



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**“SÍNTESIS, MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CMK-3
PARA LA ADSORCIÓN DE Pb^{2+} , Cd^{2+} Y CH_4 ”**

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
M. EN C. ROSARIO MORENO TOVAR

TUTOR
DR. JOSÉ RENÉ RANGEL MÉNDEZ
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

COMITÉ TUTOR
DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DÁVILA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

MÉXICO, D.F.

AGOSTO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente	Dr. José Manuel Saniger Blesa	CECADET, UNAM
Primer Vocal	Dr. José René Rangel Méndez	IPICYT
Segundo Vocal	Dr. Lauro Bucio Galindo	Instituto de Física, UNAM
Tercer Vocal	Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre	Instituto de Física, UNAM
Secretario	Dr. Eduardo Terrés Rojas	Instituto Mexicano del Petróleo

El presente trabajo de investigación se realizó en la Universidad Nacional Autónoma de México, en el posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales del Instituto de Investigaciones en Materiales.

*Por muy larga que sea la tormenta, el sol
siempre vuelve a brillar entre las nubes.*

(Khalil Gibran)

DEDICATORIA

A mi esposo Enrique

A mis padres Miguel y Elvira

A mis sobrin@s Moisés, Luis, Karla, Esmeralda, Diego y Axl

A mi amiga y guía en la vida Rosa María Patiño

A mis herm@s Andrea, Elizabeth, Guadalupe, Ángeles y Miguel

*A todas las mujeres que estudian y trabajan
en la ciencia...*

A pesar de la falta de equidad.

AGRADECIMIENTOS

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por haber recibido de ella mi formación académica.

Al **Instituto de Química de la UNAM, Instituto Mexicano del Petróleo e Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.**, por permitir desarrollar esta tesis en sus instalaciones.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, (CONACyT) por la beca de posgrado otorgada dentro del posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales del Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM. También agradezco a todos los mexicanos porque sus impuestos financian las becas de posgrado de todo el país.

Al **Dr. José René Rangel** por permitirme trabajar en su laboratorio durante mi estancia en el IPYCIT, por su apoyo y asesoría en la parte de adsorción de metales pesados y aceptar dirigir este trabajo, pero sobre todo por el conocimiento que recibí de usted en la realización de esta tesis y escritura del artículo, sin los cuales este trabajo no se hubiera concluido. Finalmente, quiero expresar mi admiración y respeto al investigador, y mi profundo agradecimiento al ser humano por esa pasión por la ciencia y rectitud en la vida.

Al **Dr. Eduardo Terrés Rojas** por su asesoría en la parte de la síntesis de materiales mesoporosos y la caracterización por Difracción de rayos X, Adsorción de Nitrógeno (BET), EDS y SEM. Gracias por todo, lo que sé de materiales mesoporosos, ¡lo aprendí de ti!, sin tu apoyo este trabajo no se hubiera realizado.

Al **M. en C. Jorge Cárdenas Pérez** por permitirme trabajar en su laboratorio, donde se realizó la síntesis y la oxidación de los materiales estudiados, así como los análisis de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). Gracias también, por el apoyo brindado en mi vida académica. Sin su apoyo moral y entusiasmo este trabajo no se hubiera realizado.

Al **M. en C. Miguel Ángel Jaimes Vasconcelos** gracias por tu apoyo académico y moral durante mi estancia en el IQ. Gracias por tu amistad, ante la adversidad gane un amigo.

Al **Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas** por formar parte de mi comité tutor desde el inicio de este trabajo, por su paciencia, cuando parecía que no había rumbo, por la revisión y los comentarios hechos a esta tesis que contribuyeron a mejorarla.

Al **Dr. Humberto Terrones Maldonado** por haberme aceptado en su grupo de trabajo en el departamento de Materiales Avanzados del IPICYT y plantear conmigo el rumbo de esta investigación desde su origen. También por el apoyo brindado en la caracterización Microscopia Electrónica de Transmisión y Microscopia Electrónica de Barrido.

Al **Dr. Mauricio Terrones Maldonado** por formar parte de mi comité tutor en otro momento. Por el apoyo brindado en las pruebas de adsorción de metano, pero sobre todo por dejarme aprender de usted una forma diferente de hacer ciencia.

Al **Dr. Lauro Bucio Galindo** por el apoyo brindado en mi vida académica, por apoyarme durante el proceso de concluir este trabajo, por aceptar formar parte del jurado, por la revisión y comentarios hechos a este trabajo que contribuyen a mejorarlo. Gracias por todo, especialmente por brindarme la oportunidad de conocer a un gran ser humano.

Al **Dr. Luis Felipe del Castillo** por el apoyo brindado en la conclusión de este trabajo y aceptar formar parte de este nuevo comité. También agradezco a la Lic. **Diana Arias** y a la Lic. **Esther Carrillo** por el apoyo brindado en los trámites para obtener el grado.

Al Dr. **Jesús Arenas Alatorre** por la revisión y comentarios hechos a esta tesis que han contribuido a mejorarla. Gracias por su calidez humana.

Al Dr. **José Manuel Saniger Blesa** por aceptar formar parte del jurado de este trabajo, por los comentarios hechos a esta tesis y sobretodo recordarme la verdadera esencia de la QUÍMICA.

A todos los técnicos del departamento de Ciencias Ambientales y Materiales Avanzados del IPICYT, Instituto de Química de la UNAM e Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo brindado en la realización de esta tesis.

A todos mis amigos y compañeros del IPICYT, IMP y UNAM que me brindaron su apoyo y amistad durante la realización de esta tesis.

Quiero agradecer de manera especial a todas aquellas personas que de manera negativa contribuyeron a que este trabajo no se concluyera en el tiempo establecido. Gracias por contribuir a mejorar mi resiliencia.

“Todo ocurre en el tiempo de Dios Perfecto”

Gracias Dios, gracias Vida por permitirme terminar este complicado y adverso Doctorado.

RESUMEN

El carbón mesoporoso tipo CMK-3, se caracterizan por tener una estructura de poro ordenada en un sistema hexagonal, tamaño de poros uniforme y un área específica alta. Debido a estas propiedades se estudia su potencial para aplicaciones ambientales como tratamiento de aguas residuales, adsorción y almacenamiento de gases. En el presente trabajo, se estudió la capacidad de adsorción de los iones metálicos Cd(II) y Pb(II) en fase líquida, y CH₄ en fase gas sobre CMK-3 y CMK-3 oxidado. El carbón mesoporoso fue obtenido usando como molde inorgánico el silicato mesoporoso SBA-15 mediante la técnica de nanomoldeo, posteriormente fue activado mediante oxidación química con ácido nítrico y atmósfera oxidante. El arreglo estructural y propiedades texturales del CMK-3 y CMK-3 oxidado a diferentes condiciones experimentales (CMK-3A, B, C, D y E) se estudiaron por Adsorción Nitrógeno (BET), SEM y EDS. Los grupos funcionales presentes en la superficie del carbón mesoporoso se analizaron por FTIR. El área específica para CMK-3 es de 1170 m²/g y contiene 96.7 Wt% de carbono (C) y 3.3 Wt% de oxígeno (O). La adsorción de los iones metálicos se realizó sobre la muestra oxidada CMK-3E el área específica de este material es de 944 m²/g y contiene 85.2 Wt% de C y 14.8 Wt% de O, las concentraciones finales de los iones adsorbidos se determinaron por espectroscopia de absorción atómica. Las isothermas de adsorción de Cd(II) y Pb(II) siguen el modelo de Langmuir y la capacidad de adsorción de Cd(II) sobre CMK-3E es de 40.4 mg/g, mientras que para el Pb(II) es de 94 mg/g. El arreglo estructural se conservó después de la activación y adsorción, esto se confirmó por TEM, SEM y Adsorción de Nitrógeno. La presencia de los iones metálicos adsorbidos, así como la composición elemental y la distribución espacial, se corroboró por EDS y Mapeo Elemental. Finalmente, la capacidad de adsorción de CH₄ para el CMK-3 oxidado en aire es de 102 mg/g, para el CMK-3 sin oxidar es de 93.03 mg/g, mientras que para el CMK-3 oxidado en medio ácido es de 85.19 mg/g, al igual que en el caso anterior, las isothermas se ajustaron al modelo de Langmuir.

ABSTRACT

Mesoporous carbon CMK-3 type is characterized by ordered pore structure of a hexagonal system, uniform pore size and high specific area. Due to these properties, its potential for environmental applications as wastewater treatment, adsorption and gas storage is explored. In the present work, the adsorption capacity of the metal ions Cd (II) and Pb (II) was studied in liquid phase, and methane adsorption onto the oxidized CMK-3 in gas phase is studied. The CMK-3 was obtained using as a nanocasting procedure with the mesoporous silicate SBA-15 as the inorganic template, after that the CMK-3 was activated by chemical oxidation with nitric acid and oxidizing atmosphere. The structural arrangement and textural properties of CMK-3 and CMK-3 oxidized to different experimental conditions (CMK-3A, B, C, D and E) were studied by nitrogen adsorption (BET), SEM and EDS. The functional groups on the carbon surface were analyzed by FTIR. The specific area of the CMK-3 is 1170 m²/g, contains 96.7 Wt% of carbon (C) and 3.3 Wt% of oxygen (O). For the case of the oxidized sample CMK-3E an area of 944 m²/g was found with 85.2 Wt% of C and 14.8 Wt% of O. This material has been selected for the adsorption of metal ions adsorbed and the concentration was determined by atomic absorption spectroscopy. The adsorption isotherms of Cd (II) and Pb (II) fit to the Langmuir model. The adsorption capacity of the Cd (II) onto the CMK-3E is 40.4 mg/g, while for the Pb (II) is 94 mg/g. The structural arrangement is conserved after activation and adsorption, it was confirmed by TEM, SEM and nitrogen adsorption. The presence of adsorbed metal ions, and the elemental composition and spatial distribution was confirmed by EDS and elementary mapping. Finally, the adsorption capacity of CH₄ for the CMK-3 oxidized in air is 102 mg/g, for the raw CMK-3 is 93.03 mg / g, while for the CMK-3 oxidized in acid medium is 85.19 mg/g, as in the previous case, the isotherms were fit to the Langmuir model.

ÍNDICE DE CONTENIDO

Dedicatoria	
Agradecimientos	
Resumen	
Abstract	
CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN	1
Introducción	1
Objetivos	3
Justificación	4
CAPÍTULO 2 FUNDAMENTOS	7
2.1 Materiales porosos	7
2.2 Materiales mesoporosos de sílice	7
2.3 Materiales mesoporosos de carbono por nanomoldeo	10
2.3.1 Carbón microporoso	11
2.3.2 Carbón mesoporoso	11
2.4 Modificación (funcionalización) de materiales porosos de carbono	14
2.5 Aplicaciones en procesos de adsorción	14
2.5.1 Adsorción y almacenamiento de gases	14
2.5.1.1 Procesamiento y almacenamiento de gas natural	15
2.5.2 Adsorción de iones y moléculas	15
2.6 Materiales adsorbentes en el tratamiento de efluentes contaminados	17
2.7 Fundamentos de adsorción	17
2.7.1 Adsorción	17
2.7.2 Isoterma de adsorción	18
2.7.3 Isoterma de Langmuir	18
2.7.4 Isoterma de Freundlich	19
2.8 Estado del arte	20
2.8.1 Adsorción de metales en materiales de carbono	20
2.8.1.1 Adsorción en carbón activado o bioadsorbentes	20

2.8.1.2 Adsorción en nanotubos de carbono	21
2.8.1.3 Adsorción en carbón mesoporoso	22
2.9 Adsorción de metano	23
2.9.1 Carbón activado	23
2.9.2 Nanotubos de carbono	24
2.9.3 Materiales organometálicos	25
2.9.4 Materiales mesoporosos	26
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	28
3.1 Técnicas de Caracterización	28
3.1.1 Difracción de rayos X (XDR)	28
3.1.2 Adsorción de Nitrógeno	30
3.1.2.1 Método BET	30
3.1.2.2 Clasificación tipo de isothermas	30
3.1.2.3 Clasificación de ciclos de histéresis	31
3.1.3 Espectroscopia Raman	32
3.1.4 Espectroscopia de Absorción en el Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)	34
3.1.5 Espectroscopia de Absorción Atómica (AA)	34
3.1.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	35
3.1.7 Microanálisis por Dispersión de Energía de Rayos X Característicos (EDS)	35
3.1.7.1 Mapeo Elemental	35
3.1.8 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)	36
3.2 Síntesis de materiales	36
3.2.1 Síntesis del silicato mesoporoso de SBA-15	36
3.2.1.1 Método de síntesis	36
3.2.1.2 Metodología experimental SBA-15	37
3.2.2 Síntesis del carbón mesoporoso CMK-3	37
3.2.2.2 .Metodología experimental método I	37
3.3 Oxidación del carbón mesoporoso CMK-3	38
3.3.1 Método experimental	38

3.4 Adsorción de Cd(II) y Pb(II) sobre CMK-3	40
3.4.1 Isoterma de adsorción	40
3.5 Síntesis del CMK3 mesoporoso CMK-3 método II	41
3.5.1 Metodología experimental método II para la adsorción de metano	41
3.5.2 Oxidación de CMK-3 con HNO ₃	41
3.5.3 Activación de CMK-3 en atmósfera oxidante	42
3.5.4 Adsorción de metano	42
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
4 Resultados de la adsorción de Pb(II) y Cd(II)	43
4.1 Caracterización de SBA-15	43
4.1.1 Difracción de rayos X de SBA-15	43
4.1.2 Adsorción de Nitrógeno (BET) de SAB-15	44
4.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido del SBA-15	45
4.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión de SBA-15	46
4.2 Caracterización de CMK-3	47
4.2.1 Difracción de rayos-X de CMK-3	47
4.2.2 Adsorción de Nitrógeno (BET) de CMK-3	47
4.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido y EDS de CMK-3	48
4.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión de CMK-3	49
4.2.5 Espectroscopia Raman de CMK-3	50
4.2.6 Análisis por Infrarrojo de CMK-3	51
4.3 Oxidación química de CMK-3 con HNO ₃	52
4.3.1 Efecto de la concentración	52
4.3.2 Efecto de la temperatura	52
4.3.3 Efecto del tiempo	53
4.4 Caracterización por SEM y EDS para CMK-3 oxidadas	53
4.4.1 Muestra CMK-3A	54
4.4.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido y EDS de CMK-3A	54
4.4.1.2 Análisis por Infrarrojo de CMK-3A	55
4.4.2 Muestra CMK-3B	56
4.4.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido y EDS de CMK-3B	56

4.4.2.2 Análisis por Infrarrojo de CMK-3B	57
4.4.3 Muestra CMK-3C	58
4.4.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido y EDS de CMK-3C	58
4.4.3.2 Análisis por Infrarrojo de CMK-3C	59
4.4.4 Muestra CMK-3D	60
4.4.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido y EDS de CMK-3D	60
4.4.4.2 Análisis por Infrarrojo de CMK-3D	61
4.4.5 Muestra CMK-3E	62
4.4.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido y EDS de CMK-3E	62
4.4.5.2 Análisis por Infrarrojo de CMK-3E	63
4.4.5.3 Análisis por Espectroscopia Rama para CMK-3 oxidadas	64
4.5 Análisis de la caracterización de los materiales	64
4.5.1 Análisis por Adsorción de Nitrógeno (BET) y EDS	64
4.6 Adsorción de (Cd)II y (Pb)II sobre CMK-3 oxidado	65
4.6.1 Isoterma de adsorción de Pb(II) y Cd(II)	69
4.7 Caracterización estructural	70
4.7.1 Análisis por Adsorción de Nitrógeno (BET)	70
4.7.2 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y EDS	72
4.7.3 Microscopía Electrónica de Transmisión	74
4.7.4 Análisis por STEM, Mapeo Elemental	75
4.8 Resultado de la adsorción de metano	77
4.8.1 Adsorción de Nitrógeno (BET) de CMK-3 método II	77
4.8.1.1 Análisis por Infrarrojo de CMK-3 método II	78
4.8.2 Adsorción de Nitrógeno (BET) de CMK-3-ácido	79
4.8.2.1 Análisis por Infrarrojo de CMK-3-ácido	80
4.8.3 Adsorción de Nitrógeno (BET) de CMK-3-aire	81
4.8.3.1 Análisis por Infrarrojo de CMK-3-aire	82
4.8.4 Capacidad de adsorción de metano	83
4.8.4.1 Isotermas de la capacidad de adsorción de metano	84
CONCLUSIÓN	87
REFERENCIAS	89

Índice de Figuras

- Figura 1.1** Calidad del aire para cada una de las categorías, de acuerdo al nivel máximo IMECA de contaminación registrada para cada día del año. P. 6
- Figura 2.1** Estructuras de la familia de los silicatos mesoporosos MCM. P.8
- Figura 2.2** Esquema de la síntesis del SBA-15. P. 9
- Figura 2.3** Estructura del carbón microporoso obtenido por nanomoldeo con diferentes zeolitas, imagen tomada ref. [41]. P. 11
- Figura 2.4** Representación esquemática de la síntesis de carbón mesoporoso CMK-1, (a) silicato mesoporoso tipo MCM-48, (b) MCM-48 después de la carbonización y obtención de CMK-1. c) Patrones de difracción de rayos X de MCM-48 y CMK-1. d) TEM de carbón mesoporoso CMK-1. P. 12
- Figura 2.5** Ejemplo de la técnica de nanomoldeo aplicada a la síntesis de carbón mesoporoso tipo CMK-3 a partir del silicato mesoporoso SBA-15 micrografías de TEM y patrones de difracción de rayos X. P. 13
- Figura 2.6** Posibles grupos funcionales que se forman en la superficie de carbones activados: (a) los grupos carboxilo, (b) anhídridos carboxílicos, (c) lactonas, (d) lactoles, (e) grupos hidroxilo fenólicos, (f) grupos carbonilo, (g) o-quinona estructuras similares, y (h) los átomos de tipo éter (pirano-xanteno o similar) de oxígeno. P. 17
- Figura 3.1** Parámetros estructurales de la celda hexagonal del SBA-15. P. 29
- Figura 3.2** Patrón de difracción de rayos X de SBA-15 muestra E sin calcinar y F el SBA-15 calcinado (Zhao et. al., 1998). P. 29
- Figura 3.3** Representación esquemática de los seis tipos de isoterma de adsorción según la clasificación de la IUPAC. P. 31
- Figura 3.4** Clasificación de ciclos de histéresis según la IUPAC. P. 32
- Figura 3.5** Espectros Raman para CMK-3, carbón activado, negro de humo y nanotubos de carbono MWCNT. P. 33
- Figura 3.6.** Diagrama del sistema de oxidación empleado en todas las muestras de CMK-3. P. 39
- Figura 3.7** a) Electrodo usado en la medición de pH, b) CMK-3 después de la adsorción, c) sistema de filtración empleado para obtenerla solución y recuperar el sólido. P.41
- Figura 4.1** Patrón de difracción de rayos X del silicato mesoporoso SBA-15. P. 44
- Figura 4.2** Isotherma de adsorción-desorción de N₂ (a) y la distribución de diámetros de poros del SBA-15 (b). P. 45
- Figura 4.3** Micrografías obtenidas por SEM de SBA-15 a 1250x (a) y 5000x (b) en las que se observa una morfología hexagonal. P. 46
- Figura 4.4** Las imágenes (a) y (b) corresponde a las micrografías obtenidas por TEM de SBA-15. P. 46
- Figura 4.5** Patrón de difracción de rayos X del carbón mesoporoso CMK-3. P. 47
- Figura 4.6** Isotherma de adsorción-desorción (a) y distribución de diámetros de poros de CKM-3 (b). P. 48
- Figura 4.7** Micrografías obtenidas de SEM a 20000x (a) y 40000x (b), y espectro del análisis EDS para la muestra CMK-3 (c). P.49
- Figura 4.8** Micrografías de CMK-3 obtenidas por TEM. P. 49
- Figura 4.9** Espectro Raman de CMK-3. P. 50

- Figura 4.10** Espectro de Infrarrojo de CMK-3. P. 51
- Figura 4.11.** Micrografías obtenidas por SEM a 10000x (a) y 25000x (b), y espectro del análisis por EDS para la muestra CMK-3A (c). P. 54
- Figura 4.12.** Espectro de Infrarrojo de CMK-3A. P. 55
- Figura 4.13.** Micrografías de SEM obtenidas a 6500x (a) y 25000x (b), y espectro del análisis EDS para la muestra CMK-3B (c). P. 56
- Figura 4.14** Espectro de Infrarrojo de CMK-3B. P. 57
- Figura 4.15** Micrografías de SEM obtenidas a 20000x (a) y 80000x (b), y espectro del análisis EDS para la muestra CMK-3C (c). P. 58
- Figura 4.16** Espectro de Infrarrojo de CMK-3C. P.59
- Figura 4.17** Micrografías de SEM obtenidas a 8000x (a) y 15000x (b), y espectro del análisis EDS para la muestra CMK-3D (c). P. 60
- Figura 4.18** Espectro de Infrarrojo de CMK-3D. P.61
- Figura 4.19** Micrografías de SEM obtenidas a 3500x (a) y 10000x (b), y espectro del análisis EDS para la muestra CMK-3E (c). P. 62
- Figura 4.20** Espectro de Infrarrojo de CMK-3E. P.63
- Figura 4.21** Espectros Raman de las muestras CMK-3A, CMK-3B, CMK-3C, CMK-3D y CMK-3E. P.64
- Figura 4.22** En la Figura (a) y (b) se muestran las gráficas de la adsorción de Cd(II) y Pb(II) a 25°C y pH 5 con una concentración de adsorbato 0.3 mM. En la Figura (a) se reporta el efecto de la temperatura de oxidación para las muestras CMK-3A, CMK-3B, CMK-3C. En la Figura (b) se reporta el efecto del tiempo de oxidación para las muestra CMK-3C, CMK-3D y CMK-3E. P. 66
- Figura 4.23** Posible mecanismo de adsorción de Pb(II) y Cd(II) sobre la superficie oxidada de CMK-3. P. 69
- Figura 4.24** Isoterma de adsorción de Cd(II) y Pb(II) sobre la muestra CMK-3E a 25 °C y pH 5. Las líneas representan el ajuste de los datos a la ecuación de Langmuir. Las constantes de Langmuir para Cd: $a=44.13$ mg/g, $b=1.2904$ L/mg y $R^2=0.9771$, y para Pb: $a=104.48$ mg/g, $b=0.4530$ L/mg y $R^2=0.9817$. P. 70
- Figura 4.25** Distribución de diámetros de poro de las muestras CMK-3, CMK-3E, CMK-3Pb y CMK-3Cd. P. 71
- Figura 4.26** Micrografías obtenidas por SEM 20000x (a) y 35000x (b), y el espectro del análisis EDS para la muestra CMK-3-O-Pb (c). P.72
- Figura 4.27** Micrografías obtenidas por SEM 25000x (a) y 35000x (b), y el espectro del análisis EDS para la muestra CMK-3-O-Cd (c). P.73
- Figura 4.28** HRTEM de las muestras CMK-3, CMK-3E, CMK-3-O-Pb y CMK-3-O-Cd. P. 74
- Figura 4.29** Mapeo en modo STEM para las muestras adsorbidas con Pb y Cd. De izquierda a derecha; micrografía de CMK-3E-O-Pb, Carbono, Oxígeno y Plomo y CMK-3E-O-Cd con sus respectiva micrografía de Carbono, Oxígeno y Cadmio. P. 75
- Figura 4.30** Mapeo Elemental en modo STEM (HAADF) para las muestras CMK-3E-O-Pb y CMK-3E-O-Cd, y su respectivo análisis elemental en línea. P. 76
- Figura 4.31** Isoterma de adsorción-desorción de N₂ (a) y distribución de diámetros de poros (b) de CMK-3 método II. P. 77
- Figura 4.32** Espectro de Infrarrojo de CMK-3 método II. P. 78
- Figura 4.33** Isoterma de adsorción-desorción de N₂ (a) y distribución de diámetros de poros de CMK-3-ácido oxidada con HNO₃ (b). P. 79

