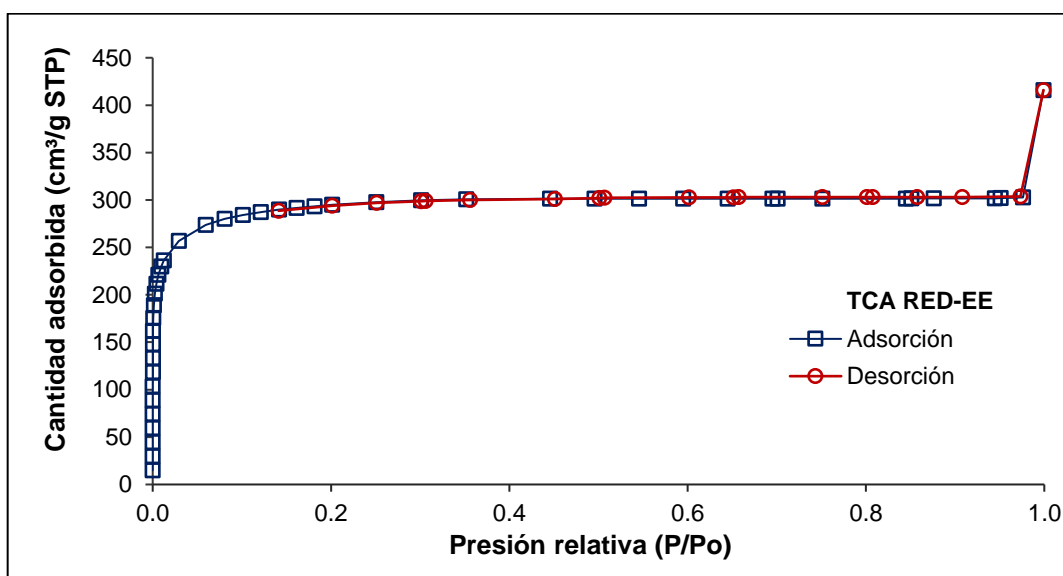
**Figura 2S.** Isotherma lineal de adsorción de nitrógeno a 77 K sobre la TCA oxidada con  $\text{HNO}_3$  (OX).



**Figura 3S.** Isotherma lineal de adsorción de nitrógeno a 77 K sobre la TCA reducida térmicamente en atmósfera inerte (RED).

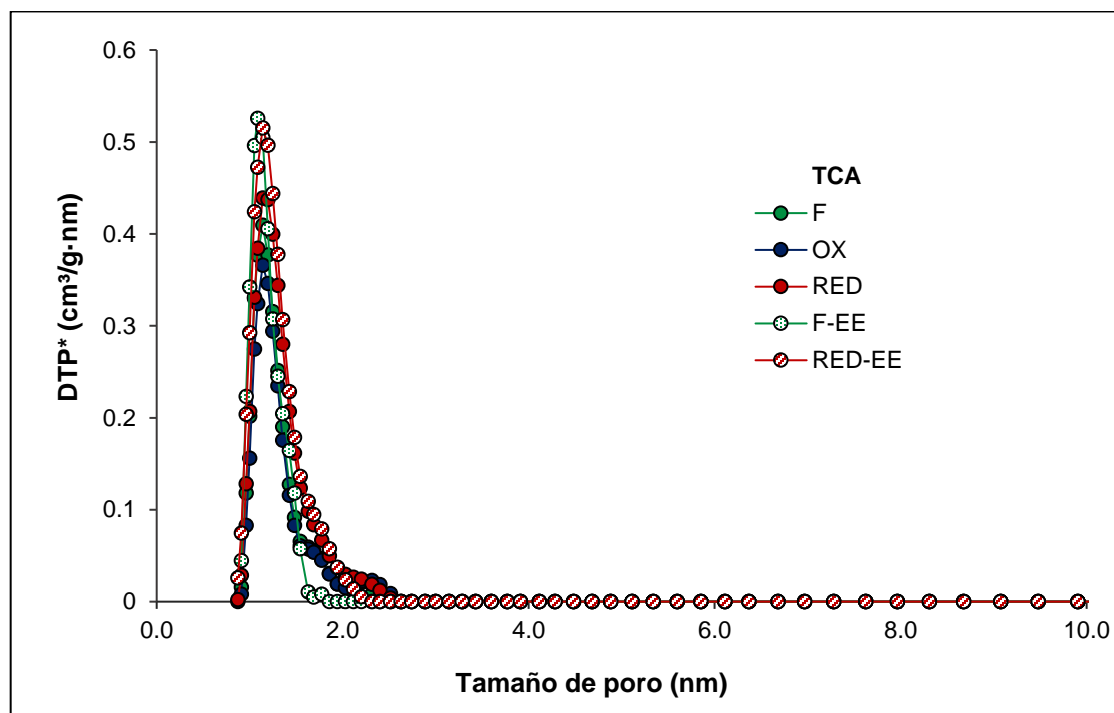


**Figura 4S.** Isotherma lineal de adsorción de nitrógeno a 77 K sobre la TCA de fábrica modificada con EtONa usando ETOH como solvente F-EE).



**Figura 5S.** Isotherma lineal de adsorción de nitrógeno a 77 K sobre la TCA de reducida térmicamente en atmósfera y modificada con EtONa usando ETOH como solvente (RED-EE).

Por otra parte, en la Figura 6S se muestra la distribución de tamaño de poro obtenida mediante el método NLDFT (modelo: N2 @ 77 on Carbon Slit Pores) para las TCAs estudiadas.

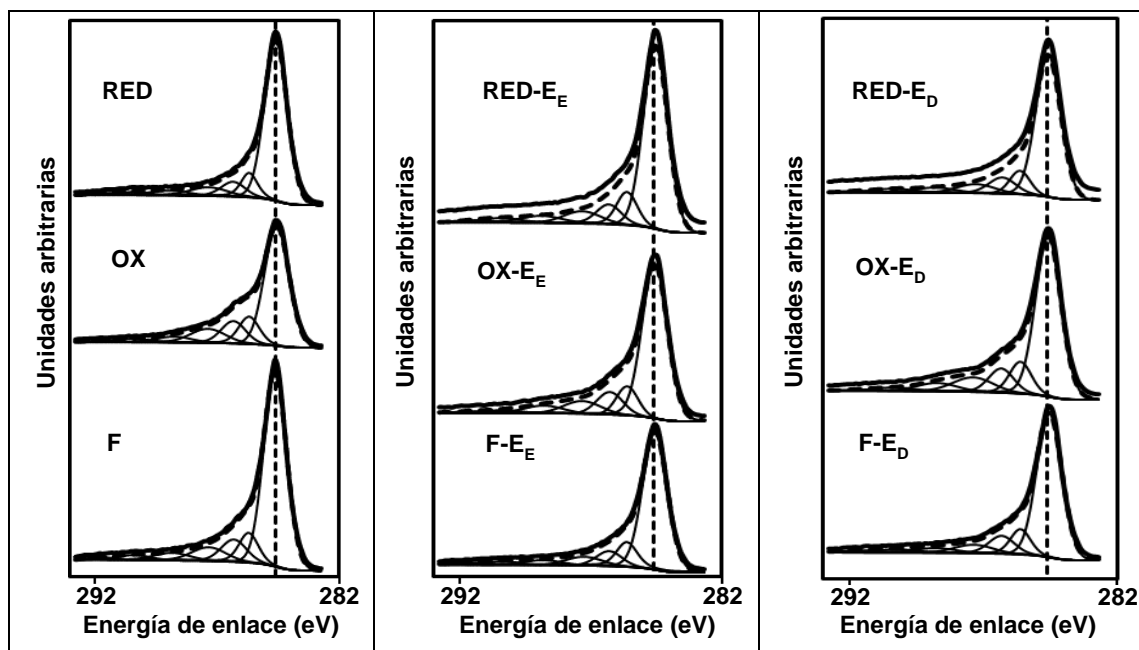


\* DTP: Distribución del tamaño de poros, PSD por sus siglas en inglés.