Figura 4.34 Espectro de Infrarrojo de CMK-3-ácido. P. 80

Figura 4.35 Isotherma de adsorción-desorción de N₂ (a) y distribución de diámetros de poros de CMK-3-aire oxidada en atmósfera oxidante (b). P. 81

Figura 4.36 Espectro de Infrarrojo de CMK-3 aire. P. 82

Figura 4.37 Adsorción He sobre CMK-3 los valores de la regresión $y = -0.6456x - 0.4842$ $R^2 = 0.9992$, CMK-3-

ácido $y = -0.6918x - 0.2966$ $R^2 = 0.994$, CMK-3-aire $y = -0.68x - 0.3808$ $R^2 = 0$. P. 84

Figura4.38 Isothermas de la capacidad de adsorción de CH₄ sobre CMK-3, CMK-3-ácido, CMK-3-aire a 30°C, ajustada al modelo de Langmuir P. 85

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Propiedades físicas de los carbones mesoporoso tipo CMK-1, CMK-3 y CMK-5. P. 13

Tabla 2.2 Comparación de la capacidad de adsorción CH₄ de materiales MOFs a 298 K y 35 bar. P. 26

Tabla 4.1 Condiciones para evaluar el efecto de la concentración. P. 52

Tabla 4.2 Condiciones para evaluar el efecto de la temperatura de oxidación. P.52

Tabla 4.3 Condiciones para evaluar el efecto del tiempo de oxidación. P. 53

Tabla 4.4 Parámetros de área específica y la composición elemental determinada por EDS para las

muestras CMK-3, CMK-3A, CMK-3B, CMK-3C, CMK-3D y CMK-E. P. 65

Tabla 4.5 Propiedades físicas y químicas de los iones metálicos Pb(II) y Cd(II). P. 68

Tabla 4.6 Parámetros de área específica y composición elemental determinada por EDS para las muestras CMK-3, CMK-3E, CMK-3E-O-Pb y CMK-3E-O-Cd. P. 71

Tabla 4.7 Propiedades texturales de CMK-3, CMK-3-ácido y CMK-3-aire. P. 83

Tabla 4.8 Capacidad de adsorción de CH₄ para las muestras CMK-3, CMK-3ácido y CMK-3aire a 30°C y 5 MPa. P. 85

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1 Introducción

Los materiales mesoporosos ordenados de carbono (ordered mesoporous carbon, OMC, por sus siglas en inglés), se caracterizan por tener áreas específicas mayores a $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, estructuras de poros ordenadas, tamaño de poros uniformes, estabilidad térmica y mecánica. Debido a estas propiedades se estudian en diversas aplicaciones, entre ellas, en aplicaciones ambientales como adsorbentes en tratamiento de aguas residuales, purificación de agua, adsorción y almacenamiento de gases. Un ejemplo de estos materiales es el carbón mesoporoso tipo CMK-3, este material tiene una estructura de poro ordenada en un sistema hexagonal, tamaños de poros uniformes y un área específica alta [1].

El CMK-3, se sintetiza empleando como molde inorgánico al silicato mesoporoso tipo SBA-15 y sacarosa como fuente de carbono mediante la técnica de nanocasting [2]. Dada su naturaleza hidrofóbica, el material debe ser funcionalizado (modificado químicamente) dependiendo de la aplicación específica. Un método eficaz para disminuir el carácter hidrofóbico del CMK-3 e introducir grupos funcionales en la superficie del material es la activación química en fase líquida empleando agentes oxidantes como H_3PO_4 [3], ZnCl_2 [4, 5] o HNO_3 [6]. El ácido nítrico es un oxidante apropiado en la activación de CMK-3, su uso se ha descrito en la funcionalización de carbones activados y en la activación de nanotubos de carbono (MWCNTs) para la adsorción de Pb(II) y Cd(II) [7, 8], así como en la oxidación de espumas mesoporosas de carbono con alta área específica, entre otros materiales. La oxidación química de carbones y/o materiales de carbono genera diversos grupos funcionales tales como: carbonilos, carboxílicos, hidroxilos, fenólicos y lactónicos [9]. Estos grupos disminuyen el carácter hidrofóbico del material facilitando así la adsorción de iones metálicos en solución acuosa.

El CMK-3 también se ha estudiado en la adsorción de gases como hidrógeno (H_2), metano (CH_4) y dióxido de carbono (CO_2). El CH_4 como principal componente de gas natural se ha descrito como posible combustible, debido a que es considerado un combustible limpio de uso vehicular en comparación con combustibles como diésel y gasolina, sin embargo, el CH_4

también es un gas de efecto invernadero que contribuye al Calentamiento Global de la Tierra. Por esta razón, en este trabajo se estudia la adsorción de metano sobre el carbón mesoporoso tipo CMK-3 modificado. Para almacenar y/o adsorber CH₄ mediante fisisorción, diversos materiales se han estudiado, entre ellos, los nanotubos de carbono, carbón activado, zeolitas y carbón mesoporoso.

En este trabajo se exponen cinco capítulos; En el capítulo 2 se presenta la revisión bibliográfica de materiales porosos de carbono. En el capítulo 3 se describen las técnicas de caracterización empleadas en el estudio de los materiales sintetizados y las condiciones de medición, así como la metodología experimental para la síntesis de SBA-15 y CMK-3. En el capítulo 4 se presentan los resultados de la capacidad de adsorción Cd(II) y Pb(II) sobre CMK-3, en el estudio efecto de la temperatura y tiempo de oxidación, las isothermas de adsorción, el análisis del estudio estructural y los resultados de la capacidad de adsorción de CH₄. Finalmente en el capítulo 5 se presenta la conclusión del trabajo.

La caracterización de los materiales antes y después de la activación se realizó mediante las siguientes técnicas espectroscópicas: Difracción de Rayos X (XRD, por sus siglas en inglés), Adsorción de Nitrógeno (Método BET), Espectroscopia Raman, Microanálisis por Dispersión de Energía de Rayos X Característicos (EDS, por sus siglas en inglés), Espectroscopia de Absorción en el Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés), Espectroscopia de Absorción Atómica (AA), Microscopía de Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) y Mapeo Elemental en modo STEM *del inglés "Scanning Transmission Electron Microscopy"*.

OBJETIVOS

Objetivo general

Sintetizar, modificar y caracterizar el carbón mesoporoso tipo CMK-3 para su aplicación en la adsorción de Pb^{2+} , Cd^{2+} en fase líquida y CH_4 en fase gas.

Objetivos específicos

- Sintetizar y caracterizar el silicato mesoporoso tipo SBA-15.
- Sintetizar (mediante la técnica de nanomoldeo) y caracterizar el carbón mesoporoso CMK-3.
- Oxidar en fase líquida el carbón mesoporoso CMK-3 usando como agente oxidante HNO_3 . La oxidación se realiza a diferentes condiciones experimentales con el fin de mantener el orden de la estructura.
- Oxidar el carbón mesoporoso CMK-3 en atmósfera oxidante.
- Determinar la capacidad de adsorción del carbón mesoporoso CMK-3 en la remoción de los iones Pb^{2+} y Cd^{2+} mediante isothermas de adsorción.
- Determinar la capacidad de adsorción de metano sobre el carbón mesoporoso CMK-3 mediante isothermas de adsorción.
- Caracterizar el carbón mesoporoso CMK-3 y CMK-3 oxidado mediante las siguientes técnicas: Difracción de Rayos X, Adsorción de Nitrógeno (Método BET), FTIR, Espectroscopia Raman, SEM, TEM y EDS.
- Caracterizar el CMK-3 oxidado después de la adsorción de $Pb(II)$ y $Cd(II)$ por TEM, EDS y Mapeo Elemental.

JUSTIFICACIÓN

La contaminación ambiental (agua, aire y suelo) es un fenómeno que afecta directa e indirectamente la salud de las poblaciones, no sólo de seres humano, sino también de los ecosistemas. La exposición a niveles elevados de contaminantes como hidrocarburos aromáticos, dióxido de carbono (CO₂), óxidos nitrosos (NO_x) y óxidos sulfurosos (SO_x) y metales pesados, entre otros, pueden alterar funciones metabólicas y causar enfermedades o incluso la muerte en humanos y los ecosistemas [10].

La contaminación de cuerpos de agua por metales pesados se atribuye principalmente a la descarga de aguas residuales sin tratamiento adecuado a ríos o arroyos procedentes de la industrial y de la actividad minera. La industria en muchos de sus procesos involucra metales pesados, tales como Pb, Cd, Hg, Ni, Zn, As y Cr [11, 12]. El *plomo*, por ejemplo, se utiliza en la fabricación de tanques de almacenamiento, pipas, tuberías, soldaduras etc. [11]. La exposición crónica a iones de Pb(II), puede causar efectos nocivos para la salud humana, incluso a niveles bajos, debido a que no se excreta fácilmente, se acumulan en los huesos, el sistema linfático y en el sistema digestivo [13]. El límite máximo permisible de iones Pb en agua para uso y consumo humano está regulado por la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 es de 0.025mg/l [14].

El *cadmio* es uno de los metales pesados más tóxicos que existen en la naturaleza, cuando es ingerido se acumula en el organismo humano, principalmente en los riñones, destruye el tejido testicular y los glóbulos rojos, también puede causar hipertensión arterial e incluso cáncer [15, 16]. Este metal tiende a depositarse y adherirse a la materia orgánica del suelo; sin embargo, parte de él se disuelve en agua, por lo que puede llegar a los cuerpos de agua y contaminarla [17, 11]. El límite máximo permisible de Cd en agua para uso y consumo humano lo establece en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994 y es de 0.005mg/l [14].

Por otra parte, la mala calidad del aire, también afecta de manera negativa la salud de la población y contribuye a la degradación de los ecosistemas [18]. Esto se debe principalmente a la emisión de gases contaminantes a la atmósfera provenientes del parque vehicular de megaciudades, zonas urbanas y a la actividad industrial. Esta problemática ha obligado a que

los gobiernos implementen políticas ambientales más restrictivas que contribuyan a mejorar la calidad del aire, tal es el caso del Programa PROAIRE implementado en la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM). De acuerdo al informe 2011, de la calidad del aire en la Ciudad de México, la principal fuente de contaminantes en la ZMVM es el transporte, y dentro de éste, las mayores emisiones son generadas por los vehículos de uso particular [19]. En la ZMVM circulan más de 5 millones de vehículos de los cuales el 80% son de uso particular y el resto está constituido por unidades de transporte público y vehículos de carga [20].

La problemática con los automóviles de uso particular es que utilizan gasolina como combustible y durante el proceso de combustión se producen emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) directos como dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4) y óxido nitroso (N_2O), así como otros contaminantes como monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles diferentes de metano (COVDM), dióxido de azufre (SO_2), partículas suspendidas (PM) y óxidos nitrosos (NO_x) [21]. De acuerdo al inventario de emisiones 2010 de la Secretaría del Medio Ambiente del Distrito Federal (SEDEMA), en la ZMVM se consumieron en promedio 45 millones de litros de gasolina por día y se generaron 43.6 millones de toneladas de CO_2 .

A pesar de la implementación del Programa PROAIRE y del Programa de Acción Climática de la Ciudad de México, en la época de estiaje los contaminantes emitidos a la atmósfera rebasan los 100 puntos IMECA (Índice Metropolitano de la Calidad del Aire), donde la calidad del aire pasa de regular a mala [19]. En la Figura 1.1 se muestra la gráfica donde se indica los días para cada categoría del índice. Con el fin de mitigar las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera, en la ciudad de México se han propuesto diversas iniciativas, entre ellas, mejorar la calidad de gasolinas (disminuir el contenido de azufre) [19]. Sin embargo el parque vehicular va en aumento y la posibilidad de disminuir los GEI no se ha logrado.

En el ámbito internacional, debido a las afectaciones del Calentamiento Global, importantes Centros de Investigación se han dedicado a desarrollar nuevas tecnologías y materiales para producir y almacenar diversos tipos de energía limpia que permitan atender la demanda de energía en el transporte y reducir la dependencia de combustibles como gasolina y diesel. En

la búsqueda de nuevos combustibles se ha propuesto el uso de hidrógeno (H₂), metano (CH₄) y biocombustibles (bioetanol y biodiesel) como combustibles alternos, pero hoy día ninguno de estos posibles combustibles son viables económica y/o tecnológicamente.

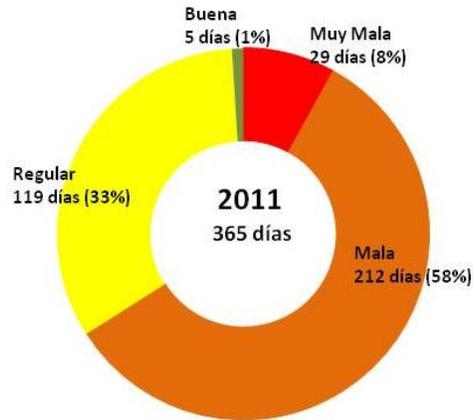


Figura 1.1 Calidad del aire para cada una de las categorías, de acuerdo al nivel máximo IMECA de contaminación registrada para cada día del año.

Fuente: Calidad del aire en la Ciudad de México, Informe 2011. [19]

El CH₄ como principal componente de gas natural se ha descrito como posible combustible, debido a que es considerado un combustible limpio para uso vehicular en comparación con combustibles como diésel y gasolina. Sin embargo, cuando es emitido a la atmósfera en forma natural o mediante actividades antropogénicas se convierte en un gas de efecto invernadero relativamente potente que contribuye al Calentamiento Global de la Tierra, tiene un PCG (Potencial Global de Calentamiento) de 21. El PCG está expresado en equivalentes de dióxido de carbono con un PCG de 1. Esto significa que el CH₄ contribuye 21 veces más al Calentamiento Global de la Tierra que el CO₂ [22].

Por ello, es necesario encontrar soluciones sustentables a largo plazo que contribuyan a disminuir, transformar y evitar la generación de contaminantes tanto en aire, agua y suelo. Una alternativa que se propone en este trabajo es el desarrollo de materiales funcionales que tengan altas áreas específicas, estructuras ordenadas, estabilidad térmica y mecánica para la adsorción de metales pesados y metano, como es el caso del carbón mesoporoso tipo CMK-3.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS

En este capítulo se describe el estado del arte de los materiales mesoporosos. En la sección 2.1 se describen los materiales porosos, en la sección 2.2 los materiales mesoporosos de sílice. En la sección 2.3 los materiales mesoporosos de carbono sintetizados mediante la técnica de nanomoldeo, (*nanocasting*). En la sección 2.4 la funcionalización y en 2.5 las aplicaciones del carbón mesoporoso en procesos de adsorción (adsorción de iones, moléculas y almacenamiento de gases). En la sección 2.6 los materiales adsorbentes en el tratamiento de efluentes contaminados. En el punto 2.7 los fundamentos de adsorción y finalmente, en la sección 2.8 y 2.9 se describe el estado del arte de los materiales de carbono aplicados en la adsorción de metales pesados y gases.

2 MATERIALES POROSOS

2.1 Materiales porosos

Los materiales porosos son aquellos que en su estructura química presentan espacios “poros”, huecos dentro de una matriz sólida, debido a esta característica y a sus propiedades físico-químicas y texturales se estudian en diversas áreas de la ciencia, principalmente en adsorción y catálisis. De acuerdo a la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) los materiales porosos pueden dividirse en tres clases: microporosos ($d < 2$ nm), mesoporosos (2 nm $< d < 50$ nm) y macroporosos ($d > 50$ nm). Los materiales más conocidos y con mayor aplicación en la industria son las zeolitas [23]. Estos materiales son aluminosilicatos con una estructura cristalina y se caracterizan por tener un área específica alta, distribución de poros homogénea, buena estabilidad térmica que les permite tener excelentes propiedades adsorbentes y catalíticas.

2.2 Materiales mesoporosos de sílice

En 1992 investigadores de la *Mobil Oil Corporation* [24, 25, 26], así como investigadores del Japón [27, 28] describieron la síntesis de una nueva familia de materiales mesoporosos

ordenados de sílice denominada M41S. Estos materiales se caracterizan por tener orden a largo alcance y arreglos simétricos con diámetros de poro homogéneos, entre ellos encontramos al MCM-41, MCM-48 y el MCM-50. El MCM-41 presenta un arreglo ordenado de poros con simetría hexagonal, un área específica mayor de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, estabilidad térmica y diámetros de poro, que puede variar dependiendo de las condiciones de síntesis, desde 2 a 10 nm [29]. El MCM-48 posee una estructura cúbica, mientras que el MCM-50 una estructura laminar y presenta menor estabilidad térmica y mecánica que las dos primeras, en la Figura 2.1 se muestran los arreglos estructurales de esta familia de silicatos.

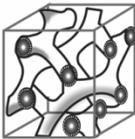
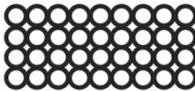
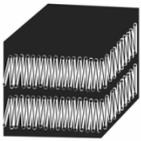
<p>MCM-41 Hexagonal</p>		
<p>MCM-48 cúbica</p>		
<p>MCM-50 Laminar</p>		

Figura 2.1 Estructuras de la familia de los silicatos mesoporosos MCM.

La síntesis de los silicatos mesoporosos, se basa en el uso de tensoactivos orgánicos como agentes directores de estructura, dependiendo de la concentración y su naturaleza, los surfactante pueden formar varias mesofases en solución [30]. Una de estas fases consiste en micelas de surfactante cilíndricas o en forma de tubo. Los surfactantes generalmente se clasifican de acuerdo a la carga que poseen y a sus propiedades fisicoquímicas, en: aniónicos, catiónicos o no iónicos.

1) Los surfactante catiónicos son aquellos que en solución forman cationes (el grupo hidrófobo de la molécula adquiera una carga positiva), un ejemplo de estos surfactantes es el Bromuro de Cetil Trimetil Amonio [31].

2) Los surfactante aniónicos son compuestos que tienen una carga negativa al final del grupo hidrofílico, están constituidos por una cadena alquílica lineal o ramificada que va de 10 a 14

átomos de carbono y en el extremo polar de la molécula se encuentra un anión. Un ejemplo de estos surfactantes son los derivados del ión sulfato o de sulfonatos como el dodecil sulfato de sodio, los fosfatos y ácidos carboxílicos.

3) Los surfactantes no iónicos como los copolímeros de tribloque (hidrofílico-hidrofóbico-hidrofílico) son tensoactivos de alto peso molecular biocompatible y de bajo costo [32, 33]; el surfactante comercial Pluronic 123 (BASF Corp.) y Poloxámeros (ICI Corp.) son un ejemplo de estos surfactantes. El uso del P123 dio lugar a la creación de la familia de materiales mesoporosos tipo SBA [34], esta familia agrupa a los materiales: SBA-1, SBA-15, SBA-16 y SBA-6. El SBA-1, por ejemplo, tiene una estructura cúbica [35] con partículas que presentan caras bien definidas [36], mientras que el SBA-15 presenta una estructura hexagonal con simetría $P6mm$ [37]. El SBA-16 presenta una estructura cúbica con simetría $Pm3n$ y el SBA-6 una estructura cúbica [38]. El SBA-15 descrito por Zhao et al., 1999 es uno de los materiales mesoporosos más versátiles y estables, sintetizado a partir del copolímero en tribloque Pluronic P123 como agente director de estructura y tetraortosilicato (TEOS) como fuente de sílice. En la Figura 2.2 se muestra el esquema de síntesis de este material.

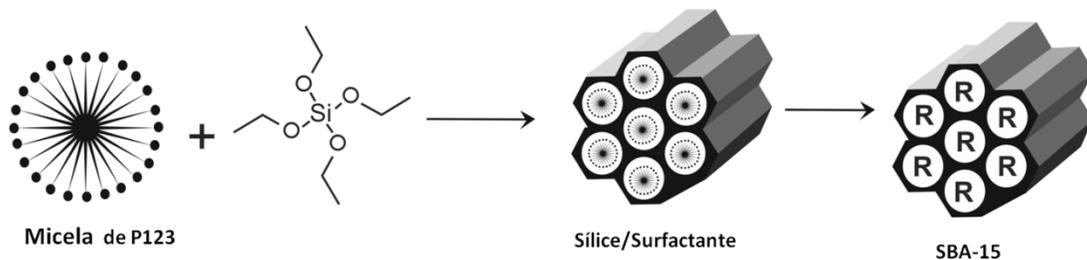


Figura 2.2 Esquema de la síntesis del SBA-15.

El SBA-15 tiene una estructura porosa con distancias interplanares d de 7.5 a 32 nm entre los planos (100), tamaños de poros entre 4.6 y 30 nm y volumen de poro de hasta 0.85 cm³/g. Al comparar el SBA-15 y el MCM-41, ambos tienen un arreglo con simetría hexagonal, sin embargo, el SBA-15 posee mayor diámetro promedio de poro y espesor de pared en comparación con los sólidos MCM-41, lo que le confieren mayor estabilidad térmica. Estas características hacen al SBA-15 un material potencialmente útil en procesos de adsorción y catálisis [37, 38, 39].

Los silicatos mesoporosos se han empleado como moldes inorgánicos para sintetizar materiales porosos de carbono, la ventaja de utilizar estos silicatos es que permite tener control sobre la morfología del material obteniéndose carbones con característica semejantes al molde inorgánico, con áreas superficiales mayores a 1000 m²/g y tamaño de poros homogéneos. Una técnica para sintetizar materiales mesoporosos de carbono es la técnica de nanomoldeo (*nanocasting*), que se describe en la Sección 2.3, con esta técnica las propiedades estructurales y texturales pueden ser controladas durante el proceso de síntesis, a diferencia de los materiales de carbono porosos clásicos (carbones activados), que son sintetizados mediante la carbonización directa de biomasa y su posterior activación, lo que no permite controlar las propiedades estructurales y texturales de carbón activado [26].