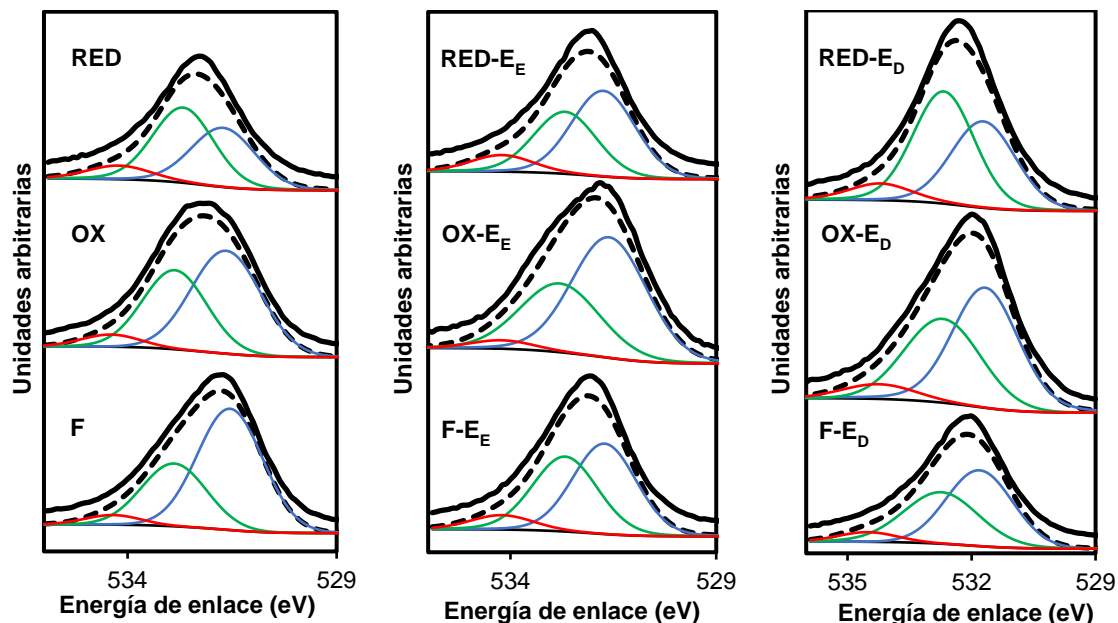
**Figura 6S.** Curvas de distribución del tamaño de poros de las TCAs utilizando el método NLDFT y determinadas a partir de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K. TCA de fábrica (F), oxidadas con HNO<sub>3</sub> (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como E<sub>E</sub> y E<sub>D</sub> cuando se usaron ETOH y DMF como solventes.

## Apéndice B. Datos de caracterización de las TCAs por XPS

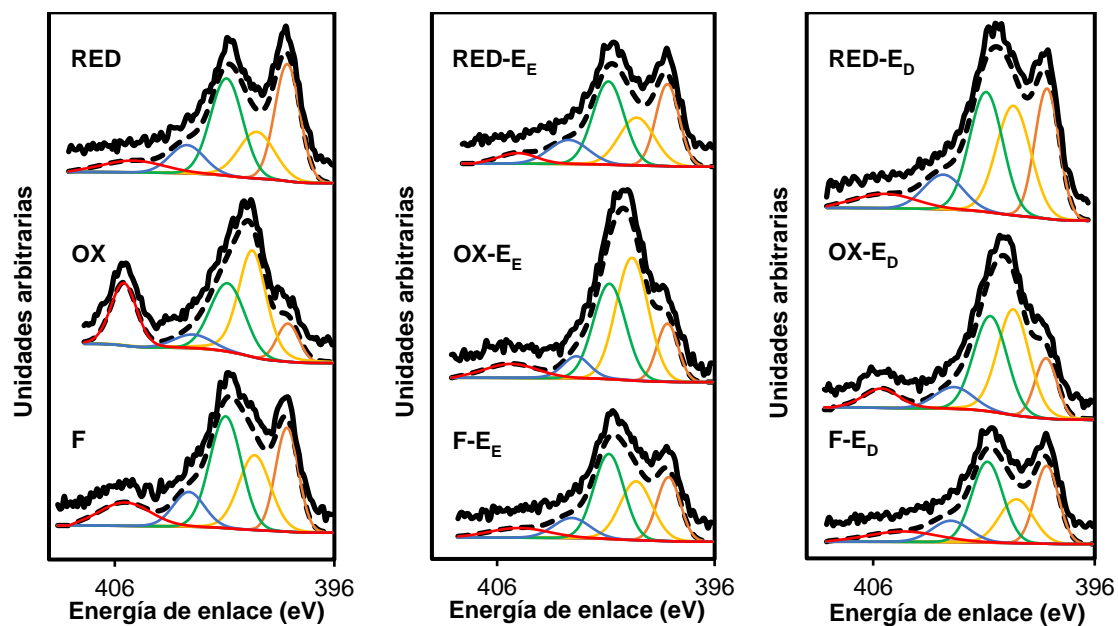
En las Figuras 7S, 8S, 9S y 10S se presentan los espectros XP de las regiones C1s, O1s, N1s y Na1s deconvolucionados obtenidos para las diferentes TCAs estudiadas.



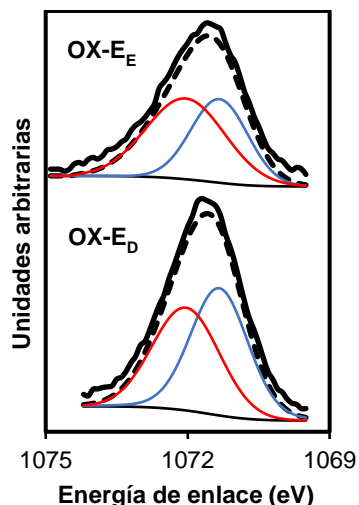
**Figura 7S.** Espectros XP de alta resolución para la región C1s de las TCAs estudiadas. TCA de fábrica (F), oxidadas con  $\text{HNO}_3$  (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como  $E_E$  y  $E_D$  cuando se usaron ETOH y DMF como solventes.



**Figura 8S.** Espectros XP de alta resolución para la región O1s de las TCAs estudiadas. TCA de fábrica (F), oxidadas con  $\text{HNO}_3$  (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como  $E_E$  y  $E_D$  cuando se usaron ETOH y DMF como solventes.



**Figura 9S.** Espectros XP de alta resolución para la región N1s de las TCAs estudiadas. TCA de fábrica (F), oxidadas con  $\text{HNO}_3$  (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como  $E_E$  y  $E_D$  cuando se usaron ETOH y DMF como solventes.



**Figura 10S.** Espectros XP de alta resolución para la región Na1s de las TCAs oxidadas con HNO<sub>3</sub> (OX) y posteriormente modificadas con EtONa (E<sub>E</sub> y E<sub>D</sub>) usando ETOH y DMF como solventes.

En las Tablas 1s, 2s y 3s se presentan los porcentajes de los diferentes enlaces identificados en las deconvoluciones de las regiones C1s, N1s y O1s. El porcentaje está determinado sobre el área total de cada región explorada.

**Tabla 1S.** Resultados derivados de la deconvolución de la región del C1s de los espectros XP obtenidos para las TCAs.

Muestra (TCA) <sup>a)</sup>	Picos (at %) *						
	1 C=C (sp <sup>2</sup> )	2 C-C (sp <sup>3</sup> )	3 C-O; C-OH	4 C=O	5 COOH; C(O)-O-C	6 π-π*	7 Plasmón
<b>F</b>	<b>68</b>	<b>9</b>	<b>9</b>	<b>7</b>	<b>4</b>	<b>2</b>	<b>1</b>
F-E <sub>E</sub>	72	9	7	6	3	2	1
F-E <sub>D</sub>	67	11	8	7	4	2	1
<b>OX</b>	<b>59</b>	<b>13</b>	<b>11</b>	<b>9</b>	<b>5</b>	<b>2</b>	<b>1</b>
OX-E <sub>E</sub>	64	11	10	8	4	2	1
OX-E <sub>D</sub>	66	10	9	8	5	2	0
<b>RED</b>	<b>72</b>	<b>9</b>	<b>7</b>	<b>6</b>	<b>3</b>	<b>2</b>	<b>1</b>
RED-E <sub>E</sub>	69	9	9	6	4	2	1
RED-E <sub>D</sub>	68	11	7	7	4	2	1

<sup>a)</sup> TCA: Tela de Carbón Activado. TCA de fábrica (F), oxidadas con ácido nítrico (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como E<sub>E</sub> y E<sub>D</sub> cuando se usaron ETOH y DMF como solventes.

**Tabla 2S.** Resultados derivados de la deconvolución de la región del O1s de los espectros XP obtenidos para las TCAs.

Muestra (TCA) <sup>a)</sup>	Picos (at %) *		
	1	2	3
	C=O; Ar-C=O	R-OH; C-O-C	COOH
<b>F</b>	<b>64</b>	<b>32</b>	<b>4</b>
F-E <sub>E</sub>	50	42	8
F-E <sub>D</sub>	52	42	6
<b>OX</b>	<b>55</b>	<b>39</b>	<b>6</b>
OX-E <sub>E</sub>	60	36	4
OX-E <sub>D</sub>	53	40	7
<b>RED</b>	<b>41</b>	<b>49</b>	<b>10</b>
RED-E <sub>E</sub>	52	38	10
RED-E <sub>D</sub>	41	51	8

<sup>a)</sup> TCA: Tela de Carbón Activado. TCA de fábrica (F), oxidadas con ácido nítrico (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como E<sub>E</sub> y E<sub>D</sub> cuando se usaron ETOH y DMF como solventes.