2.3 Materiales mesoporosos de carbono por nanomoldeo

Kyotani et al., 1997, desarrollaron la técnica de nanomoldeo, usaron zeolita Y como molde inorgánico para obtener carbón microporoso [41]. Goltner et al., 1998 propusieron por primera vez el concepto de “*nanocasting*” en materiales mesoporosos [26]. La obtención de carbón poroso se puede realizar mediante tres métodos de síntesis: 1) *Depósito químico en fase de vapor CVD (Chemical Vapor Deposition)*: Esta técnica consiste en descomponer térmicamente un hidrocarburo (benceno, acetileno) a alta temperatura dentro de la matriz de sílice 2) *Impregnación*: Esta técnica consiste en rellenar la porosidad del material inorgánico con una fuente de carbono que puede ser un polímero, por ejemplo: resina fenólica o un pre-polímero como el alcohol furfurílico, pirrol, sacarosa, etc. La fuente de carbono es polimerizada dentro de los poros con ayuda de algún catalizador. 3) *Polimerización por deposición de vapor, VDP (Vapor Deposition Polimerization)*: La técnica consiste en introducir un pre-polímero en fase vapor dentro de la porosidad de la sílice para que posteriormente se polimerice *in situ* [40, 26]. La técnica de nanomoldeo permite preparar nuevas estructuras sólidas porosas. Los tres métodos son empleados para obtener carbón microporoso, mesoporoso, macroporoso y el tamaño de poro depende del molde inorgánico empleado.

2.3.1 Carbón microporoso

Kyotani et al., desarrollaron dos métodos para obtener carbón microporoso: El primero consiste en polimerizar y pirolizar (VDP) acrilonitrilo y alcohol polifurfurico como fuente de carbono, dentro del sistema de poros de la zeolita Y, y el segundo en depositar carbono pirolítico (propileno) a alta temperatura (CVD) dentro de los poros de la zeolita, con este método se obtiene carbón microporoso con área específica mayor a 2000 m²/g [41, 42]. En la Figura 2.3 se muestra un esquema de tres posibles estructuras de carbón microporoso que se pueden sintetizar usando zeolita L, Y o β como molde inorgánico.

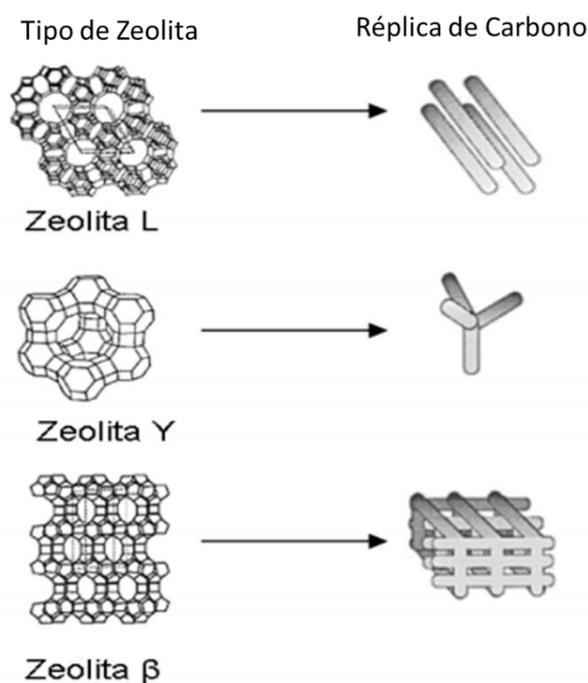


Figura 2.3 Estructura del carbón microporoso obtenido por nanomoldeo con diferentes zeolitas, imagen tomada ref. [42].

2.3.2 Carbón mesoporoso

Posterior al desarrollo de carbón microporoso, Ryoo et. al., 1999 desarrollaron una metodología para obtener carbón mesoporoso usando como molde inorgánico el silicato mesoporoso MCM-48. En este método la sacarosa es reducida a carbono elemental dentro de los poros del silicato a través de un proceso de deshidratación empleando ácido sulfúrico como agente deshidratante [43, 44]. En la Figura 2.4 se muestra la estructura del carbón mesoporoso CMK-1 [40].

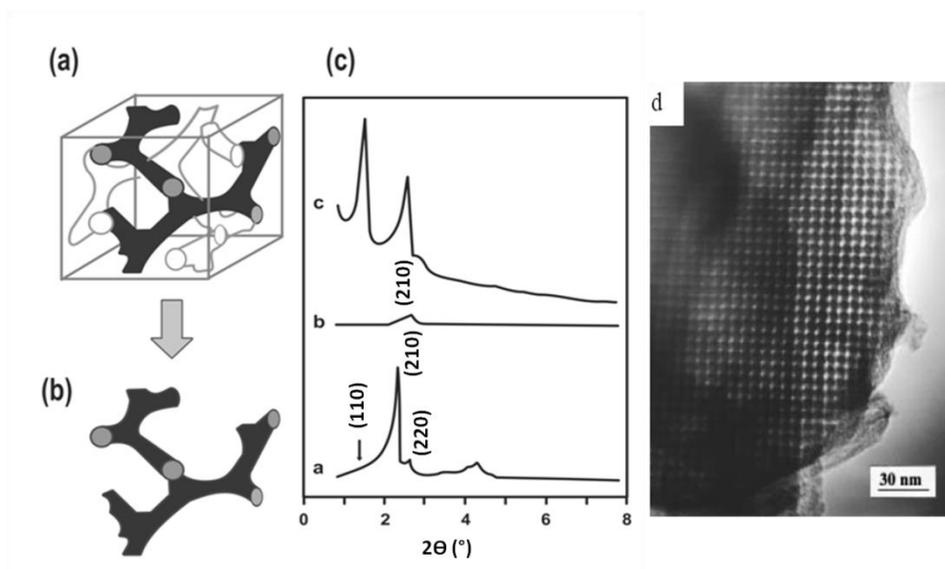


Figura 2.4 Representación esquemática de la síntesis de carbón mesoporoso CMK-1 [40], (a) silicato mesoporoso tipo MCM-48, (b) MCM-48 después de la carbonización y obtención de CMK-1. c) Patrones de difracción de rayos X de MCM-48 y CMK-1. d) TEM de carbón mesoporoso CMK-1.

La técnica usada para la síntesis del material CMK-1 fue extendida a otros silicatos para obtener las estructuras de carbón mesoporoso tipo CMK-2 [44, 45] y CMK-3 [46], las cuales son obtenidas a partir de los silicatos mesoporosos SBA-1 [47] y SBA-15 [38, 48] respectivamente. En el caso del carbón mesoporoso tipo CMK-3 se conserva la estructura original del SBA-15, es decir tiene una estructura de poros con simetría hexagonal (ver Figura 2.5) con el grupo espacial $P6mm$ y un área específica de $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ y volúmenes de poro de $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$.

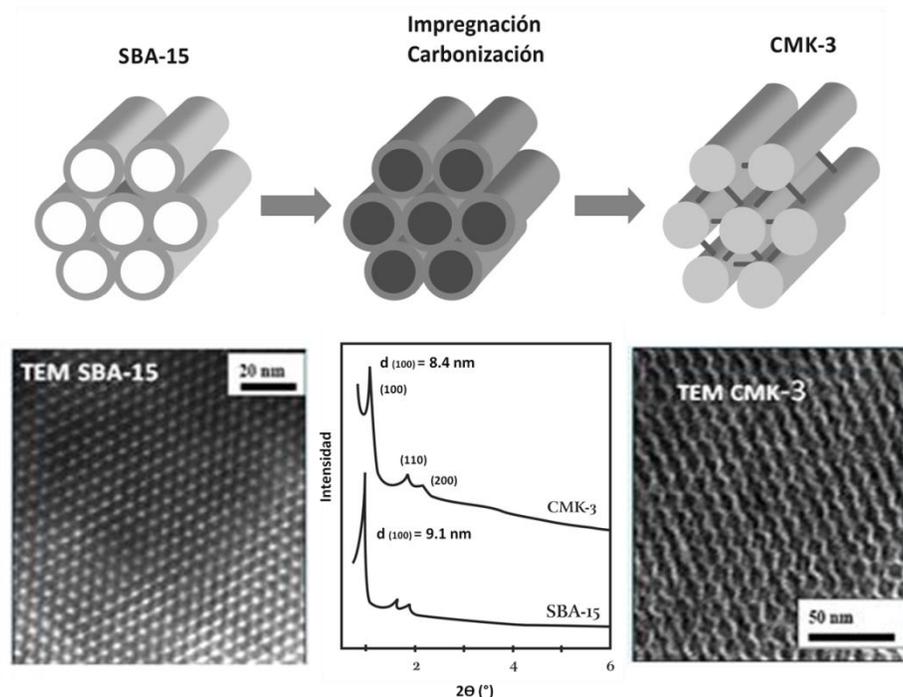


Figura 2.5 Ejemplo de la técnica de nanomoldeo aplicada a la síntesis de carbón mesoporoso tipo CMK-3 a partir del silicato mesoporoso SBA-15 micrografías de TEM y patrones de difracción de rayos X.

Con el uso de alcohol furfurílico como fuente de carbono y SBA-15 como molde molecular, se obtuvo el carbón mesoporoso ordenado tipo CMK-5 con un arreglo en 2-D de tubos, en donde los diámetros internos y externos de los tubos pueden ser modificados si se usa SBA-15 con diferentes diámetros de poro [49]. En la Tabla 2.1 se presentan las propiedades estructurales de los carbones mesoporosos tipo CMK-1, CMK-3 y CMK-5.

Tabla 2.1 Propiedades físicas de los carbones mesoporoso tipo CMK-1, CMK-3 y CMK-5.

Material	Silicato Precursor	Dimensionalidad, sistema cristalino y grupo espacial	Tamaño de poro (nm)	Área m ² /g	Volumen de poro (cm ³ /g)	Referencia
CMK-1	MCM-48	Cúbica Ia3d	3.0	1380	1.4	[44]
CMK-3	SBA-15	2D Hexagonal P6mm	7.0	1520	1.3	[46]
CMK-5	SBA-15	2D Hexagonal P6mm	3.3-4.2	1850-2160	1.48-1.80	[49]

2.4 Modificación (funcionalización) de materiales porosos de carbono

Los materiales mesoporosos de carbono generalmente son funcionalizados (modificados químicamente) para modificar las propiedades físicas y químicas de la superficie. La funcionalización consiste en introducir grupos funcionales mediante oxidación con ácidos o bases, también metales, complejos metálicos y biomoléculas (inmovilización/adsorción enzimas, proteínas, fármacos, etc.). En la funcionalización se pueden formar materiales híbridos (C-inorgánico), que pueden soportarse en la plantilla de sílice o carbón confiriendo propiedades que permiten la utilización del material en una aplicación específica [40] como: Adsorción de metales pesados [50], electrocatálisis [51], electrodos para baterías de iones de litio [52], almacenamiento de gases, etc. [53, 54], por mencionar algunos.

La funcionalización se puede realizar mediante pre-tratamiento o pos-tratamiento dependiendo de la etapa de adición del precursor. En los procesos de pre-tratamiento los precursores son introducidos durante el proceso de síntesis. Por ejemplo, la inserción de nanopartículas metálicas en carbón poroso para catálisis [55]. En los procesos de pos-tratamiento las estrategias de funcionalización en carbón poroso incluyen tratamientos térmicos y químicos.

2.5 Aplicaciones en procesos de adsorción

2.5.1 Adsorción y almacenamiento de gases

Recientemente, se han estudiado materiales porosos de sílice y/o carbono para la adsorción de gases como CH_4 , H_2 , CO_2 y NO_x . En el caso del H_2 y CH_4 se han estudiado como posibles combustibles alternos para vehículos. El H_2 es considerado como una fuente de energía limpia, sostenible y renovable, con cero emisiones contaminantes al ambiente [56]. Sin embargo, el uso de H_2 como un combustible alternativo tiene el inconveniente de la seguridad en su transporte y almacenamiento. Debido a esta problemática el CH_4 como principal componente del gas natural es considerado un combustible limpio, apropiado para su uso en vehículos. En comparación con la gasolina o diésel, un vehículo impulsado con gas natural produce menos emisiones de gases tóxicos al ambiente. El uso de metano como combustible en vehículos particulares, también, tiene cierta desventaja en el almacenamiento debido a que la temperatura crítica del CH_4 es baja ($T_C = 191 \text{ K}$). Este gas no se puede licuar a temperatura

ambiente. La licuefacción del gas (gas natural licuado, GNL) se puede realizar utilizando temperaturas criogénicas, pero el coste de la licuefacción y los sistemas para mantener estas temperaturas bajas, hacen muy costosa su producción e inviable su uso a una escala pequeña [57, 58].

2.5.1.1 Procesamiento y almacenamiento de gas natural

Se conocen tres técnicas para el almacenamiento y transporte de gas natural: 1) Gas natural licuado (GNL), 2) Gas natural comprimido (GNC) y 3) Gas natural adsorbido (GNA) [59]. El GNL es procesado para su transporte, dependiendo de su composición, el gas se convierte en forma líquida a una presión atmosférica aproximadamente $-162\text{ }^{\circ}\text{C}$. A éste proceso se le denomina licuefacción y permite reducir el volumen del gas [60, 61]. El GNC es almacenado a altas presiones 200-250 atmósferas (20 MPa) en estado gaseoso en un recipiente, sin embargo, tiene la desventaja de incrementar el costo y los riesgos de su manejo [61, 62]. El gas natural adsorbido (GNA) para uso vehicular, aún no está disponible comercialmente, pero se considera una alternativa que puede ayudar a resolver los problemas mencionados anteriormente. El almacenamiento de combustibles gaseosos a bordo de los vehículos es una tecnología clave en la utilización de gas para los sistemas de transporte. En este sentido, el uso de materiales adsorbentes para almacenar gas natural a condiciones normales, que corresponden a una presión de 1 atm y una temperatura de 298.15 K (25°C), es una posibilidad para que los vehículos de gas natural sean competitivos [57].

Para que un material sea un buen candidato a utilizarse en un sistema vehicular GNA (Gas Natural Adsorbido), su capacidad de adsorción debe ser evaluada. Existe un parámetro llamado “entrega”, este término se define como el gas entregado por unidad de gas almacenado y se expresa en (% v/v). Específicamente “entrega” es la cantidad de gas liberado del adsorbente cuando la presión se reduce a presión atmosférica. El material además debe cumplir con el objetivo que estableció el Departamento de Energía (DOE) de los EE.UU de entregar 180 % v/v a presión de 3.5 MPa y 25°C [63, 64, 65].

2.5.2 Adsorción de iones y moléculas

El área específica alta (mayor a $1000\text{ m}^2/\text{g}$), volumen y diámetros de poro homogéneo en carbones mesoporosos permite la adsorción de iones o moléculas en fase líquida, sin embargo, la superficie es hidrofóbica, lo que limita su aplicación. Por lo tanto, la superficie

de estos materiales debe ser modificada mediante oxidación química o por la incorporación de heteroátomos en la estructura [26].

La oxidación química es un método eficaz para introducir grupos oxigenados en la superficie del material y se puede realizarse mediante métodos físicos o químicos. En la activación física la oxidación se realiza en fase gas dentro de un horno a alta temperatura empleando gases oxidantes como dióxido de carbono, vapor de agua, aire u oxígeno diluido. En la activación química se emplean ácidos y bases fuertes para realizar la oxidación, en esta activación, el precursor de carbono se impregna con el agente oxidante y luego se calienta a altas temperatura en un rango de 800 a 1000 °C [66]. La oxidación química pos-tratamiento se realiza en fase líquida usando ácido nítrico (HNO_3), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), hipoclorito de sodio (NaClO), permanganato (MnO_4^-), dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) y nitratos de metales de transición como agentes oxidantes [67, 68]. Dependiendo del oxidante empleado y de las condiciones experimentales a las que se lleve a cabo la oxidación se forman diferentes tipos de grupos funcionales. Por ejemplo, se pueden formar grupos carboxilos, carbonilo, fenólicos, hidroxilo, lactona, quinona, cromeno y pirona (ver Figura 2.6). Los grupos clasificados como grupos carboxílicos, lactónicos y fenólicos se consideran como ácidos y hacen la superficie hidrofílica y polar, además pueden cambiar la humectabilidad y mejorar la condensación capilar [23]. Otro efecto de la oxidación en el caso de materiales con estructuras ordenadas es que puede destruir el arreglo estructural, por lo que, las variables experimentales como temperatura, tiempo y concentración durante la oxidación deben de ser controladas para contrarrestar este efecto. La composición química del precursor influye fuertemente en la química de la superficie del material. Por ejemplo, la selectividad de un carbón activado en adsorción depende de la química de la superficie, el área específica, el diámetro y tamaño de poro [69].

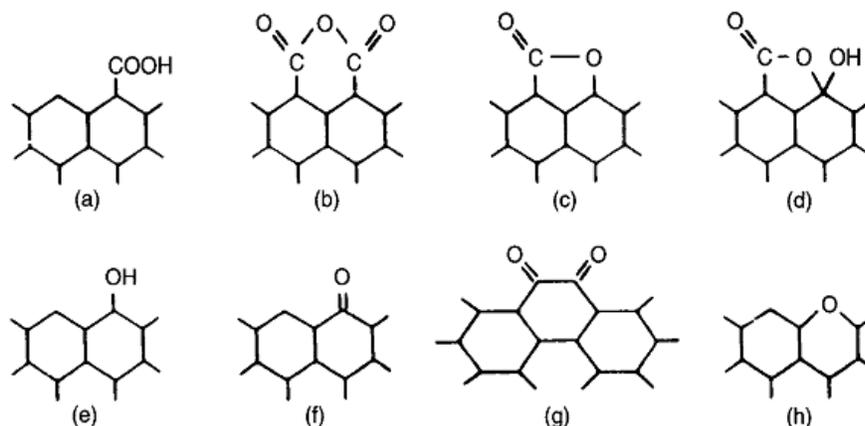


Figura 2.6 Posibles grupos funcionales que se forman en la superficie de carbones activados: (a) los grupos carboxilo, (b) anhídridos carboxílicos, (c) lactonas, (d) lactoles, (e) grupos hidroxilo fenólicos, (f) grupos carbonilo, (g) o-quinona estructuras similares, y (h) los átomos de tipo éter (pirano-xanteno o similar) de oxígeno, ref. [25a].

2.6 Materiales adsorbentes en el tratamiento de efluentes contaminados

Los materiales adsorbentes tienen la capacidad o propiedad de retener sustancias, mediante un proceso de adsorción química o física, para ello se emplean materiales naturales o sintéticos que tengan un área específica alta (400 a 1500 m²/g), volumen de poro mayor a 0.1cm³/g, con sitios activos disponibles para la adsorción [70]. Los materiales adsorbentes son de gran importancia en el tratamiento de agua, ya que son capaces de retener varios tipos de contaminantes, entre los que se encuentran agentes patógenos, plaguicidas, sustancias químicas orgánicas e inorgánicas, sustancias radioactivas y metales pesados.

Para remover metales pesados de agua residuales, las plantas de tratamiento utilizan varios procesos para proveer agua potable. Estos procesos pueden agruparse en cuatro categorías: precipitación, intercambio iónico, separación y adsorción. El método de remoción que se elige en cada caso en particular depende de las propiedades fisicoquímicas y de la concentración de los metales pesados en solución acuosa [71].

2.7 Fundamentos de adsorción

2.7.1 Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en la superficie o interface. El compuesto que se adsorbe se llama adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se conoce como adsorbente. En general, se identifican dos

tipos básicos de adsorción: la adsorción física o fisi-adsorción y la adsorción química o quimi-adsorción. La diferencia entre ellas radica en el tipo de interacciones entre el adsorbente y el adsorbato. En la adsorción física las moléculas están unidas a la superficie por fuerzas de tipo Van der Waals, mientras que en la adsorción química las moléculas adsorbidas reaccionan químicamente con la superficie para formar un enlace [72, 73]. La formación de enlaces durante la adsorción química hace que el proceso sea selectivo, es decir, que dependa de la naturaleza de las sustancias involucradas. El Helio, por ejemplo, no se adsorbe químicamente sobre la superficie ya que no forma enlaces ni compuestos.

2.7.2 Isoterma de adsorción

La isoterma de adsorción es la relación matemática entre la masa del soluto adsorbido y concentración del soluto en solución una vez que se ha alcanzado el equilibrio [72]. Para describir la capacidad de adsorción en el equilibrio de los adsorbentes se han desarrollado varios modelos matemáticos. Entre los más comunes se encuentran los modelos de Langmuir y Freundlich.

2.7.3 Isoterma de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir se utiliza para describir el equilibrio entre la superficie del adsorbente y la solución como un equilibrio químico reversible entre especies. La superficie del adsorbente está conformada por sitios activos donde las moléculas de adsorbato pueden ser químicamente enlazadas. El modelo de Langmuir propone que cada sitio debe ser capaz de enlazar al menos una molécula de adsorbato formando una monocapa [73, 74]. Para la deducción de esta isoterma se parte de los siguientes postulados:

- a) La superficie del adsorbente es homogénea energéticamente;
- b) No hay interacción entre las moléculas adsorbidas;
- c) La adsorción termina cuando se alcanza la formación de la monocapa;
- d) Las moléculas adsorbidas no se desplazan por la superficie del adsorbente;
- e) En condiciones dadas de presión y temperatura, se establece el equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas de las fases;

La ecuación para la isoterma de Langmuir se expresa en términos de acumulación de masa del adsorbato sobre el adsorbente:

$$q_e = \frac{aC_e}{1/b + C_e} \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde,

q_e es la cantidad máxima de adsorbato removida por el adsorbente, mg de adsorbato/g de adsorbente,

C_e es la concentración de adsorbato en la solución en el equilibrio, mg/L,

a la máxima concentración en la fase adsorbente de adsorbato, mg adsorbato/ g de adsorbente,

b la constante de Langmuir, L/mg.

2.7.4 Isoterma de Freundlich

La isoterma Freundlich fue una de la primeras ecuaciones propuesta para relacionar la cantidad adsorbida con la concentración del material en la solución [74]. La ecuación se deriva de forma empírica y ha demostrado ser útil para predecir el comportamiento de materiales como el carbón activado en la mayoría de las aplicaciones en fase líquida.

Este modelo se representa como:

$$q_A = K_A C_A^{1/n} \quad \text{Ec. 2.2}$$

donde,

q_A es la cantidad de adsorbato removida por el adsorbente, mg adsorbato/ g de adsorbente,

C_A la concentración adsorbato en el equilibrio, mg/L,

K_A el parámetro de Freundlich de la capacidad de adsorción, (mg/g)(L/mg)^{1/n} y

$1/n$ el parámetro de Freundlich de la intensidad de adsorción (sin unidades).

Este modelo de isoterma es generalmente utilizado en la adsorción en sistemas líquido-sólido y se basa en que la distribución de la energía de adsorción en los sitios es exponencial, es

decir existe una interacción entre las moléculas adsorbidas adyacente ocasionado que se forme una multicapa.

2.8 ESTADO DEL ARTE

2.8.1 Adsorción de metales en materiales de carbono

La adsorción de metales pesados se ha descrito en diferentes materiales, entre ellos, se encuentran el carbón activado [75], los óxidos de hierro [76], fibras de carbón activado [77], resinas de intercambio iónico, bioadsorbentes [78, 79], zeolitas [80], nanotubos de carbono [81] y recientemente materiales porosos de carbono [82]. El carbón activado es el material más utilizado en procesos de adsorción para la remoción de compuestos orgánicos y de metales pesados.

2.8.1.1 Adsorción en carbón activado o bioadsorbentes

Kadirvelu et al., 2003 describieron la adsorción de Cd^{2+} sobre carbón activado. El material fue obtenido a partir de cáscara de coco, un residuo agrícola de bajo costo. Los parámetros como concentración del ión, pH y tiempo de agitación fueron estudiados. Los autores encontraron que la capacidad de adsorción depende de la concentración y del pH. La máxima capacidad de adsorción de Cd^{2+} para este material fue de 93.4 mg/g a pH 5 y se determinó mediante isotermas de adsorción [83].

Kumar et al, 2006 describieron la adsorción de Cd^{2+} sobre cáscara de arroz. Los residuos de cáscara de arroz fueron molidos y pasados a través de diferentes tamaños de tamiz. La fracción entre 425 y 600 micrómetros fue la elegida para este estudio. Posteriormente, los autores describen la modificación química de cuatro muestras con diferentes oxidantes. La primera muestra fue tratada con una solución de NaOH 0.5 M a temperatura ambiente durante 4 horas. El exceso de NaOH se eliminó con agua destilada y la muestra se secó a 40 °C. De la misma forma una muestra fue tratada con ácido y otra con NaHCO_3 . La capacidad de adsorción de Cd^{2+} se determinó mediante isotermas de adsorción y la muestra que mayor capacidad de adsorción presentó fue la tratada con NaOH, con una capacidad de adsorción de 20.24 mg/g, mientras que la muestra tratada con NaHCO_3 presentó una capacidad de adsorción de 16.18 mg/g [84].

Kim et al., 2013 estudiaron la adsorción de Cd^{2+} y Pb^{2+} en solución acuosa sobre carbón activado granular, fibras de carbón activado, fibras de carbón activado modificadas y una

mezcla de las dos anteriores. La fibra de carbón modificada se trató con NaOH 1 N a 80 °C durante 3 horas para aumentar el número de grupos funcionales formados y la porosidad. La capacidad de adsorción se determinó para las cuatro muestras mediante isothermas de adsorción. La muestra tratada con NaOH presentó mayor capacidad de adsorción de Cd^{2+} y Pb^{2+} . Los autores consideran que el incremento de la adsorción de esta muestra se debe al número de grupos funcionales generados durante el tratamiento con NaOH y la microporosidad homogénea expuesta al adsorbato [85].

2.8.1.2 Adsorción en nanotubos de carbono

Li et al., 2002 estudiaron la remoción de Pb^{2+} en solución sobre CNTs. Estos CNTs fueron obtenidos mediante pirólisis y posteriormente dispersados en una solución de ácido nítrico a 140 °C por una hora con el fin de remover las partículas del catalizador. Los autores observaron que el tratamiento ácido tuvo un impacto en la capacidad de remoción de plomo a temperatura ambiente y pH 5. También, observaron un incremento en la capacidad de remoción de 1.66 a 16 mg/g al aumentar el pH de 3 a 7 respectivamente [86].

Li et al., 2003 describieron la remoción competitiva entre Pb^{2+} , Cu^{2+} y Cd^{2+} en MWCNTs. Los MWCNTs se prepararon utilizando nanopartículas de Ni como catalizador. Una vez sintetizado los MWCNTs fueron tratados con ácido nítrico concentrado a 140°C durante una hora para oxidar la superficie del material. Los estudios de competencia mostraron que el orden de afinidad de los tres metales adsorbidos por MWCNTs es de $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ y la capacidad de adsorción de este material para cada metal fue de 27.5 mg/g, 17.6 mg/g y 7.1 mg/g respectivamente a pH 5 y temperatura ambiente. Estos autores también describieron la remoción de Cd^{2+} en nanotubos de carbono oxidados. La oxidación de los CNTs se realizó con una solución de H_2O_2 , KMnO_4 y HNO_3 . La mezcla de reacción de H_2O_2 , KMnO_4 fue calentada a 80°C por tres horas, mientras que la solución de HNO_3 fue calentada a 140 °C por una hora. La adsorción de Cd^{2+} a pH 5.5 fue de 1.1 mg/g sin oxidar y los oxidados con H_2O_2 , KMnO_4 y HNO_3 de 2.6, 5.1, 11 mg/g respectivamente [87].

Kandaha et al., 2007 describieron la remoción de Ni^{2+} en MWCNTs. Los MWCNTs fueron sintetizados por depósito químico de vapor y posteriormente oxidados con HNO_3 concentrado a 150 °C. La capacidad de adsorción descrita de los MWCNTs se incrementó

significativamente al oxidarlos: 18 mg/g para el material sin oxidar y 49 mg/g para el material modificado [88].

Pérez-Aguilar et al., 2011 estudiaron la cinética de adsorción de Cd^{2+} para tres diferentes tipos de nanotubos de carbono, N-MWCNTs, MWCNTs y SWCNTs. Los tres tipos de nanotubos fueron oxidados con una solución de ácido HNO_3 al 70% a 80°C por 5 h y las isothermas de adsorción se determinaron a pH 6. Los autores encontraron que el grado de la modificación de la superficie de los SWCNTs tiene la concentración más alta del total de sitios ácidos y como consecuencia su capacidad de adsorción de cadmio es tres y seis veces mayor que para los N-WCNTs y MWCNTs respectivamente [89].

2.8.1.3 Adsorción en carbón mesoporoso

Recientemente nuevas estructuras y métodos de síntesis se han estudiado en la adsorción de metales pesados. Baniamerian et al., 2009 estudiaron el efecto de la modificación de la superficie en carbón nanoporoso para la eliminación de metales pesados del agua por adsorción, el carbón mesoporoso fue oxidado químicamente con una solución de HNO_3 2 M a 80°C por 1 h. Los autores estudiaron el efecto del pH en la adsorción de Pb^{2+} sobre carbón mesoporoso con una concentración inicial de 50 ppm a 25°C y una velocidad de agitación de 150 ppm, el pH se estudió entre 2 y 10. La máxima capacidad de adsorción de Pb^{2+} se alcanzó a pH de 5 y las isothermas de adsorción se determinaron a 25°C [90].

Anbia et al., 2011 estudiaron la remoción de Hg^{2+} y Mn^{2+} en carbón mesoporoso (CM) y CM modificado. El material fue tratado con una solución de dodecil sulfato de sodio (SDS) un surfactante aniónico y con una solución de cetil metil bromuro de amonio (CTAB) un surfactante catiónico, con el fin de aumentar la capacidad de adsorción de los iones metálicos. La capacidad de adsorción de las tres muestras se determinó mediante isothermas de adsorción a diferente pH. Los autores encontraron que la máxima capacidad de adsorción para el ión Hg^{2+} se presentó a pH 6 y para el ion Mn^{2+} a pH 7. En ambos casos la muestra que mayor capacidad de adsorción presentó fue la muestra tratada con el surfactante aniónico (SDS) [91].

Zolfaghari et al., 2011 emplearon el método de Taguchi para la remoción de Pb^{2+} y Hg^{2+} en carbón mesoporoso CMK-3 modificado con ZnO. El carbón mesoporoso CMK-3 fue obtenido a partir de silicato mesoporoso SBA-15, posteriormente fue oxidado con una

disolución de ácido nítrico 2 M a 80 °C. El CMK-3 oxidado fue funcionalizado con una disolución de $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ en THF. El sólido obtenido es una nanoestructura modificada con Zinc (Zn-OCMK-3), la cual fue evaluada en su capacidad de adsorción de Pb^{2+} y Hg^{2+} a 25°C y pH 6. Los autores reportan una capacidad de adsorción de 97.25% para Pb^{2+} y de 99% para Hg^{2+} [82].

Burke et al., 2013 estudiaron la oxidación química de espumas mesoporosas de carbono con un área específica 2207 m²/g para la adsorción de Pb^{2+} . La espuma mesoporosa de carbono fue oxidada a diferentes concentraciones de HNO_3 y temperaturas de oxidación. El estudio reveló que un incremento en la temperatura y concentración del ácido, destruía la estructura porosa del material. Sin embargo, estas estructuras colapsadas también presentaron un gran número de grupos funcionales formados en la superficie, mostrando un incremento en la capacidad de adsorción de Pb^{2+} hasta 188 mg/g [92].

2.9 Adsorción de metano

Investigaciones recientes se ha centrado en la síntesis y desarrollo de materiales porosos que puedan almacenar CH_4 adsorbido mediante fisisorción, entre ellos, se encuentran materiales nanoestructurados como nanotubos de carbono, carbón mesoporoso, zeolitas, materiales organometálicos, carbones activados y polímeros con microporosidad intrínseca.

2.9.1 Carbón activado

El carbón activado es el material más estudiado en procesos de adsorción de metano debido a que se obtienen fácilmente por carbonización de biomasa. Molina et. al., 2003 estudiaron la adsorción de metano sobre discos de carbón activado usando H_3PO_4 como agente oxidante a diferentes concentraciones. La capacidad de adsorción de metano se determinó mediante isotermas de adsorción y la muestra impregnada con el 44% de H_3PO_4 presentó la mayor capacidad de adsorción 131 % (v/v) a 100 °C. Los autores reportaron que cuando los discos son activados con dióxido de carbono la capacidad de adsorción se incrementa de 130 a 150 % (v/v) [93].

Prauchner et. al., 2008 describieron la adsorción de gas natural sobre carbón activado granular. El carbón activado fue obtenido mediante la carbonización de cáscara de coco y fue activado con H_3PO_4 o $ZnCl_2$ seguido por activación física con CO_2 . La capacidad de adsorción de metano máxima reportada por los autores fue de 95% (v/v) [94].

Zaho et. al., 2012 describen el comportamiento de la adsorción de metano en cinco muestras de carbón activado con diferente estructura de poro. De acuerdo a los resultados reportados por los autores, la muestra con mayor área específica y volumen de poro presentó la mayor capacidad de adsorción de CH_4 a 25 °C a una presión de 1MPa. La muestra con menor volumen de poro presentó la menor capacidad de adsorción. Por lo tanto, la capacidad de adsorción de metano está directamente relacionada con el volumen de poro (microporosidad) y área específica [95].

Sernscek-Nazzal et. al., 2013 estudiaron el potencial de almacenamiento de metano en carbón activado. El material fue preparado por carbonización de melaza de caña de azúcar y activado con KOH. El carbón activado obtenido presentó microporos y tiene un área específica de 2202 m^2/g . La capacidad de adsorción de CH_4 reportada por los autores es de 197.23 mg/g (12.33 mmol/g) a 50 bar y 20 °C [96].

Hao et. al., 2013 describen el efecto de grupos oxigenados en la superficie de carbón activado (carbón bituminoso previamente tratado con ácido) en la adsorción de CH_4 . Para realizar el estudio del efecto de grupos funcionales en la superficie, el material fue oxidado con diferentes agentes oxidantes. Cada muestra fue tratada con H_2O_2 , HCl, $(NH_4)_2S_2O_8$ y HNO_3 a temperatura ambiente durante 24 h respectivamente. Las isotermas de adsorción se determinaron a 30°C y 5 MPa. Los resultados de la capacidad de adsorción de CH_4 mostraron que depende de la química de superficie del material, generalmente de la formación de los grupos funcionales (grupos hidroxilo, fenólicos, carboxílicos, metoxi y carbonilo) [97].

2.9.2 Nanotubos de carbono

Los nanotubos de carbono se han estudiado principalmente en la adsorción de hidrógeno para su almacenamiento como posible combustible alternativo. Zhang et. al., 2002 estudiaron la

adsorción de metano en nanotubos de carbono de pared simple SWNT mediante una combinación del gran canónico Mote Carlo y la teoría de densidad funcional. La matriz cuadrada para los nanotubos tiene un diámetro de 2,04 y 4.077 nm y fueron analizados en su capacidad de adsorción a 74.05, 148 K y temperatura ambiente, 300 K. La cantidad total de adsorción para el almacenamiento de metano en la matriz cuadrada SWTN puede llegar a 22 mmol/g para el SWNT de 4.77 nm y 6 MPa y 300 K [98]. Dennis et, al., 2008 estudiaron la adsorción de interna y externa de CH₄ en nanotubos de carbono SWCNTs y N-dopados y sin dopar [99].

Yulog et al., 2008 estudiaron el efecto de la temperatura, presión y tiempo en la medición de almacenamiento de metano en nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNTs). Los nanotubos de carbono fueron obtenidos por el método de CVD y tratados por diferentes métodos (tratamiento ácido, alcalino, mecánico y térmico) con el fin de eliminar impurezas y mejorar la cristalinidad. Los autores reportan que la mayor capacidad de adsorción de CH₄ se obtuvo a temperatura ambiente y una presión de 10.5 MPa [100].

2.9.3 Materiales organometálicos

Los materiales organometálicos son estudiados en la adsorción de GN debido a su alta porosidad y arreglo estructural. Estos materiales son sólidos porosos que se forman por la coordinación de iones o clústeres metálicos y moléculas orgánicas o ligando. Se caracterizan por tener grandes volúmenes de poro, áreas específicas y funcionalidad química.

Senkovska et al., 2008 estudiaron la adsorción de CH₄ en tres polímeros porosos de coordinación $CU_3(btc)_2$ (btc=benceno1,3,5-tricarboxilato), $Zn_2(bdc)dabco$ (bdc=benceno-1,4dicarboxilato, dabco=1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano y $Cr_3F(H_2O)_2O(bdc)_3$. Las isotermas de adsorción de metano se midieron usando el método gravimétrico a 30 °C hasta 200 bar. Entre los tres materiales el $CU_3(btc)_2$ mostró la mayor capacidad de adsorción de metano a 30 °C y 150 bar que se 228 % (v/v) y el proceso de adsorción/desorción es reversible [101].

Anbia et. al., 2012 describen la síntesis de cobre tereftalato [MIL-53(Cu)] nanoporoso como un adsorbente para el almacenamiento de metano. La MOFs fue obtenida mediante síntesis hidrotermal. La capacidad de adsorción reportada es de 8.52 mmol/g a 298 K y 35 bar. La capacidad de adsorción se atribuye a la microporosidad del material, área específica y

volumen de poro. En la Tabla 2.2 se reporta la capacidad de adsorción para materiales MOFs [102].

Tabla 2.2 Comparación de la capacidad de adsorción CH₄ de materiales MOFs a 298 K y 35 bar. (Anbia et al., [102]).

Material	Capacidad de adsorción de CH ₄ mmol/g	Referencia
MOF-5	8.26	[103]
MIL-53-Cr	7.10	[104]
Ni-MOF-74	7.05	[105]
MIL-53-Al	6.65	[106]

2.9.4 Materiales mesoporosos

Los materiales mesoporosos ordenados de carbono, se han estudiado en la adsorción de CH₄, por ejemplo, Zhou et. al., 2004 estudiaron el almacenamiento de gas metano en carbón mesoporoso CMK-3. El carbón mesoporoso fue obtenido usando como molde inorgánico el silicato mesoporoso SBA-15. El área específica de CMK-3 reportada es de 950 m²/g y un diámetro de poro de 3.90 nm. La isoterma de adsorción de CMK-3 fue estudiada por gravimetría a 3.5 MPa y 25 °C. La isoterma de adsorción se ajusta al modelo Langmuir y la cantidad adsorbida de metano reportada por los autores es de 81.35 mg/g [107].

Zhou et. al., 2005 estudiaron la adsorción de metano sobre el silicato mesoporoso SBA-15 en presencia de agua. La capacidad de adsorción de metano se determinó mediante isotermas de adsorción para las muestras SBA-15 seca y húmeda hasta una presión de 11 MPa, usando metano gas con una pureza del 99.99%. La isoterma de la muestra seca se midió a 275 K, mientras que la muestra de SBA-15 húmeda que contenía diferentes concentraciones de agua se midieron a 275, 279 y 281 K con el fin de evaluar el cambio de entalpía por la presencia de agua. La capacidad de adsorción de metano en la muestra SBA-15 húmeda aumenta con el contenido de agua y es mayor en comparación con la muestra de SBA-15 seca [108].

Posteriormente Liu et. al., 2006 estudiaron la adsorción de metano en carbón mesoporoso CMK-3 en presencia de agua. Con el fin de ajustar el tamaño de poro los autores reportan la síntesis de tres muestras variando la cantidad de la relación sacarosa/sílice (C/Si) 0.80, 1.0, y 1.25 respectivamente. La muestra con la relación 1.25 C/Si presentó mayor área específica

y tamaño de poro. La capacidad de adsorción de metano se determinó en húmedo y seco para esta muestra, mediante isothermas de adsorción variando la presión y la temperatura. Las muestras húmedas se prepararon secándolas previamente en un horno y posteriormente se mezclaron con una cantidad conocida de agua, ha este proceso se le llama pre-adsorción. Los autores reportan que la muestra en seco presentó una capacidad de adsorción de CH₄ del 11.23% Wt a 9.03 MPa, las muestras húmedas presentaron mayor capacidad de adsorción en el equilibrio, 41.2% Wt a una presión de 6,72 MPa y 275 K. Según los autores se debe a la formación de hidratos de metano que se formaron dentro del espacio poroso y el espacio interparticular del lecho adsorbente [109].

Morad et. al., 2011 estudiaron la adsorción de metano en dos carbones mesoporoso. Uno obtenido a partir de MCM-41 y sacarosa como fuente de carbono y otro utilizando alcohol furfurílico y mordenita como molde inorgánico. El carbón mesoporoso obtenido a partir de MCM-41 tuvo un área específica BET de 824 m²/g y presentó mayor capacidad de adsorción de CH₄ 112 mg/g entre las muestras estudiadas [110].

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las técnicas de caracterización empleadas en el análisis de los materiales sintetizados y las condiciones de medición en cada una de ellas. En la sección 3.2 se describe la metodología experimental de la síntesis para la obtención del silicato mesoporoso SBA-15 y CMK-3. En la sección 3.3 la oxidación de CMK-3 y en la sección 3.4 la metodología experimental para la adsorción de Pb(II) y Cd(II). También se describe el método de síntesis de CMK-3 modificado para la adsorción de CH₄, así como la metodología experimental empleada en la oxidación y adsorción.

3.1 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.1.1 Difracción de rayos X

Los materiales mesoporosos no presentan una estructura cristalina a escala atómica, como ocurre en los materiales cristalinos. Estos materiales presentan patrones de difracción de rayos X de polvo debido al arreglo a largo alcance de los poros [40]. En la Figura 3.1 se muestra el arreglo de poros para un sistema hexagonal. En el intervalo de valores en 2θ (0.5 a 10° bajo ángulo) se observa la distribución de periodicidades derivados del arreglo de poros, esto debido a la distancia que existe entre poro y poro.

La distancia interplanar entre poros permiten establecer la simetría de arreglos de poros, generalmente en este tipo de materiales se han observado los siguientes grupos planares y espaciales: *Planares*; 2-D hexagonal ($p6mm$), 2-D tetragonal (cmm). *Grupos espaciales*; 3-D hexagonal ($P6_3/mmc$), 3-D cúbico primitiva ($Pm\bar{3}n$, $Pn\bar{3}m$), cubica centrada en el cuerpo ($Ia\bar{3}d$, $Im\bar{m}\bar{3}$), cubica centrada en la cara ($Fm\bar{3}m$, $Fd\bar{3}m$) [38].

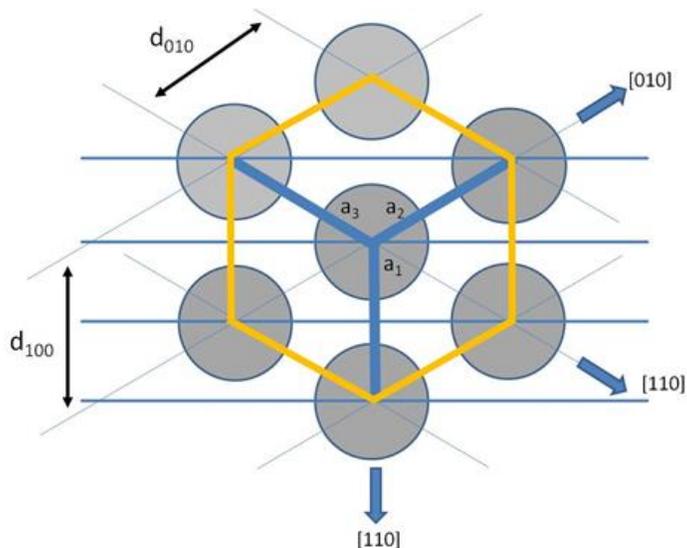


Figura 3.1 Parámetros estructurales de la celda hexagonal de SBA-15.

En la Figura 3.2 se muestra el patrón de difracción del silicato mesoporoso SBA-15 reportado por Zho et. al., Este material presenta 4 reflexiones bien definidas entre 1 y 3.5 en 2θ , asociadas a una simetría hexagonal $p6mm$ con distancias periódicas d en la posición (100), (110) y (200) [37].

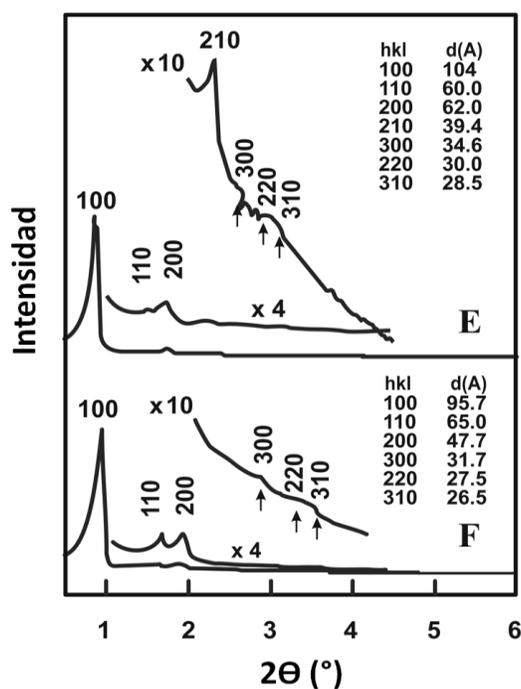


Figura 3.2 Patrón de difracción de rayos X de SBA-15 muestra E sin calcinar y F el SBA-15 calcinado (Zhao et al., 1998) [37].

Condiciones de medición: Los patrones de difracción de rayos X de SBA-15 y CMK-3 se obtuvieron usando un equipo Siemens D500 con una radiación Cu K α de 0.254 nm ($1.5 \leq 2\theta \leq 10^\circ$ región de bajo ángulo). Se usó un paso de 0.02° con un tiempo de 1.6 segundos a un voltaje de 35 kV a una corriente de 35 mA.

3.1.2 Adsorción de Nitrógeno

Las isothermas de adsorción/desorción a la temperatura del N₂ líquido permiten determinar: el área específica, el volumen y la distribución del diámetro de poros, parámetros importantes en la caracterización de un sólido poroso.