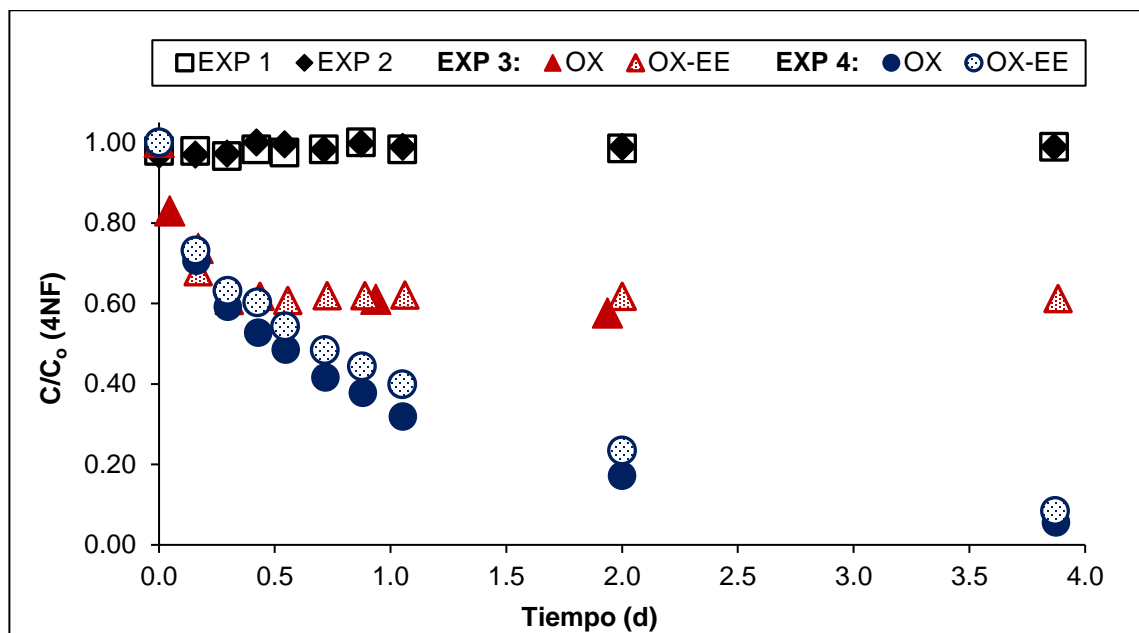
**Tabla 3S.** Resultados derivados de la deconvolución de la región del N1s de los espectros XP obtenidos para las TCAs.

Muestra (TCA)	Picos (at %) *				
	1	2	3	4	5
	N-6	N-C	N-5	Piridina N - oxidada	N-Ox
<b>F</b>	<b>22.2</b>	<b>23.3</b>	<b>33</b>	<b>10.4</b>	<b>11.1</b>
F-E <sub>E</sub>	20.4	26.8	35	10	7.8
F-E <sub>D</sub>	25.2	20.1	33.8	11.1	9.8
<b>OX</b>	<b>9.5</b>	<b>38.3</b>	<b>26.7</b>	<b>5.9</b>	<b>19.6</b>
OX-E <sub>E</sub>	12.9	41	31.8	6.7	7.6
OX-E <sub>D</sub>	13.8	36.9	32.9	8.7	7.7
<b>RED</b>	<b>31.1</b>	<b>18.3</b>	<b>32.9</b>	<b>10.2</b>	<b>7.5</b>
RED-E <sub>E</sub>	25.4	22.4	34.4	12.5	5.3
RED-E <sub>D</sub>	23.9	28.9	30.2	10.3	6.7

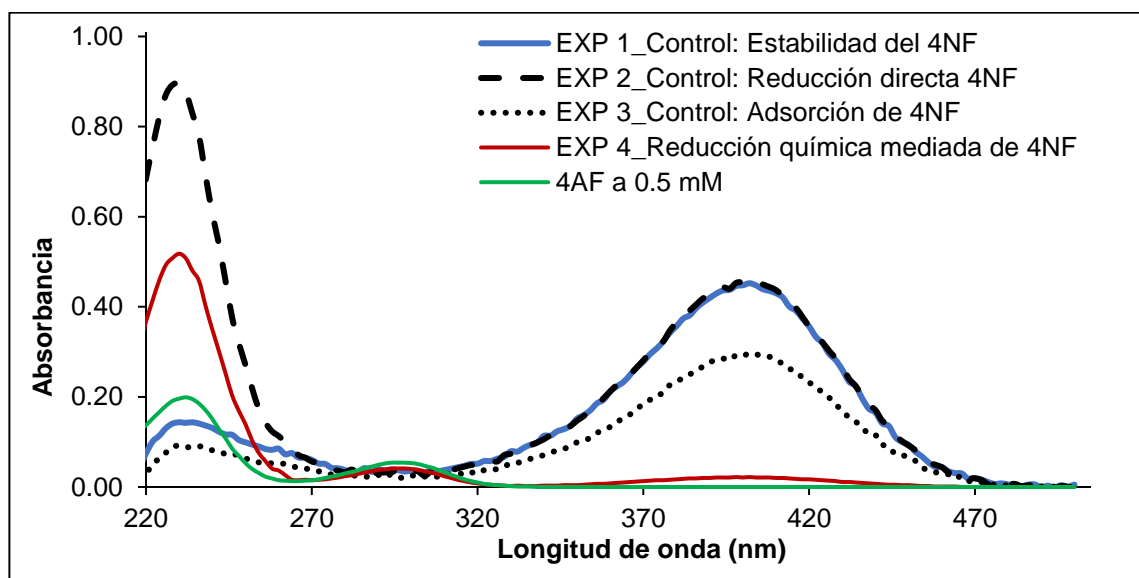
<sup>a)</sup> TCA: Tela de Carbón Activado. TCA de fábrica (F), oxidadas con ácido nítrico (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como E<sub>E</sub> y E<sub>D</sub> cuando se usaron ETOH y DMF como solventes.



### Apéndice C. Reducción química de 4NF en fase acuosa mediada por TCAs

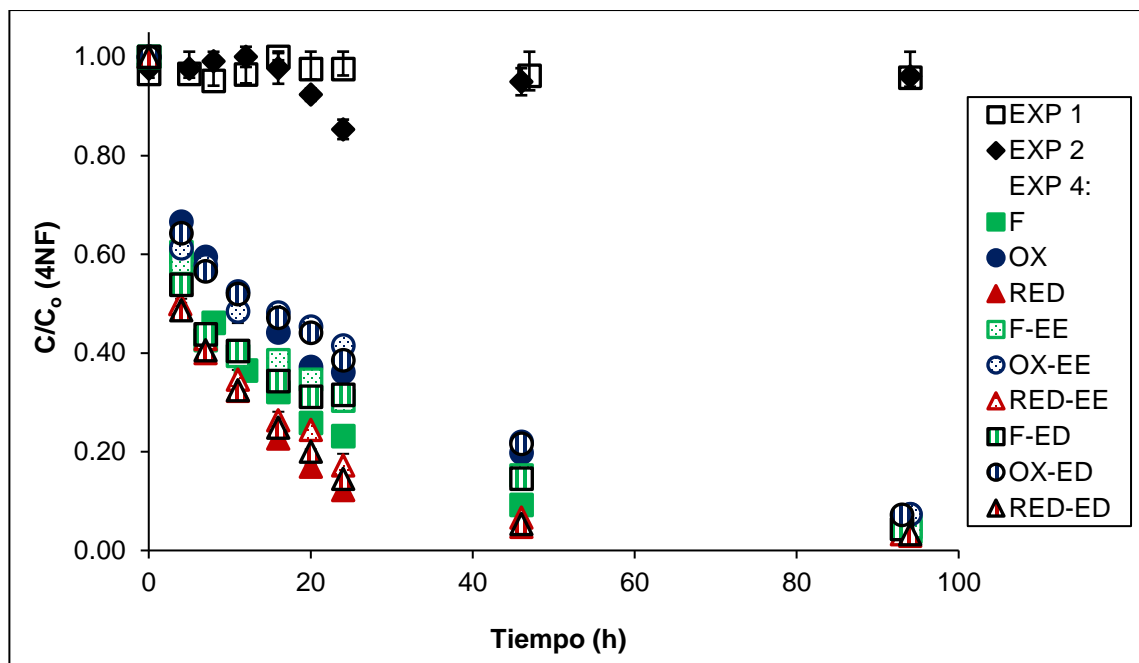


**Figura 11S.** Reducción de 4NF catalizada por TCAs utilizando  $\text{Na}_2\text{S}$  como donador de electrones. TCA oxidadas con  $\text{HNO}_3$  (OX) y modificadas con EtONa (EE) posteriormente usando ETOH como solvente. **EXP 1** (Solo 4NF), **EXP 2** (4NF +  $\text{Na}_2\text{S}$ ), **EXP 3** (4NF + TCA) y **EXP 4** (4NF +  $\text{Na}_2\text{S}$  + TCA)



**Figura 12S.** Espectro UV de los experimentos de reducción química con la TCA oxidada con  $\text{HNO}_3$  y modificada con EtONa usando ETOH como solvente (OX-EE) al día 7 de corrida experimental.

En la **Figura 12S** se muestran las exploraciones espectrométricas (220 – 500 nm) realizadas a los cuatro experimentos al día 7 de corrida experimental para la TCA OX-E<sub>E</sub>. Esto mismo se realizó para la TCA OX y presentó un comportamiento similar (resultados no mostrados), donde se obtuvo que: 1) en el primer control (EXP. 1.: estabilidad del 4NF) se identificó un pico a 400 nm correspondiente a la presencia de 4NF en la solución. Este pico representa la longitud de onda donde se exhibe mayor absorbancia, resultados esperados, ya que no se evidenció ninguna remoción de 4NF en este experimento. 2) El control de reducción directa de 4NF (EXP 2) mostró un pico entre una longitud de onda de 200 a 250 nm, que indica la presencia del Na<sub>2</sub>S (donador de electrones), y se observó a 400 nm otro pico al mismo valor de absorbancia del primer control, confirmando que no se presentó remoción del 4NF. 3) El control de adsorción (EXP 3) reveló un pico menos pronunciado a 400 nm que en los dos primeros controles, mostrando que el 4NF conservó los mismos espectros al final de los experimentos previos, pero con una concentración más baja, lo que indica que parte del 4NF fue adsorbido en la TCA y que el 4NF restante no se redujo a 4AF. 4) La reducción química medida por la TCA (EXP 4) mostró el mismo pico entre 200 y 250 nm del segundo control, pero con una menor concentración, lo cual pudo deberse a que parte del Na<sub>2</sub>S fue adsorbido en la TCA, además se evidenció un nuevo pico a 300 nm correspondiente al 4AF y la desaparición del pico a 400 nm indicando la ausencia del 4NF en la solución.