La medida del área específica de un sólido y el estudio de su estructura porosa, se realizan generalmente mediante la impregnación del sólido con una sustancia líquida o gaseosa, la cual no reacciona con el sólido. La utilización de un gas para estas medidas, está basada en el fenómeno de adsorción, y ha dado lugar al método propuesto por Brunauer, Emmett y Teller, conocido como método BET (teoría BET) [111]. La distribución de diámetro de poro se determina mediante el método propuesto por Barret, Joyner y Halenda (BJH).

3.1.2.1 Método BET

Lo que se denomina “método BET”, no es en realidad un método, sino una interpretación de los datos que constituyen una isoterma de adsorción basada en el modelo de los autores mencionados. El área específica, generalmente se determina mediante el método BET, a partir de las isothermas de adsorción de nitrógeno [112]. Este método supone que la adsorción física ocurre en multicapas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación del vapor. Este parámetro también determina las propiedades de adsorción del material, ya que éste es un fenómeno superficial. El concepto de superficie comprende no sólo la superficie externa del material, sino también la superficie interna de las cavidades y canales, siempre que éstos permitan el libre acceso al interior de la molécula de nitrógeno que se emplea en las mediciones [113, 114].

3.1.2.2 Clasificación tipo de isothermas

La cantidad de gas adsorbida a una temperatura dada para distintas presiones relativas de un gas se conoce como isoterma de adsorción. Las isothermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La IUPAC reconoce 6 tipos de isothermas de adsorción, en la Figura 3.3 se muestra un esquema de cada una de ellas.

La isoterma tipo I es características de los sólidos microporosos. La isoterma tipo II la presentan comúnmente los sólidos macroporosos o no porosos. La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja. La isoterma tipo IV es típica de sólidos mesoporosos. La isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III se presenta cuando las interacciones adsorbato-adsorbente son débiles, pero se diferencian en el tramo final, este no es asintótico. La isoterma VI es poco frecuente, este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo si la superficie del solido es porosa y además uniforme. De estos seis tipos de isotermas, la más común para el caso de materiales mesoporosos es la isoterma tipo IV [116].

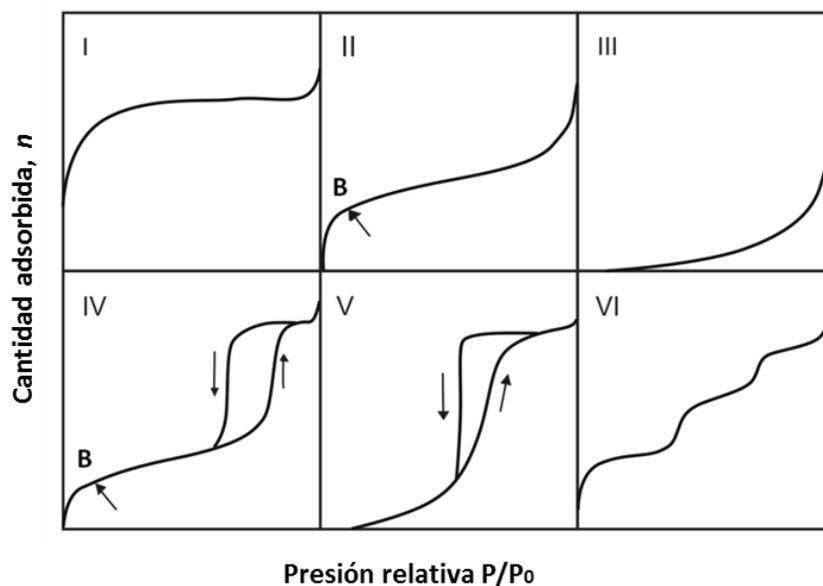


Figura 3.3 Representación esquemática de los seis tipos de isoterma de adsorción según la clasificación de la IUPAC [115].

3.1.2.3 Clasificación de ciclos de histéresis

Algunas isotermas de adsorción presentan ciclos de histéresis y la forma de ésta provee información directa acerca de la estructura porosa del sólido. Los ciclos de histéresis se clasifican en cuatro tipos H1, H2, H3 y H4, en la Figura 3.4 se muestra los tipos de histéresis. La H1 se caracteriza por presentar una curva de adsorción y desorción paralelas entre sí. Se observa habitualmente en materiales mesoporosos con distribución de tamaño de poros muy estrecha. La H2 se caracteriza por un ciclo de histéresis ancho, mientras que las H3 y H4 no

presentan un ciclo de histéresis a presiones altas, por lo que a veces se dificulta determinar la rama de desorción [115]. La presencia de histéresis en un material generalmente implica que una condensación capilar ha tenido lugar.

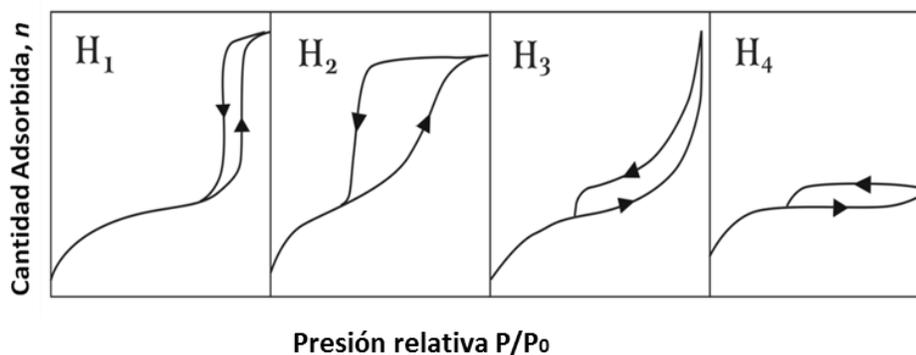


Figura 3.4 Clasificación de ciclos de histéresis según la IUPAC [114].

Condiciones de medición: Las isothermas de adsorción/desorción para todas las muestras se determinaron en un analizador volumétrico de adsorción modelo Micrometrics ASAP2000 a 77K con N₂ como adsorbato. El área específica se calculó usando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) y la distribución de diámetros de poro se determinó mediante el método propuesto por Barret, Joyner y Halenda (BJH).

3.1.3 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman, generalmente se utiliza para caracterizar estructuras de materiales a base de carbono como diamante, grafito, fullereno, nanotubos y carbón mesoporoso. Estos materiales presentan diferencias en sus propiedades como resultado de la capacidad del carbono para hibridarse en forma tetraédrica (sp³), trigonal (sp²) o lineal (sp¹) [26, 117].

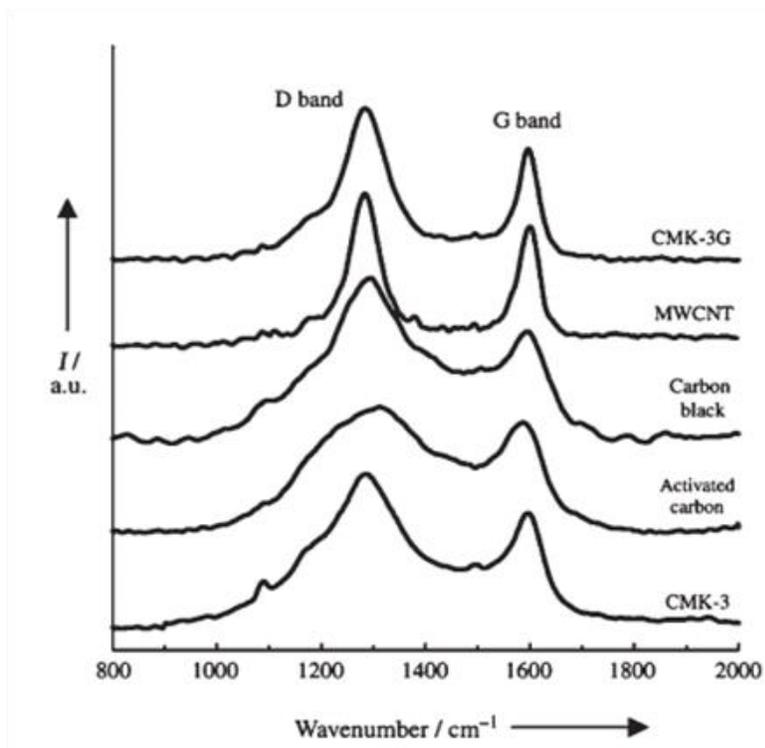


Figura 3.5 Espectros Raman para CMK-3, carbón activado, negro de humo y nanotubos de carbono MWCNT. (Imagen tomada ref [26]).

Los materiales de carbono en espectroscopia Raman, presentan dos bandas principales, la banda D y G que corresponde a la estructura ordenada y desordenada de carbono. La vibración en 1336 cm^{-1} se le atribuye a la banda D que corresponde a la vibración desordenada de los átomos de carbono. La vibración de alta frecuencia en 1580 cm^{-1} corresponde a la banda G, una huella digital de una estructura graffítica. Por lo tanto, la banda G corresponde a la hibridación sp^2 C-C de estiramiento. La relación integral de I_D/I_G es la medición del número de sitios de defecto del carbono graffito [26, 116, 117]. En la Figura 3.5 se muestran los espectros Raman para CMK-3, carbón activado, negro de humo y nanotubos de carbono (MWCNT).

Condiciones de medición: Los espectros Raman de las muestras CMK-3 y CMK-3 oxidadas se obtuvieron a temperatura ambiente en un espectrómetro Jobin-Yvon T64000.

3.1.4 Espectroscopia de Absorción en el Infrarrojo con Transformada de Fourier

Los espectros de las especies moleculares de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo se pueden explicar asumiendo que son el resultado de los distintos cambios energéticos vibracionales y rotacionales de las moléculas. Para generar un espectro de IR, es necesario que la molécula absorba la radiación infrarroja, una molécula debe experimentar cambios netos en el momento dipolar como consecuencia de su momento de vibración o rotación [118].

Las muestras CMK-3 y CMK-3 oxidadas fueron analizadas en un equipo Nicolet Protege 460. Esta técnica fue utilizada para identificar los grupos funcionales presentes en el carbón mesoporoso antes y después de la activación.

Condiciones de medición: Se preparó una pastilla de KBr-muestra mezclando 100mg de KBr y 5mg de CMK-3 y/o CMK-3 oxidadas en un mortero de ágata, posteriormente la mezcla se colocó en un porta muestra y se comprimió en una prensa para obtener una pastilla diluida. Todos los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente y fueron registrados entre 400-4000 cm^{-1} utilizando barridos con una resolución de 1cm^{-1} . Se corrigió la línea base de los espectros. Las señales emitidas fueron registradas por los detectores del equipo en forma de adsorbancia para cada longitud de onda.

3.1.5 Espectroscopia de Absorción Atómica

La espectrometría de absorción atómica (AA) es una técnica analítica que se emplea para determinar la concentración de un elemento metálico en una muestra.

Las concentraciones iniciales y finales de las muestras empleadas en la adsorción de Pb(II) y Cd(II) se determinaron por espectroscopia de absorción atómica en un equipo Analizador a la Flama Perkin Elmer 400.

Condiciones de medición: Para determinar la concentración de los iones metálicos en las muestras se utilizó como referencia una curva de calibración preparada con cinco disoluciones estándar (1-5ppm) que son apropiadas en un patrón de plasma de 1,000 ppm para los metales Cd y Pb en 5% de HNO_3 (JT Baker). El equipo pertenece al departamento de Ciencias Ambientales del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C. (IPICYT).

3.1.6 Microscopía Electrónica de Barrido

La técnica de SEM nos proporciona información morfológica y topográfica de la superficie de un material sólido.

Las imágenes por SEM de SBA-15, carbón mesoporoso CMK-3 y las muestras CMK-3 oxidadas fueron obtenidas en un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 ESEM, equipado con un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos-X característicos, con voltajes de 25 a 30 kV (Equipo del Instituto Mexicano del Petróleo).

Las imágenes por SEM de las muestras recuperadas después de la adsorción CMK-3E-O-Pb y CMK-3E-O-Cd fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido Philips SFEG XL30, equipado con un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos-X característicos, con un voltaje de aceleración de 15 kV. El equipo pertenece al departamento de Materiales Avanzados del IPICYT.

Condiciones de medición: En una cinta de carbono previamente adherida al porta muestra del microscopio, se coloca un poco de material y posteriormente fueron analizadas dentro de la cámara del microscopio con un haz de electrones a los voltajes descritos anteriormente.

3.1.7 Microanálisis por Dispersión de Energía de Rayos X Característicos

Los espectros de EDS de las muestras CMK-3 y CMK-3 oxidadas se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 ESEM a voltajes de 25 a 30 kV. La composición elemental de las muestras CMK-3E-O-Pb y CMK-3E-O-Cd, así como su respectivo espectro EDS se obtuvieron en un equipo un Philips SFEG XL30 con un voltaje de 15kV, las condiciones de medición se realizaron como las descritas en el punto 3.1.6.

3.1.7.1 Mapeo Elemental

Las imágenes del mapeo elemental de las muestras CMK-3E-O-Pb y CMK-3E-O-Cd se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido Philips SFEG XL30 con un voltaje de aceleración de 15 kV, equipado con un sistema de microanálisis por dispersión de energía de rayos-X característicos, en modo STEM. Las imágenes del mapeo elemental en línea se obtuvieron en el mismo equipo en modo STEM realizando el análisis con contraste Z por HAADF.

Condiciones de Medición: Una pequeña cantidad de la muestra fue diluida en alcohol etílico (C₂H₆O), en un motero de ágata, posteriormente una gota del alcohol con la muestra fue

colocada en una rejilla de cobre, montada en un porta muestra y vista en el microscopio electrónico de barrido.

3.1.8 Microscopía Electrónica de Transmisión

Las imágenes obtenidas en TEM se realizaron en un equipo HRTEM, JEOL JEM 4000EX HRTEM FEI Tecnai F20, operando a 200kV. El equipo pertenece al departamento de Materiales Avanzados del IPICYT.

Condiciones de Medición: Una pequeña cantidad de la muestra fue diluida en alcohol etílico (C₂H₆O), en un motero de ágata, posteriormente una gota del alcohol con la muestra fue colocada en una rejilla, la cual fue montada en un porta muestra y vista en el microscopio de electrónico de transmisión.

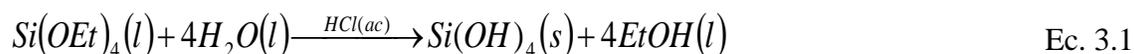
3.2 SÍNTESIS DE MATERIALES

3.2.1 SÍNTESIS DEL SILICATO MESOPOROSO SBA-15

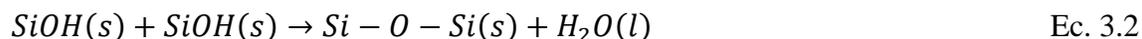
3.2.1.1 Método de síntesis

El silicato mesoporoso SBA-15 se sintetizó utilizando Pluronic 123 (tensoactivo no iónico) [P123 de BASF (EO₂₀OP₇₀EO₂₀; donde EO: óxido de etileno, y OP: oxido de polietileno)] como agente director de estructura. La síntesis se realizó en tres etapas de reacción:

1) Hidrólisis del ortosilicato de tetraetilo (TEOS): En esta etapa la hidrolisis del Si(OEt)₄ se lleva a cabo mediante la adición de un ácido o una base, la cadena *Si-O-R* hidrolizada da lugar a grupos silanol y el alcohol correspondiente mediante la siguiente reacción:

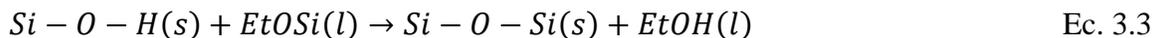


2) Condensación



Bajo condiciones ácidas la velocidad de la hidrolisis es mayor entonces los grupos silanol pueden condensarse y polimerizarse más fácilmente de manera simultánea. Una vez formado el grupo silanol, este puede condensarse con otro grupo alcóxido, produciéndose etanol.

3) Polimerización



3.2.1.2 Metodología experimental de SBA-15

4 gr de Pluronic 123 (BASF) se disolvieron en 105 ml de agua desionizada y 20 ml de HCl (Merk, 35%), pH < 1. Posteriormente, se adicionaron 9.1 ml de ortosilicato de tetraetilo Si(OEt)₄ (TEOS de Aldrich 99 %). La mezcla de reacción se transfirió a un frasco de polietileno para la etapa de añejamiento, que consistió en dejar la solución en agitación a 40 °C durante 24 horas y a 100 °C sin agitación por 24 horas. El sólido obtenido se filtró y se lavó con agua desionizada y etanol. El material se dejó secar a temperatura ambiente y se calcinó a 550 °C durante 4 horas bajo flujo de aire para eliminar el surfactante (Zhao et al., 1998, 2005 y Terrés et al., 2010) [37, 119, 120]. El SBA-15 fue caracterizado por difracción de rayos X, Adsorción de Nitrógeno (BET), SEM y TEM para verificar que se obtuvo el material. Los resultados se reportan en el capítulo 4.

3.2.2 SÍNTESIS DEL CARBÓN MESOPOROSO CMK-3

3.2.2.1 Metodología experimental método I

El carbón mesoporoso CMK-3 se sintetizó mediante la técnica de nanomoldeo (*nanocasting*), empleando como molde inorgánico el silicato mesoporoso SBA-15 y sacarosa como fuente de carbono [121]. La síntesis se realizó en tres etapas: 1) Impregnación de la fuente de carbono, 2) Carbonización de la fuente de carbono y 3) Eliminación del esqueleto inorgánico.

1) Impregnación de la fuente de carbono

1 gramo del silicato mesoporoso SBA-15 se saturó con una solución que contenía 1.25 g de sacarosa de C₁₂H₂₂O₁₁ (Aldrich 99 %), 5 ml de H₂O y 0.07 ml de H₂SO₄ (Merck 98 %). La mezcla de reacción se dejó en agitación por 30 min, se secó a 100 y 160 °C por 6 horas a cada temperatura, posteriormente se realizó una segunda impregnación con el 50 % de las cantidades iniciales de sacarosa y H₂SO₄, bajo el mismo procedimiento experimental.

Durante el proceso de impregnación el ácido sulfúrico deshidrata totalmente a la sacarosa hasta carbono y agua, mediante la siguiente reacción química:



La deshidratación de la sacarosa permite tener carbono disperso, que puede ser fácilmente impregnado dentro de la matriz de sílice.

2) Carbonización de la fuente de carbono

La etapa de carbonización se realizó mediante pirólisis bajo la siguiente metodología experimental: En un horno precalentado a 1000 °C se introdujo súbitamente el material (Si/C) durante una hora en atmósfera inerte (gas Ar), finalmente la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente.

3) Eliminación del esqueleto inorgánico

Después de la pirólisis el material de Si/C, se trató ácido fluorhídrico (HF) para eliminar el silicato. Por cada gramo de material Si/C se adicionaron 2 ml de HF. La eliminación del silicato con el ácido fluorhídrico se lleva a cabo mediante la siguiente reacción:



Con el fin de corroborar que se obtuvo el CMK-3, el material fue caracterizado por difracción de rayos X, Adsorción de Nitrógeno, SEM, TEM, espectroscopia Raman y FTIR.

3.3 OXIDACIÓN DEL CARBÓN MESOPOROSO CMK-3

3.3.1 Método experimental

El CMK-3 fue oxidado químicamente en fase líquida usando con ácido nítrico (HNO₃ Fluka 65 %) como agente oxidante. Debido a que la oxidación química en materiales de carbono puede disminuir el área específica (S_{BET}), la formación de grupos funcionales se controló a través de la concentración (C), tiempo (t) y temperatura (T) de oxidación. Para cada variable se realizaron los siguientes experimentos:

1) *Efecto de la temperatura (T):* En matraz bola de 100ml se pesaron 0.5 g de CMK-3 y se adicionaron 50 ml de HNO₃ al 70 % (v/v). La mezcla de reacción de las tres muestras se mantuvo en agitación durante 2 horas a 25 °C para la muestra T_1 , a 50 °C para muestra T_2 y a 70 °C para muestra T_3 .

2) *Efecto de la concentración (C):* En un matraz bola de 100 ml se pesaron 0.5 g de CMK-3 y se les adicionaron 50 ml de una solución de HNO₃ al 25 % (v/v) para la muestra C_1 , al 50 % (v/v) para muestra C_2 y al 70 % (v/v) para muestra C_3 . La mezcla de reacción de las tres muestras se mantuvo en agitación durante 2 horas a 70 °C.

3) *Efecto del tiempo (t)*: En un matraz bola de 100 ml se pesaron 0.5 g de CMK-3 y se les adicionaron 50 ml de una solución de HNO₃ al 7 0% (v/v). La mezcla de las tres reacciones se dejaron en agitación a 70 °C durante 2 h para muestra t_1 , 5 h para muestra t_2 y 12 h para muestra t_3 .

La mezcla de reacción de todas las muestras se colocó en un baño de aceite precalentado a la temperatura a la que se llevó a cabo la oxidación y se mantuvieron en agitación magnética en un sistema cerrado con una trampa de NaOH para neutralizar los NO_x generados por el calentamiento del HNO₃. En la Figura 3.5 se muestra un diagrama de este sistema.

Todas las muestras fueron filtradas con una membrana de nitrocelulosa de 0.22 μm de diámetro (GSWP Millipore), posteriormente se lavaron con agua desionizada hasta el pH del agua de lavado y se secaron a 100 °C durante 12 horas. Las muestras de CMK-3 oxidadas se caracterizaron por Adsorción de Nitrógeno, FTIR y EDS. Los resultados se muestran en las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3 del capítulo 4.

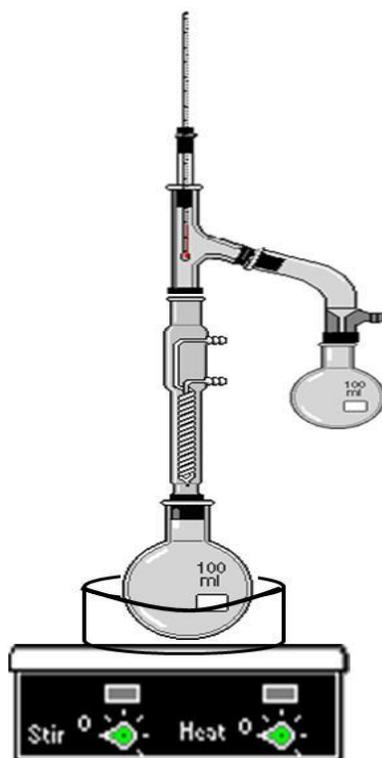


Figura 3.6. Diagrama del sistema de oxidación empleado en todas las muestras de CMK-3.

3.4 ADSORCIÓN DE Cd(II) y Pb(II) SOBRE CMK-3

Se evaluó la capacidad de adsorción de Pb (II) y Cd (II) en las muestras reportadas en la Tabla 4.2 y 4.3 del capítulo 4. Con estas muestras se estudió el efecto de la temperatura (T) y tiempo (t) de oxidación en la adsorción.

En un frasco vial de 25 ml se pesaron 0.05 g de las muestras (Tabla 4.2 y 4.3) y se les adicionaron 10 ml de una disolución 0.3 mM de Pb(II). Esta disolución se preparó disolviendo una sal de nitrato de plomo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) grado analítico en una solución de HNO_3 al 1 % para evitar la hidrólisis del metal. Todas las muestras se ajustaron a pH 5 y los frascos viales que contenían la mezcla de reacción se colocaron en una incubadora con agitación a 150 rpm y 25 °C. El pH de la solución se ajustó diariamente con NaOH 0.1 N y HNO_3 0.1 N durante 5 días hasta que se alcanzó el equilibrio, se consideró que este alcanzó cuando no hubo variación en el pH. Las soluciones de las muestras se filtraron con una membrana de nitrocelulosa 0.22 μm (GSPW Millipore). En la Figura 3.6 se muestran el sistema de filtración y medición de pH para las muestras evaluadas.

Las concentraciones finales se determinaron por espectroscopia de absorción atómica utilizando un equipo Perkin Elmer Analyst 400. El mismo procedimiento experimental se realizó en la adsorción de Cd(II) en el estudio efecto del tiempo y temperatura de oxidación de CMK-3. La disolución 0.3 mM de Cd(II) empleada se preparó a partir de una sal de nitrato de cadmio ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) grado analítico. En el capítulo 4 se muestran las gráficas de los resultados de la capacidad de adsorción de las muestras químicamente oxidadas.

3.4.1 Isoterma de adsorción

La capacidad de adsorción de CMK-3 activado se determinó mediante isotermas de adsorción. En un frasco vial de 25 ml se pesaron 0.05 g de la muestra oxidada a 70 °C, 70 % (v/v) y 12 h (fue nombrada CMK-3E en el capítulo 4) y se le adicionaron 10 ml de una disolución de Pb(II) para la isoterma de Plomo y una disolución de Cd(II) para la isoterma de Cadmio a concentraciones entre 0.05 g/L iniciales y 0.35 g/L finales, pH 5 y 25°C. Ambas isotermas se realizaron bajo el procedimiento experimental descrito en el punto 3.4. En la Figura 4.3 del capítulo 4 se muestran las isotermas de adsorción para ambos metales.

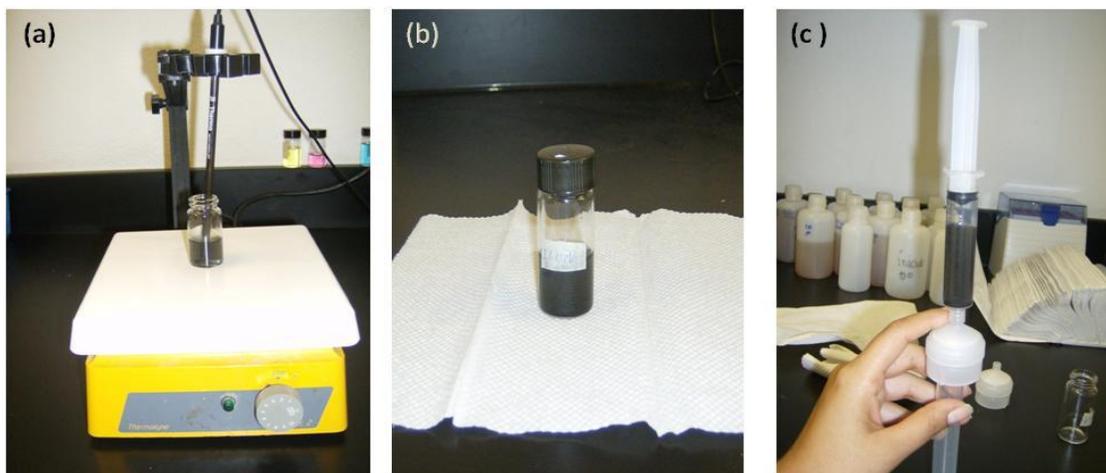


Figura 3.7 a) Electrodo usado en la medición de pH, b) CMK-3 después de la adsorción, c) sistema de filtración empleado para obtener la solución y recuperar el sólido.

3.5 SÍNTESIS DEL CARBÓN MESOPOROSO CMK3 METODO II

3.5.1 Metodología experimental método II para la adsorción de metano

Para la adsorción de CH_4 se sintetizó un segundo lote de CMK-3. En este segundo lote se realizó una modificación en la etapa de impregnación de la síntesis que consistió en impregnar la sacarosa en un baño ultrasónico con el fin de aumentar el área específica.

1.25 g de sacarosa (Aldrich 99 %) fueron disueltos en una solución de H_2SO_4 (ácido sulfúrico, Merck, 98%) en agua al 1.2 % (v/v), posteriormente se adicionó 1g de SBA-15 (sintetizado bajo el procedimiento experimental descrito en el punto 3.2.1.2), se dejó en agitación por 30 minutos en un baño ultrasónico, se secó a 100 y 160 °C por 6 h respectivamente dentro de una mufla. Se realizó una segunda impregnación con el 50 % de las cantidades iniciales de sacarosa y H_2SO_4 , mediante el procedimiento descrito anteriormente.

La etapa de pirólisis se realizó bajo el procedimiento experimental descrito en la sección 3.2.2. El material fue caracterizado por FTIR y Adsorción de Nitrógeno (BET).

3.5.2 Oxidación de CMK-3 con HNO_3

En un matraz bola de 100 ml se pesaron 50mg de CMK-3 y se le adicionaron 50 ml de una solución de HNO_3 (Fluka al 65 %) al 70 % (v/v). La reacción se dejó en agitación durante 2 h a 70 °C. La muestra fue filtrada con una membrana de 0.22 μm , se lavó con H_2O desionizada hasta el pH del agua de lavado y posteriormente se secó en una estufa a 100 °C.

La muestra fue caracterizada por FTIR y Adsorción de Nitrógeno (BET), los resultados se reportan en el capítulo 4.

3.5.3 Oxidación de CMK-3 en atmósfera oxidante

200 mg de CMK-3 fueron oxidados dentro de un horno bajo el siguiente procedimiento: El horno se calentó previamente a 500 °C, el material se introdujo de manera súbita dentro del horno durante 5 min, posteriormente se sacó del horno y se dejó enfriar a temperatura ambiente. El material obtenido se caracterizó por FTIR y Adsorción de Nitrógeno (BET), los resultados se muestran en la sección de resultados.

3.5.4 Adsorción de metano

Las muestras CMK-3, CMK-3-ácido y CMK-3-aire fueron evaluadas en su capacidad de adsorción de CH₄. La medición de las muestras se realizó mediante la siguiente metodología experimental: Las muestras se trataron térmicamente a 120 °C durante 2 h en una balanza Cahn como tratamiento previo para eliminar la humedad, una vez que las muestras estaban secas se determinó la densidad de partícula de las mismas mediante la adsorción de He a 30 °C. Posteriormente se realizó la adsorción de CH₄ a 30 °C hasta la máxima capacidad de los materiales. Los valores de la densidad de partículas y las isothermas de adsorción de metano se muestran en el capítulo 4.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización del silicato mesoporoso SBA-15, el carbón mesoporoso CMK-3 y las muestras de CMK-3 oxidadas. En las secciones 4.1, 4.2, 4.3 y 4.4 se reportan los resultados de la caracterización por XRD, Adsorción de Nitrógeno (BET), EDS y FTIR. En la sección 4.5 se reportan los resultados del análisis de la caracterización de los materiales. En la sección 4.6 los resultados de la capacidad de adsorción de Cd(II), Pb(II) sobre las muestras CMK-3A, B, C, D y E, así como las isothermas de adsorción de los iones sobre CMK-3E. En la sección 4.7 se muestran los resultados del análisis estructural por SEM, EDS, Adsorción de Nitrógeno, TEM y Mapeo Elemental de las muestras después de la adsorción. Finalmente en la sección 4.8 se reportan los resultados de la capacidad de adsorción de metano para las muestras CMK-3, CMK-3-ácido y CMK-3-aire.

4 RESULTADOS DE LA ADSORCIÓN DE Pb(II) Y Cd(II)

4.1 Caracterización de SBA-15

4.1.1 Difracción de Rayos X de SBA-15

En la Figura 4.1 se muestra el patrón de difracción de rayos X del silicato mesoporoso SBA-15, en donde se observan tres picos a bajo ángulo 2θ característicos que corresponden a los planos de Miller (100), (110) y (200). Estos picos indican una estructura con simetría hexagonal. El difractograma muestra que el material obtenido después de la síntesis es el SBA-15 reportado por Zho. [57]. La distancia interplanar del primer plano de difracción (100) es de 9.65 nm obtenida mediante la Ley de Bragg.

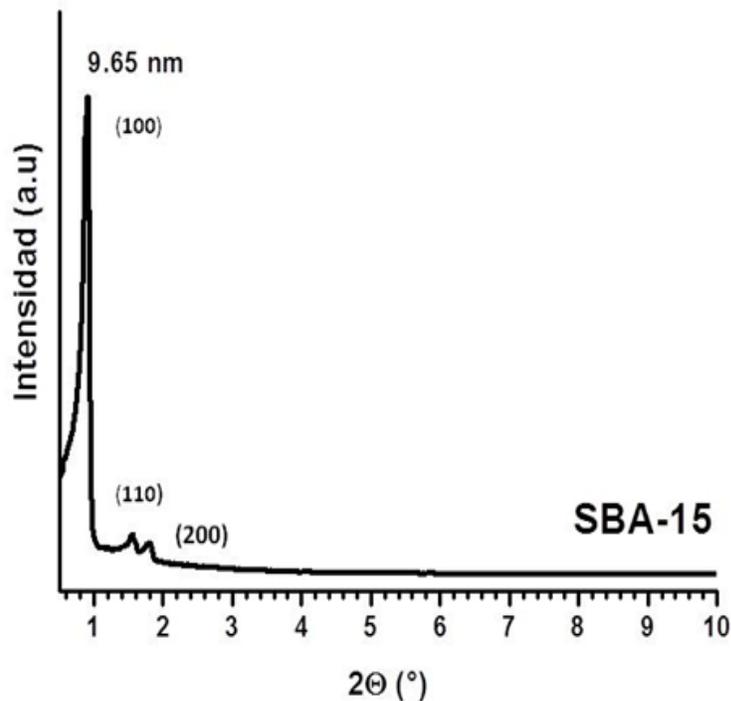


Figura 4.1 Patrón de difracción de rayos X del silicato mesoporoso SBA-15.

4.1.2 Adsorción de Nitrógeno (BET) de SBA-15

El área específica (S_{BET}) y volumen (V_{total}) de poro de SBA-15, CMK-3 y CMK-3 oxidadas se determinó mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). La distribución (D) de diámetros de poro se determinó mediante el método propuesto por Barret, Joyner y Halenda (BJH).

En la Figura 4.2 se muestra la isoterma de adsorción-desorción y la distribución de diámetros de poros de SBA-15. El S_{BET} es de $934.8 \text{ m}^2/\text{g}$, el V_{total} de 1.09 cc/g . y el D de 5.23 nm . La isoterma corresponde a una isoterma tipo IV y presenta un lazo de histéresis tipo H1 característica de un sólido mesoporoso.

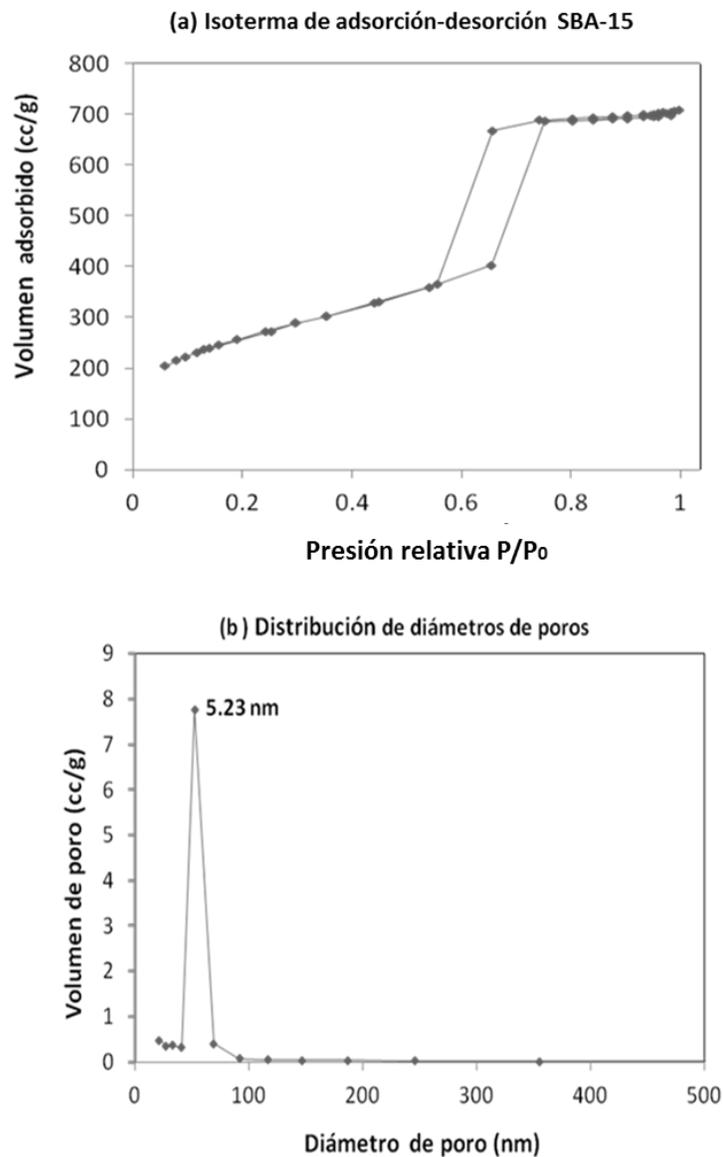


Figura 4.2 Isotherma de adsorción-desorción de N₂ (a) y la distribución de diámetros de poros de SBA-15 (b).

4.1.3 Microscopía Electrónica de Barrido de SBA-15

Con el fin de observar el arreglo estructural y corroborar que se obtuvo el material, la muestra fue caracterizada por SEM y TEM.

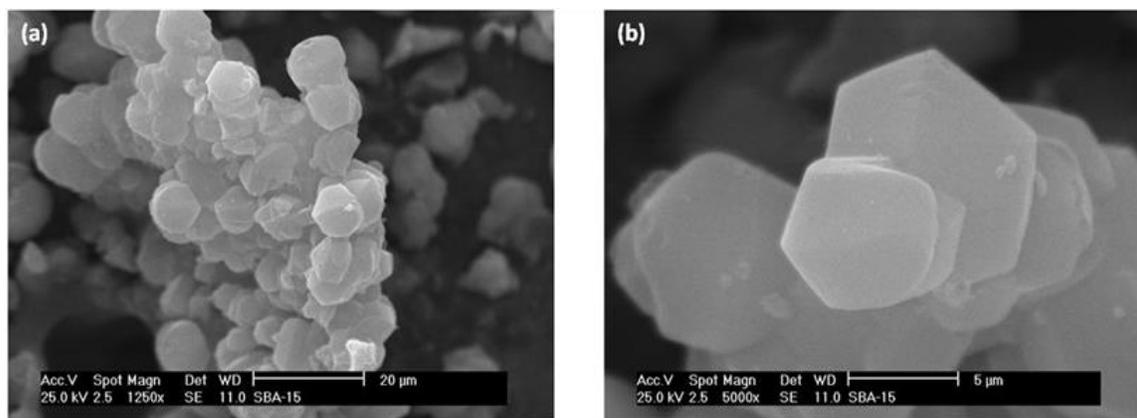


Figura 4.3 Micrografías obtenidas por SEM de SBA-15 a 1250x (a) y 5000x (b) en las que se observa una morfología hexagonal.

En Figura 4.3 se muestran las micrografías de SEM obtenidas a 1250x y 5000x de SBA-15, en las que se observa una morfología regular, algunas con forma hexagonal y tamaño de partícula uniforme característica del material.

4.1.4 Microscopía Electrónica de Transmisión de SBA-15

En la Figura 4.4 se muestran las micrografías obtenidas por TEM de SBA-15. Con esta técnica, se puede observar la distribución de poros del material. En la imagen (b) se observa una estructura porosa ordenada en un sistema hexagonal (tipo panal de abeja) característica de este material.

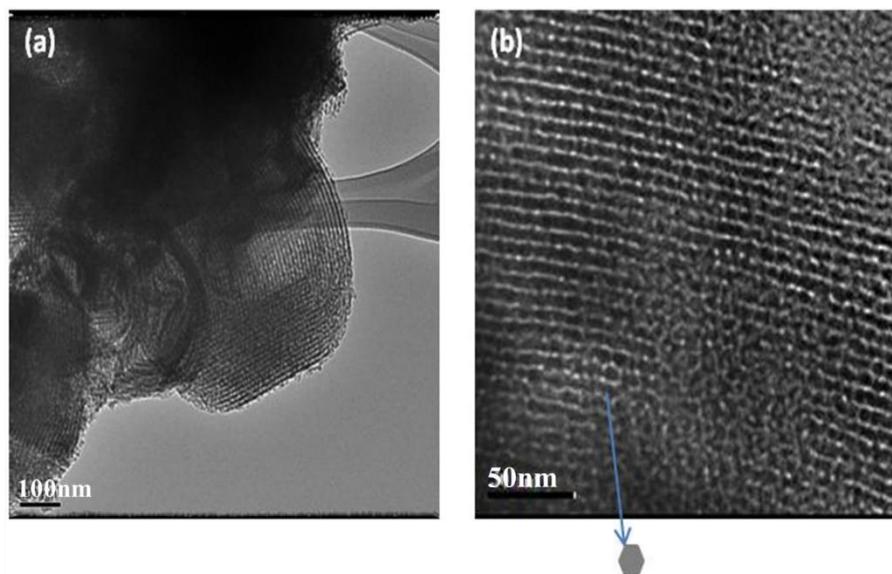


Figura 4.4 Las imágenes (a) y (b) corresponde a las micrografías obtenidas por TEM de SBA-15.

4.2 Caracterización de CMK-3

4.2.1 Difracción de Rayos-X de CMK-3

En la Figura 4.5 se muestra el patrón de difracción de rayos X del carbón mesoporoso CMK-3.

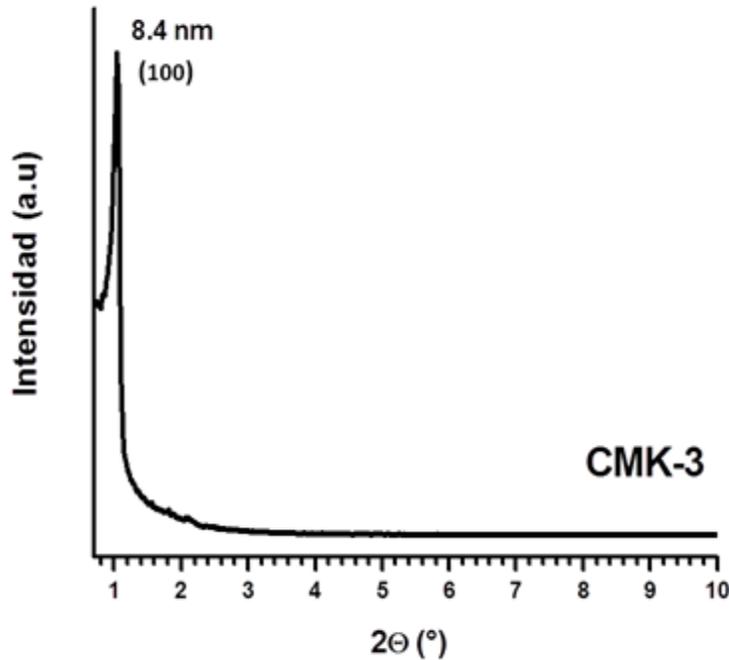


Figura.4.5 Patrón de Difracción de rayos X del carbón mesoporoso CMK-3.

En el difractograma se observa un pico intenso a bajo ángulo 2θ , que corresponden a los planos de Miller (100). Este pico es característicos del material e indica que tiene una estructura con simetría hexagonal y grupo espacial $P6mn$. El patrón de difracción corroboró que se obtuvo el CMK-3 reportado por Ryoo [121]. La distancia interplanar del primer plano de difracción (100) es de 8.4 nm menor en comparación con el SBA-15.

4.2.2 Adsorción de Nitrógeno (BET) de CMK-3

En la Figura 4.6 se muestra la isoterma de adsorción-desorción y la gráfica de distribución de diámetros de poros de CMK-3. El S_{BET} fue de 1170 m²/g, el V_{total} de 1.16 cc/g y el D de 3.2 nm. La isoterma corresponde a una isoterma tipo IV y presenta un lazo de histéresis tipo H1 característica de un sólido mesoporoso.

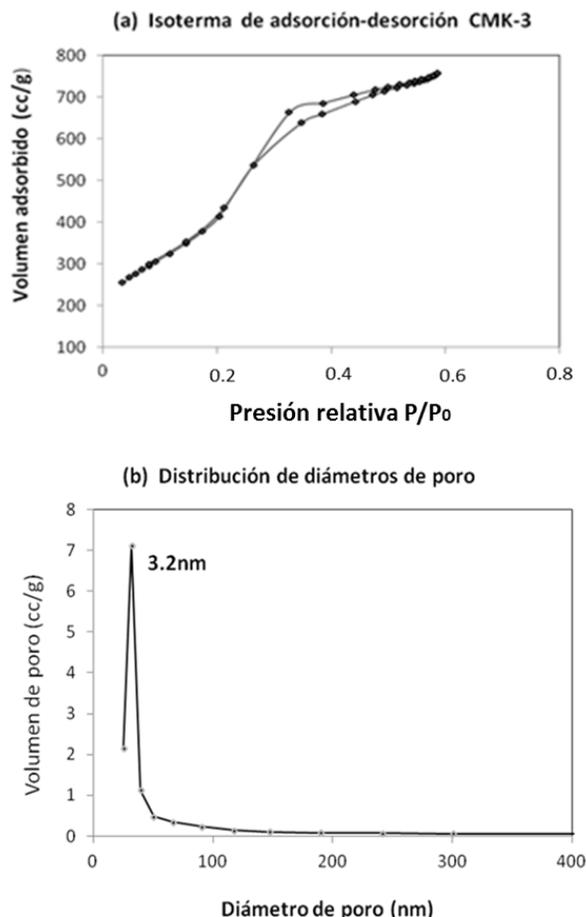


Figura 4.6 Isotherma de adsorción-desorción (a) y distribución de diámetros de poros de CKM-3 (b).

4.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido y EDS de CMK-3

En Figura 4.7 se muestra las micrografías obtenidas por SEM y el espectro del análisis de EDS para la muestra CMK-3. En las imágenes de SEM (a) y (b) se observa una morfología regular y tamaño de partícula uniforme, algunas en forma hexagonal. En la imagen (c) se reporta el espectro de EDS, en donde se observa que el material está constituido de un 96.65 Wt % C y un 3.3 Wt % O. La presencia de oxígeno se puede atribuir a la oxidación del material durante el proceso de síntesis.