**Figura 13S.** Reducción de 4NF catalizada por TCAs utilizando  $\text{Na}_2\text{S}$  como donador de electrones durante 4 días (94 horas). TCA de fábrica (F), oxidadas con  $\text{HNO}_3$  (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como  $E_E$  y  $E_D$  cuando se usaron ETOH y DMF como solventes. EXP.: Experimento, EXP 1 (Solo 4NF), EXP 2 (4NF +  $\text{Na}_2\text{S}$ ) y EXP 4 (4NP +  $\text{Na}_2\text{S}$  + TCA).

**Tabla 4S.** Valores de desviación estándar ( $\pm$ ) de los experimentos 1, 2 y 4 de reducción de 4NF.

Tiempo (Horas)	Experimento										
	1. Estabilidad del 4NF	2. Reducción química directa de 4NF	4. Reducción química de 4NF mediada por TCA								
			TCA <sup>a)</sup>								
			F	F- $E_E$	F- $E_D$	OX	OX- $E_E$	OX- $E_D$	RED	RED- $E_E$	RED- $E_D$
0	0.008	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006	0.006
4 - 5	0.008	0.006	0.015	0.018	0.028	0.005	0.023	0.007	0.010	0.018	0.015
7 - 8	0.010	0.007	0.013	0.031	0.014	0.004	0.031	0.004	0.006	0.012	0.003
11 - 12	0.018	0.020	0.005	0.009	0.011	0.005	0.024	0.020	0.016	0.020	0.005
16	0.007	0.031	0.008	0.016	0.015	0.019	0.012	0.020	0.004	0.018	0.013
20	0.021	0.013	0.013	0.013	0.022	0.017	0.007	0.011	0.004	0.007	0.005
24	0.013	0.020	0.012	0.009	0.024	0.005	0.014	0.021	0.005	0.024	0.011
46 - 47	0.030	0.027	0.005	0.007	0.008	0.007	0.002	0.009	0.002	0.008	0.004
93 - 94	0.018	0.008	0.002	0.004	0.001	0.004	0.001	0.003	0.002	0.002	0.002

<sup>a)</sup> TCA: Tela de Carbón Activado. TCA de fábrica (F), oxidadas con ácido nítrico (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como  $E_E$  y  $E_D$  cuando se usaron ETOH y DMF como solventes.

En la **Tabla 4S** se presenta los valores de desviación estándar ( $\pm$ ) de los experimentos realizados en el estudio de la reducción catalítica 4NF en presencia de sulfuro y catalizada por TCAs mostrados en la **Figura 10** (sección 5.2) del presente documento.

**Tabla 5S.** Porcentajes de remoción de 4NF al primer día y último día de corrida experimental en el experimento 4 reducción mediada de 4NF con TCA.

TCAs	% Remoción	
	1 día	4 días
<b>F</b>	<b>77.87</b>	<b>96.35</b>
F-E <sub>E</sub>	65.43	93.02
F-E <sub>D</sub>	88.29	97.19
<b>OX</b>	<b>70.99</b>	<b>95.45</b>
OX-E <sub>E</sub>	60.29	92.95
OX-E <sub>D</sub>	83.57	96.84
<b>RED</b>	<b>69.88</b>	<b>95.80</b>
RED-E <sub>E</sub>	63.14	93.09
RED-E <sub>D</sub>	86.14	96.84

<sup>a)</sup> TCA: Tela de Carbón Activado. TCA de fábrica (F), oxidadas con ácido nítrico (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como E<sub>E</sub> y E<sub>D</sub> cuando se usaron ETOH y DMF como solventes.

En la **Tabla 6S** Valores de constantes de velocidad ( $k$ ) y coeficientes de correlación ( $R^2$ ) obtenidos en la reacción de reducción química de 4NF mediada por TCAs (EXP 4) evaluadas para un orden de reacción cero, primer y segundo orden. El modelo de ajuste lineal que correlaciona mejor los datos es el de segundo orden, al presentar los mayores  $R^2$  en comparación con el modelo de orden cero y primer orden, lo que sugiere que la reducción de 4NF se rige por una cinética de pseudosegundo orden. Para el cálculo de los valores de  $k$  presentados en la **Tabla 6S** se tomaron los primeros 6 datos de tiempo y

concentración de 4NF, es decir, fue evaluado en las primeras 20 horas del proceso de reducción de 4NF mediada por cada una de las TCAs.

**Tabla 6S.** Valores de constantes de velocidad ( $k$ ) y coeficientes de correlación ( $R^2$ ) obtenidos en la evaluación del orden de reacción presentada en la reducción química de 4NF mediada por TCAs (EXP 4).

TCA <sup>a)</sup>	Órdenes de reacción					
	Orden cero		Orden 1		Orden 2	
	$k$ (mM)	$R^2$	$k$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$k$ (L·h <sup>-1</sup> ·mmol <sup>-1</sup> )	$R^2$
<b>F</b>	<b>0.016 ± 0.000</b>	<b>0.831 ± 0.045</b>	<b>0.064 ± 0.003</b>	<b>0.941 ± 0.027</b>	<b>0.291 ± 0.028</b>	<b>0.977 ± 0.020</b>
F-E <sub>E</sub>	0.013 ± 0.000	0.659 ± 0.043	0.046 ± 0.002	0.742 ± 0.052	0.179 ± 0.015	0.808 ± 0.071
F-E <sub>D</sub>	0.014 ± 0.001	0.688 ± 0.027	0.051 ± 0.006	0.813 ± 0.051	0.217 ± 0.047	0.911 ± 0.062
<b>OX</b>	<b>0.013 ± 0.001</b>	<b>0.865 ± 0.020</b>	<b>0.045 ± 0.002</b>	<b>0.936 ± 0.019</b>	<b>0.166 ± 0.014</b>	<b>0.947 ± 0.013</b>
OX-E <sub>E</sub>	0.011 ± 0.000	0.668 ± 0.114	0.034 ± 0.001	0.737 ± 0.127	0.113 ± 0.005	0.794 ± 0.127
OX-E <sub>D</sub>	0.011 ± 0.001	0.725 ± 0.030	0.036 ± 0.004	0.814 ± 0.030	0.122 ± 0.019	0.891 ± 0.023
<b>RED</b>	<b>0.017 ± 0.001</b>	<b>0.815 ± 0.030</b>	<b>0.083 ± 0.004</b>	<b>0.962 ± 0.017</b>	<b>0.490 ± 0.033</b>	<b>0.968 ± 0.017</b>
RED-E <sub>E</sub>	0.015 ± 0.001	0.825 ± 0.142	0.065 ± 0.004	0.871 ± 0.040	0.323 ± 0.037	0.946 ± 0.042
RED-E <sub>D</sub>	0.016 ± 0.000	0.744 ± 0.018	0.073 ± 0.003	0.917 ± 0.007	0.398 ± 0.034	0.988 ± 0.003

<sup>a)</sup> TCA: Tela de Carbón Activado. TCA de fábrica (F), oxidadas con ácido nítrico (OX) y reducidas térmicamente en atmósfera inerte (RED). Las modificaciones posteriores con EtONa se especifican como E<sub>E</sub> y E<sub>D</sub> cuando se usaron ETOH y DMF como solventes. Los valores de desviación estándar se presentan después del signo ±.

## RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Yury Alexandra Vargas Corredor

Candidato para el Grado de

Maestra en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Tesis: MODIFICACIÓN DE TELAS DE CARBÓN ACTIVADO PARA DETERMINAR LA INFLUENCIA DE LOS GRUPOS FUNCIONALES CARBONILOS EN LA TRANSFORMACIÓN DE 4-NITROFENOL A 4-AMINOFENOL

Campo de Estudios: Tecnología e Ingeniería de Procesos Sustentables

Biografía: Nacida en Yopal, Casanare (Colombia) el 22 de septiembre de 1995. Hija de Jose Aristipo Vargas Chaparro y Nhory Corredor Martínez.

Educación: Egresada de la Fundación Universitaria de San Gil – UNISANGIL (Colombia), Facultad en Ciencias Naturales e Ingeniería, grado obtenido Ingeniero Ambiental (junio de 2017) con distinción honorífica *Suma Cum Laude*.

Experiencia Profesional: Ingeniero Ambiental en la Corporación Autónoma Regional de la Orinoquia – CORPORINOQUIA (Colombia) durante 11 meses (año 2018), y en la Secretaría de Desarrollo Económico Medio Ambiente y Turismo (Alcaldía de Yopal – Colombia) durante 3 meses (año 2017).