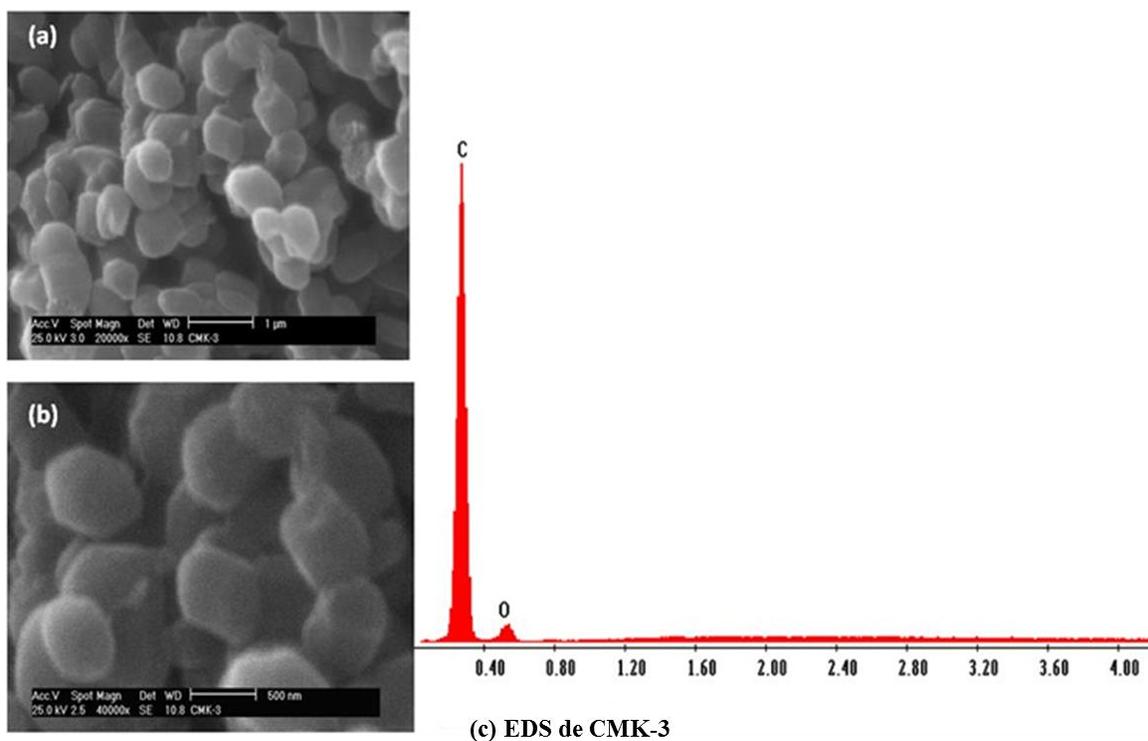


Figura 4.7 Micrografías obtenidas por SEM a 20000x (a) y 40000x (b), y espectro del análisis EDS para la muestra CMK-3 (c).

4.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión de CMK-3

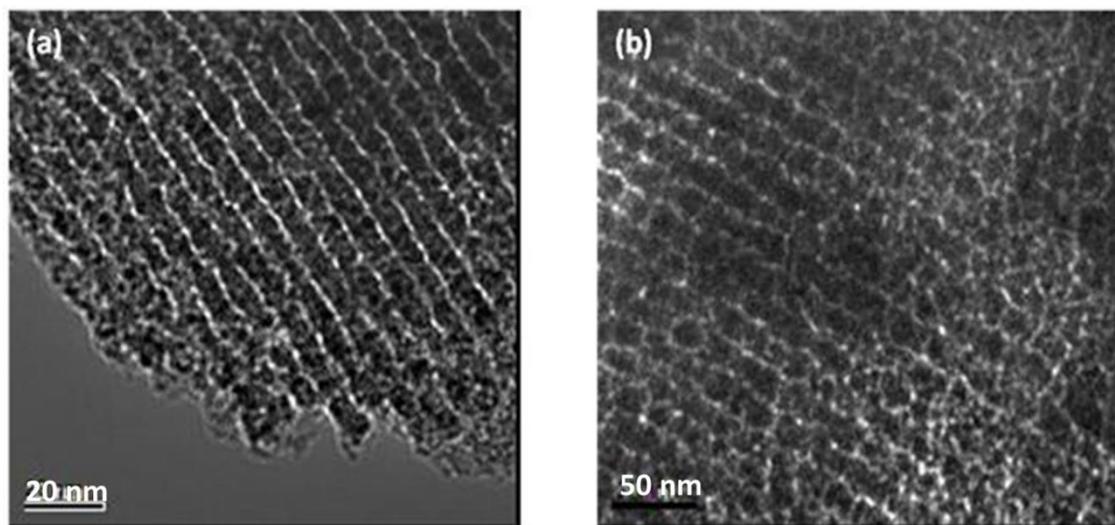


Figura 4.8 Micrografías de CMK-3 obtenidas por TEM.

En la Figura 4.8 se muestran las micrografías obtenidas por TEM de CMK-3. En las imágenes (a) y (b) se observa una estructura porosa ordenada en un sistema hexagonal (tipo panel de abeja) características de este material.

4.2.5 Espectroscopia Raman de CMK-3

La espectroscopia Raman se determinó para confirmar el tipo de carbonos presentes y el orden estructural del material. En la Figura 4.9 se muestra el espectro de Raman del carbón mesoporoso CMK-3, en el que se observa una señal en 1583.76 cm^{-1} que corresponde a la banda G característica de un carbono ordenado tipo grafitico y una señal en 1343.3 cm^{-1} atribuida a la banda D. Esta vibración representa el extremo desordenado de los átomos de carbono en el material, que está compuesto por carbonos tipo sp^3 y sp^2 . El pico D es ligeramente menor que el pico G con una relación de intensidad I_D/I_G igual a 0.84.

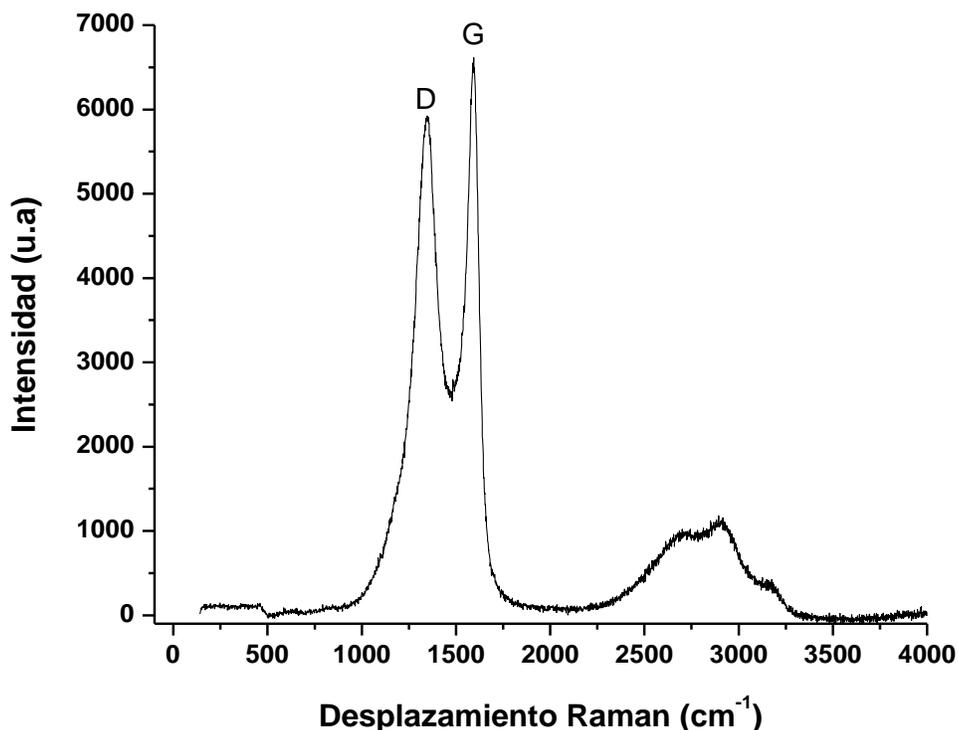


Figura 4.9 Espectro Raman de CMK-3.

4.2.6 Análisis por Infrarrojo de CMK-3

Todos los espectros de FTIR se interpretaron empleando las tablas de J. Zawadzki y J. Coates [118, 122]. En la Figura 4.10 se muestra el espectro de infrarrojo de la muestra CMK-3, en donde se observa una banda en 1734 cm^{-1} correspondiente a la vibración C=O. En 1560 cm^{-1} aparece una banda correspondiente a la vibración C-O. En 1395 cm^{-1} hay bandas que corresponde a la vibración C-C. En 1198 cm^{-1} y 1156 cm^{-1} aparecen las bandas correspondientes a las vibraciones C-O-C. En 884.68 y 851 cm^{-1} hay dos señales que corresponden a la vibración C-H. De acuerdo al análisis por EDS, el espectro de IR y Raman, se puede decir que el material está constituido por átomos de carbono y oxígeno, presenta una parte gráfica y los posibles grupos funcionales formados son: cetonas, ésteres, éteres y derivados de ácidos carboxílicos, aunque cabe mencionar que las señales no están bien definidas

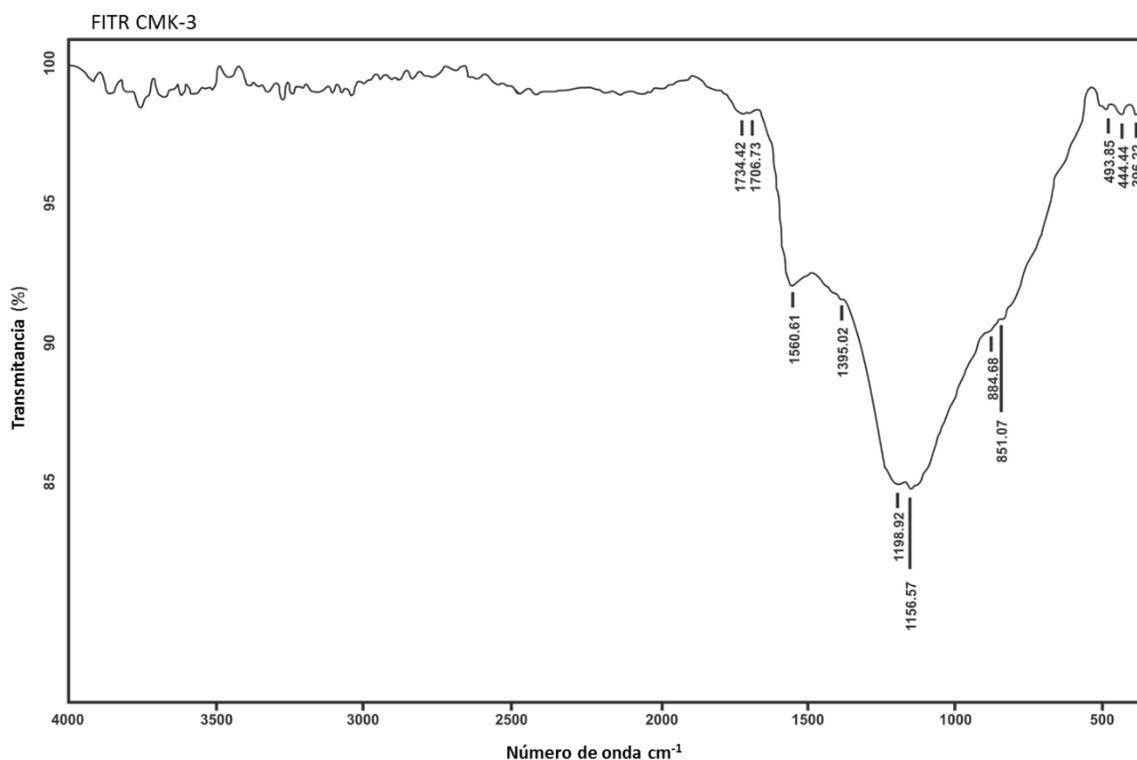


Figura 4.10 Espectro de Infrarrojo de CMK-3.

4.3 Oxidación química de CMK-3 con HNO₃

En las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3 se reportan los resultados del área específica para las muestras de CMK-3 químicamente modificadas en el estudio efecto de la concentración (*C*), tiempo (*t*) y temperatura (*T*) de oxidación.

4.3.1 Efecto de la concentración

En la Tabla 4.1 se muestra el S_{BET} de CMK-3 en el estudio efecto de la concentración (*C*). En esta serie de experimentos se esperaba que el área específica del material disminuyera al aumentar la concentración del HNO₃, como consecuencia de la oxidación, sin embargo, en los resultados mostrados en la Tabla 4.1, no se observan cambios significativos respecto a la muestra CMK-3 sin oxidar. La muestra oxidada a una concentración de ácido nítrico del 70 % (v/v) mostró una ligera disminución en el área específica, por lo que se eligió para realizar los experimentos del efecto del tiempo y temperatura de oxidación.

Tabla 4.1 Condiciones para evaluar el efecto de la concentración.

Temperatura °C	Tiempo h	Concentración de HNO ₃ en % (v/v)	Área m ² /g
25	2	25	1170
25	2	50	1168
25	2	70	1148

4.3.2 Efecto de la temperatura

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados del estudio efecto de la temperatura (*T*) de oxidación, en ella se observa que el área específica disminuye cuando se incrementa la temperatura de oxidación.

Tabla 4.2 Condiciones para evaluar el efecto de la temperatura de oxidación.

Temperatura °C	Tiempo h	Concentración de HNO ₃ en % (v/v)	Área m ² /g	Muestra
25	2	70	1148	CMK-3A
50	2	70	1120	CMK-3B
70	2	70	1103	CMK-3C

La muestra oxidada a 70 °C y 70 % (v/v) se tomó como referencia para realizar la serie de experimentos efecto del tiempo (t). Estas muestras fueron nombradas CMK-3A, CMK-3B y CMK-3C.

4.3.3 Efecto del tiempo

En la Tabla 4.3 se muestran los resultados del estudio efecto del tiempo en la que se observa que el área específica disminuye considerablemente con el incremento del tiempo, principalmente cuando se incrementa a 12h.

Tabla 4.3 Condiciones para evaluar el efecto del tiempo de oxidación.

Temperatura °C	Tiempo h	Concentración de HNO ₃ en % (v/v)	Área m ² /g	Muestra
70	2	70	1103	CMK-3C
70	5	70	1072	CMK-3D
70	12	70	944	CMK-3E

En esta serie de experimentos se observa que el tiempo es la variable que más efecto tiene en la oxidación de CMK-3, esto posiblemente se deba a que la oxidación del material está dominada por procesos de difusión. Estas muestras fueron nombradas CMK-3D y CMK-3E. Las condiciones experimentales de la muestra CMK-3C de la Tabla 4.2 son iguales a las reportadas en la muestra Tabla 4.3.

4.4 Caracterización por SEM y EDS para CMK-3 oxidadas

Las muestras de las Tablas 4.2 y 4.3 fueron caracterizadas por SEM, FTIR y EDS de tal forma que se determinó la composición química de los materiales, la formación de grupos funcionales y se observaron los cambios en la morfología del material después de la oxidación. Las muestras de la Tabla 4.1 no fueron caracterizadas, debido a que los cambios en el área específica no fueron significativos.

4.4.1 Muestra CMK-3A

4.4.1.1 Microscopía Electrónica de Barrido y EDS de CMK-3A

En la Figura 4.11 se muestran las micrografías obtenidas por SEM y el espectro de EDS para la muestra CMK-3A. En las imágenes de SEM (a) y (b) se observa una morfología regular y tamaño de partícula uniforme, la forma hexagonal se conserva aún después de la oxidación. En el análisis de EDS indica que el material está constituido por el 94.99 Wt % de C y 5.01 Wt % de O.

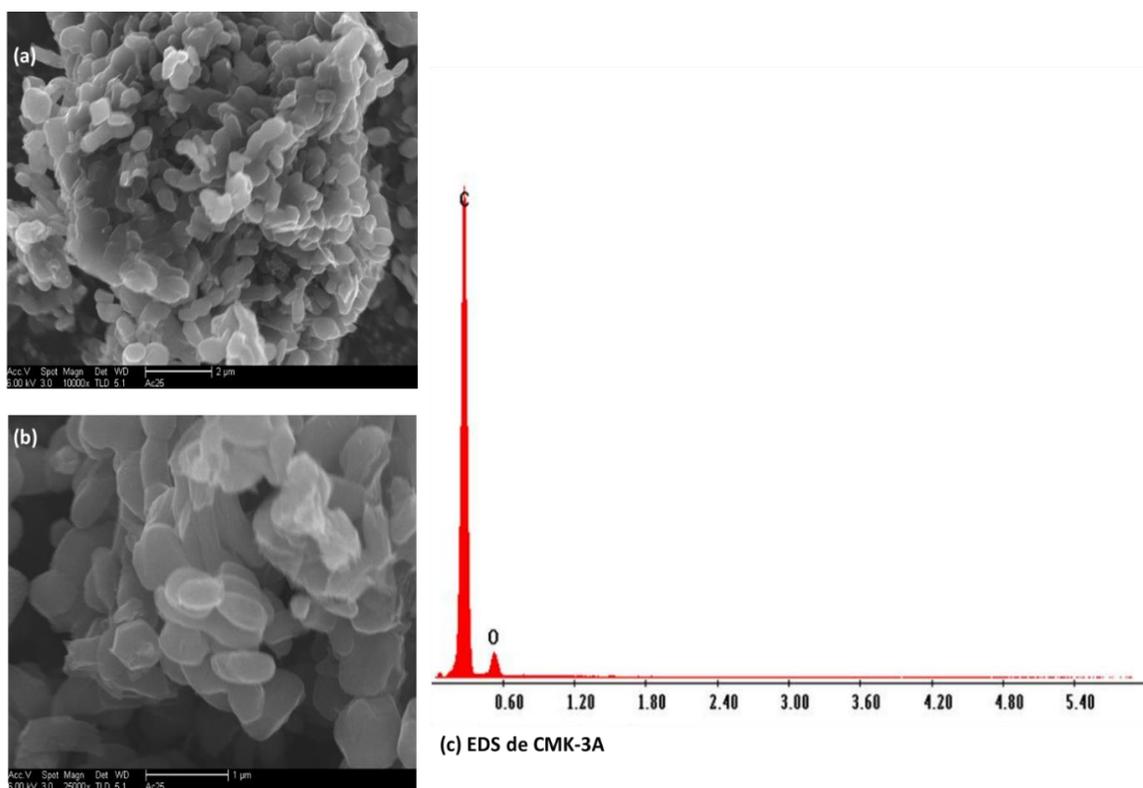


Figura 4.11 Micrografías obtenidas por SEM a 10000x (a) y 25000x (b), y espectro del análisis por EDS para la muestra CMK-3A (c).

4.4.1.2 Análisis por Infrarrojo de CMK-3A

En la Figura 4.12 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido por FTIR de la muestra CMK-3A, donde se observa una banda a 2914 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-H de metilo y en 2846 cm^{-1} la banda correspondiente a la vibración C=C. En 1738 cm^{-1} se observa una señal correspondiente a la vibración C=O. En 1568 cm^{-1} aparece una banda que corresponde a la vibración C-O y en 1438 cm^{-1} la vibración C-C. En 1152 cm^{-1} y 1079.88 cm^{-1} estas bandas corresponden a la vibración C-O-C. En 654 y 632.75 cm^{-1} corresponden a las vibraciones C-H. En este espectro se observan picos más definidos en la zona de 1770 a 1000 cm^{-1} en comparación con el espectro de la muestra CMK-3 sin oxidar y aparecen las señales de 2914 cm^{-1} y 2846 cm^{-1} . De acuerdo a este análisis se puede decir que los posibles grupos funcionales presentes en material son: cetonas, ésteres, éteres, grupos C-H, C=C y derivados de ácidos carboxílicos.

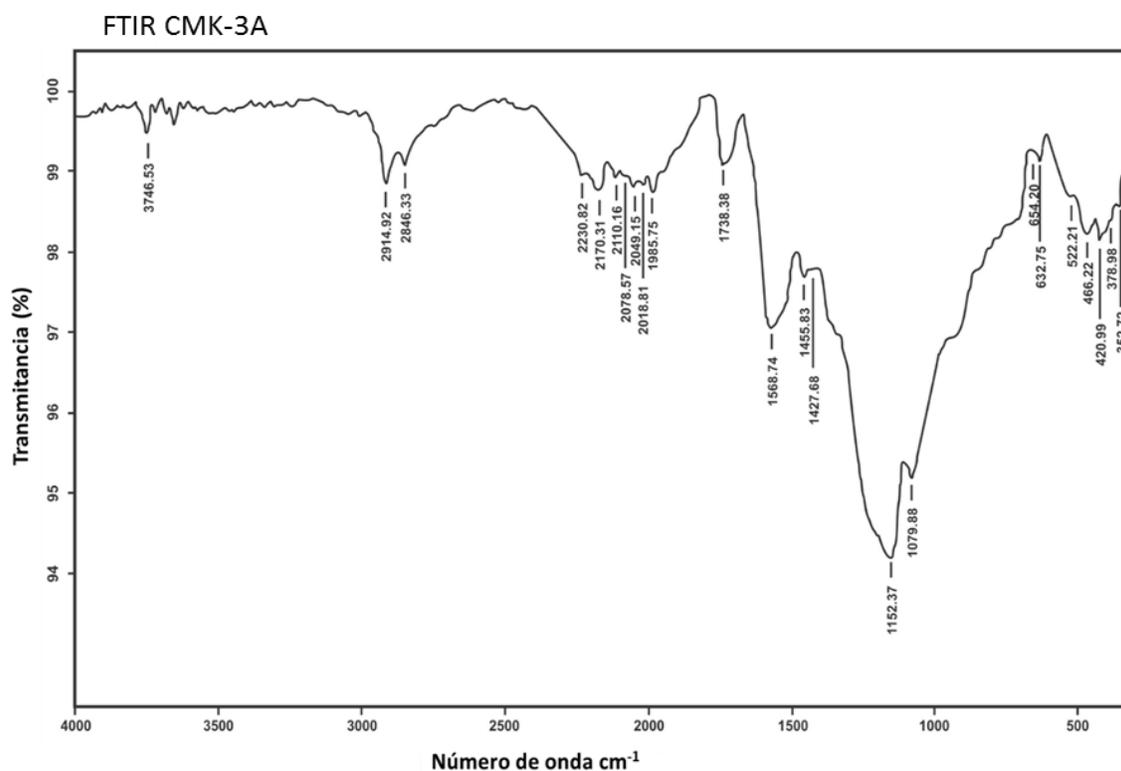


Figura 4.12 Espectro de Infrarrojo de CMK-3A.

4.4.2 Muestra CMK-3B

4.4.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido y EDS de CMK-3B

En la Figura 4.13 se muestra las micrografías obtenidas por SEM y el espectro de EDS para la muestra CMK-3B. En las imágenes de SEM (a) y (b) se observan cambios en la morfología del material debido al proceso de oxidación. El esta muestra el tamaño de las partículas no se presenta de manera uniforme, sino en aglomeradas de diferentes formas, en algunas zonas se conserva la forma hexagonal. En la imagen (c) se reporta el análisis de EDS que indica que el material está constituido por el 94.89 Wt % de C y 5.11 Wt % de O.

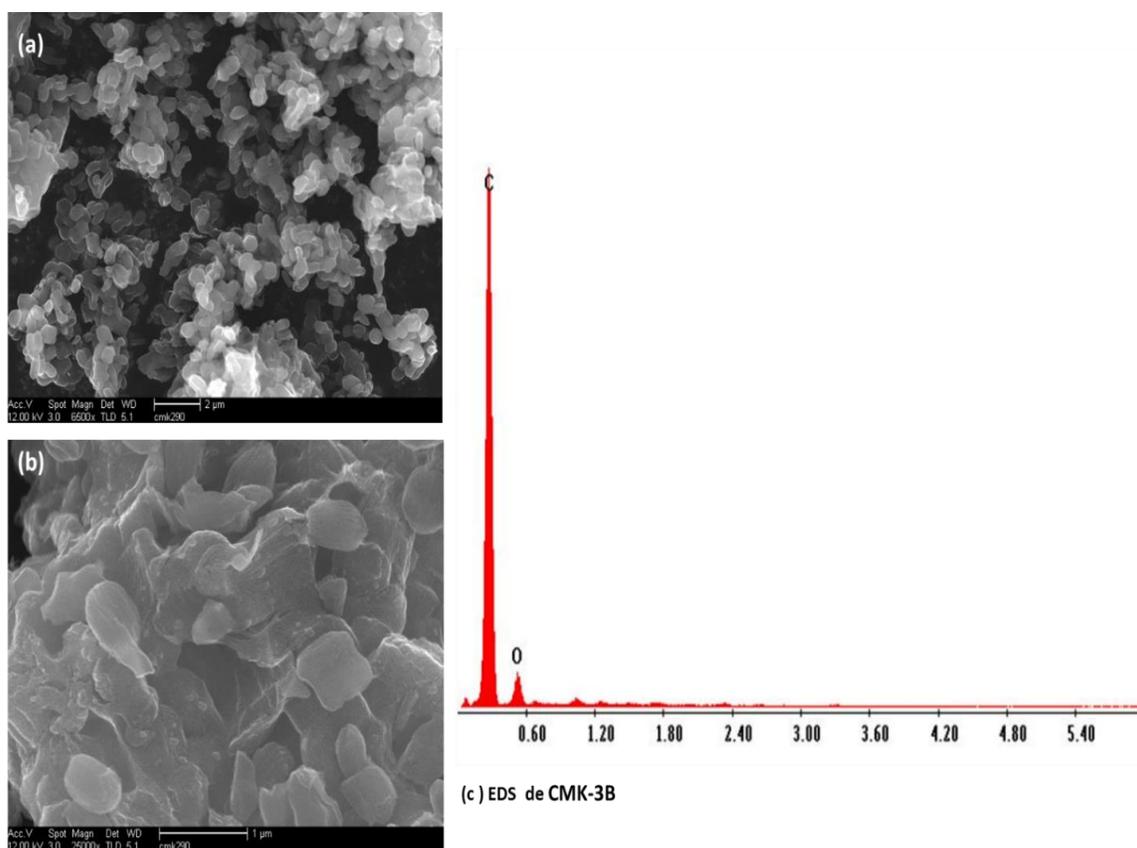


Figura 4.13 Micrografías de SEM obtenidas a 6500x (a) y 25000x (b), y espectro del análisis EDS para la muestra CMK-3B (c).

4.4.2.2 Análisis por Infrarrojo de CMK-3B

En la Figura 4.14 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido por FT-IR de la muestra CMK-3B, donde se observa una banda a 2914 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-H de metilo y en 2847 cm^{-1} la banda correspondiente a la vibración C=C. En 1740 cm^{-1} corresponde a la vibración C=O. En 1572 cm^{-1} aparece una banda que corresponde a la vibración C-O. En 1438 cm^{-1} a la vibración C-C. En 1117 cm^{-1} y 1073.13 cm^{-1} corresponden a la vibración C-O-C. En 683 y 628.1 cm^{-1} corresponden a la vibración C-H. En este espectro se observan picos más definidos en comparación con el espectro CMK-3 y CMK-3A, principalmente en la zona de 2100 a 1000 cm^{-1} . De acuerdo a este análisis se puede decir que los posibles grupos funcionales presentes en material son: cetonas, ésteres, éteres y grupos C-H, C=C.

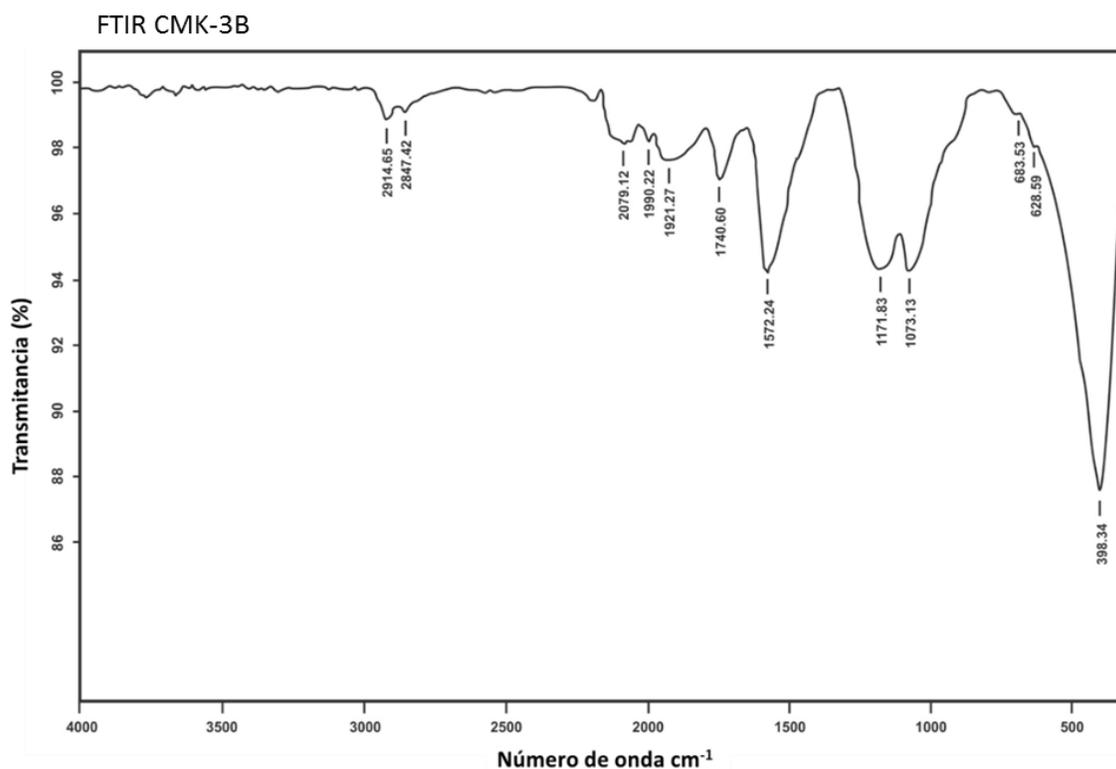


Figura 4.14 Espectro de Infrarrojo de CMK-3B.

4.4.3 Muestra CMK-3C

4.4.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido y EDS de CMK-3C

En la Figura 4.15 se muestran las micrografías obtenidas por SEM y el espectro de EDS para la muestra CMK-3C. En las imágenes de SEM (a) se observan cambios en la morfología del material debido al proceso de oxidación y en la imagen (b) se observan algunas partículas en forma hexagonal. En la imagen (c) se reporta el análisis de EDS que indica que el material está constituido por el 92.99 Wt % de **C** y 7.01 Wt % de **O**.

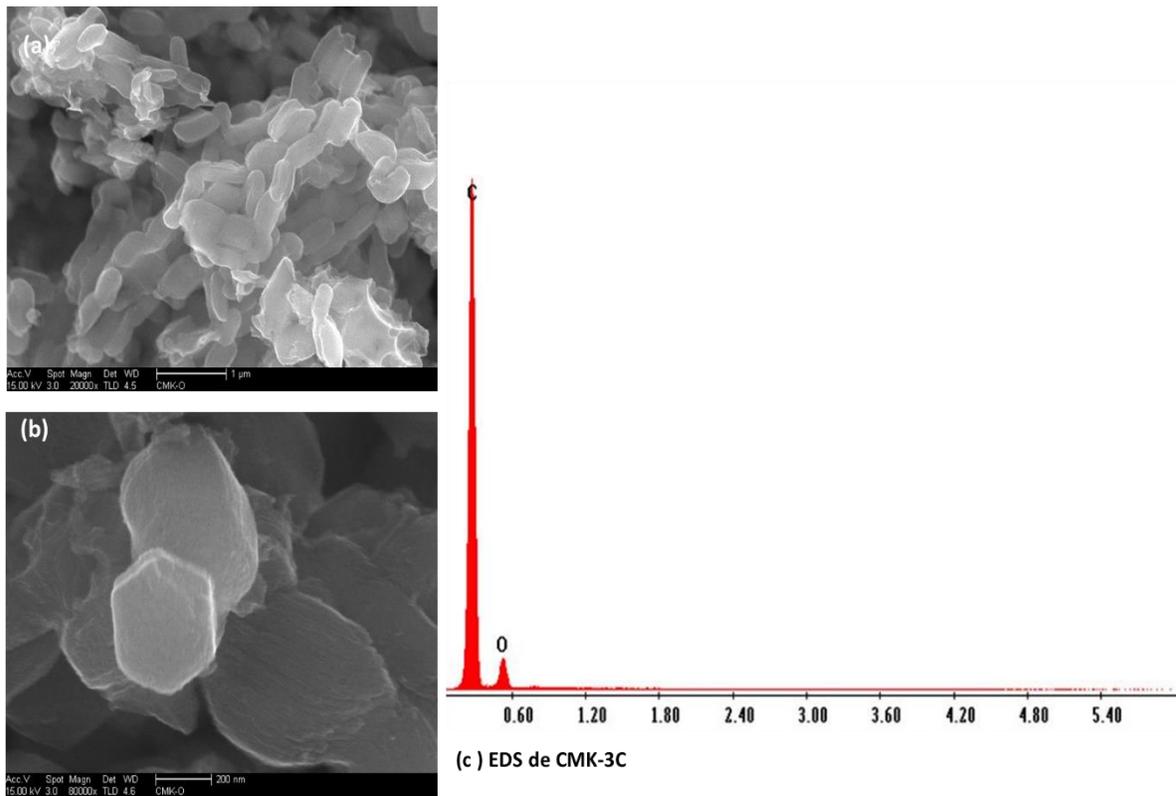


Figura 4.15 Micrografías de SEM obtenidas a 20000x (a) y 80000x (b), y espectro del análisis EDS para la muestra CMK-3C (c).

4.4.3.2 Análisis por Infrarrojo de CMK-3C

En la Figura 4.16 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido por FT-IR para la muestra CMK-3C, donde se observa una banda a 2913 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-H de metilo y en 2847 cm^{-1} una banda correspondiente a la vibración C=C. En 1883 y 1574 cm^{-1} corresponde a la vibración C-O. En 1734 cm^{-1} corresponde a la vibración C=O. En 1438 cm^{-1} a la vibración C-C. En 1137 cm^{-1} y 1101 cm^{-1} corresponden a la vibración C-O-C. En 908.57 y 830.69 cm^{-1} corresponden a las vibraciones C-O. En 422.52 cm^{-1} a la vibración C-H. En este espectro se observan picos más definidos en comparación con el espectro CMK-3, CMK-3A y CMK-3B principalmente en la zona de 2100 a 1000 cm^{-1} . De acuerdo a este análisis se puede decir que los posibles grupos funcionales presentes en material son: cetonas, ésteres, éteres y grupos C-H, C=C.

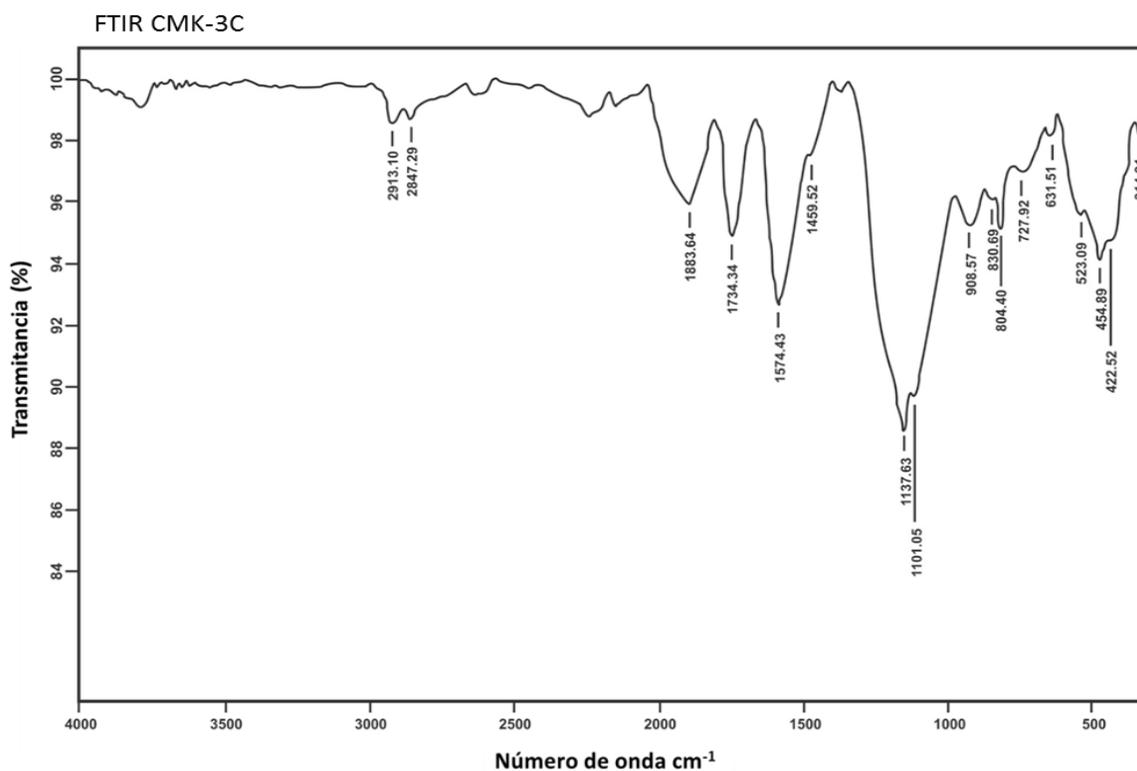


Figura 4.16 Espectro de Infrarrojo de CMK-3C.

4.4.4 Muestra CMK-3D

4.4.4.1 Microscopía Electrónica de Barrido y EDS de CMK-3D

En la Figura 4.17 se muestra las micrografías obtenidas por SEM y el espectro de EDS para la muestra CMK-3D. En las imágenes de SEM (a) se observan cambios en la morfología del material debido al proceso de oxidación y en la imagen (b) se observan algunas partículas en forma hexagonal. En la imagen (c) se reporta el análisis de EDS que indica que el material está constituido por el 91.1 Wt % de C y 8.89 Wt % de O.

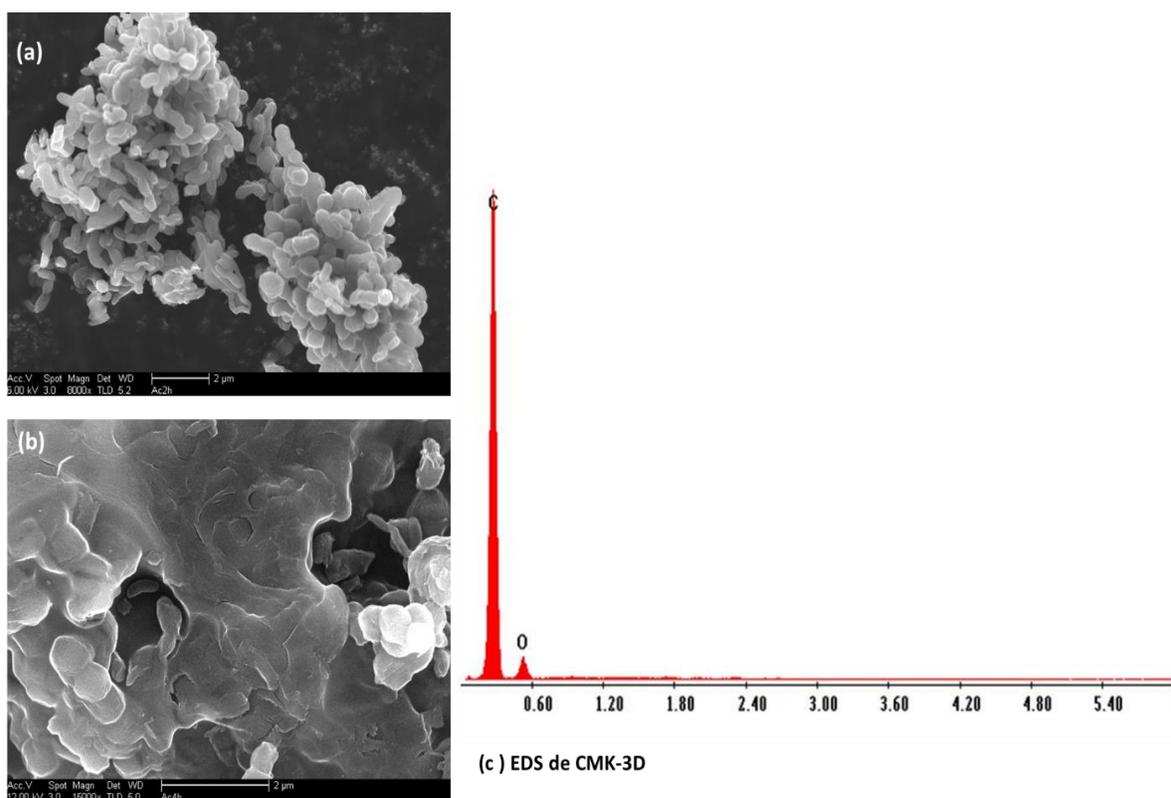


Figura 4.17 Micrografías de SEM obtenidas a 8000x (a) y 15000x (b), y espectro del análisis EDS para la muestra CMK-3D (c).

4.4.4.2 Análisis por Infrarrojo de CMK-3D

En la Figura 4.18 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido por FTIR para la muestra CMK-3D, donde se observa una banda a 2914 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-H de metilo. En 2181.88 cm^{-1} observa una vibración C=C. En 1736 cm^{-1} corresponde a la vibración C=O. En 1574 cm^{-1} aparece una banda que corresponde a la vibración C-O. En 1459 cm^{-1} la vibración C-C. En 1140 cm^{-1} y 1101.22 cm^{-1} estas bandas corresponden a la vibración C-O-C. En 908.77 y 833.52 cm^{-1} corresponden a la vibración C-O. En este espectro se observan picos más definidos, la banda en 1736 cm^{-1} presenta mayor intensidad en comparación con la banda presente en los espectros de las muestras CMK-3, CMK-3A, CMK-3B y CMK-3C. De acuerdo a este análisis se puede decir que los posibles grupos funcionales presentes en material son: cetonas, ésteres, éteres y grupos C-H, C=C.

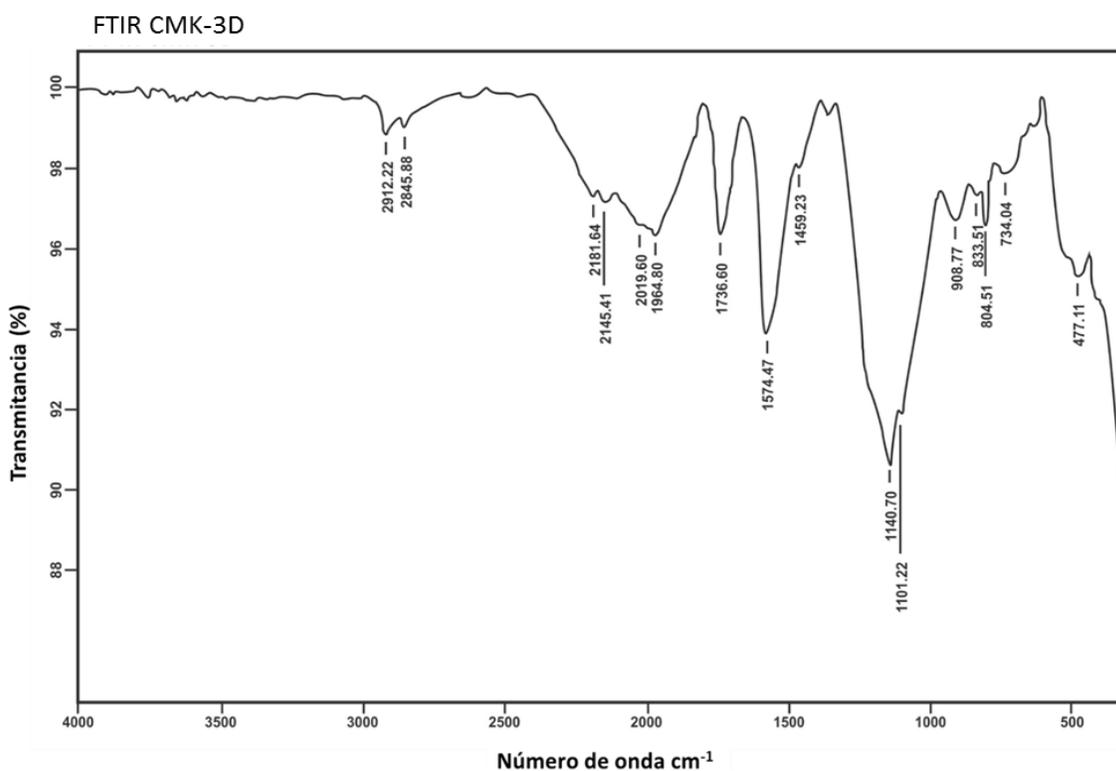


Figura 4.18 Espectro de Infrarrojo de CMK-3D.

4.4.5 Muestra CMK-3E

4.4.5.1 Microscopía Electrónica de Barrido y EDS de CMK-3E

En la Figura 4.19 se muestra las micrografías obtenidas por SEM y el espectro de EDS para la muestra CMK-3E. En las imágenes de SEM (a) se observa que la morfología del material sufrió cambios y en la imagen (b) se observan zonas deterioradas debido a proceso de oxidación y formación de partículas esféricas que no fueron observadas en las micrografías de las muestras anteriores. En la imagen (c) se reporta el análisis de EDS indica que el material está constituido por el 85.20 Wt % de C y 14.80 Wt % de O.

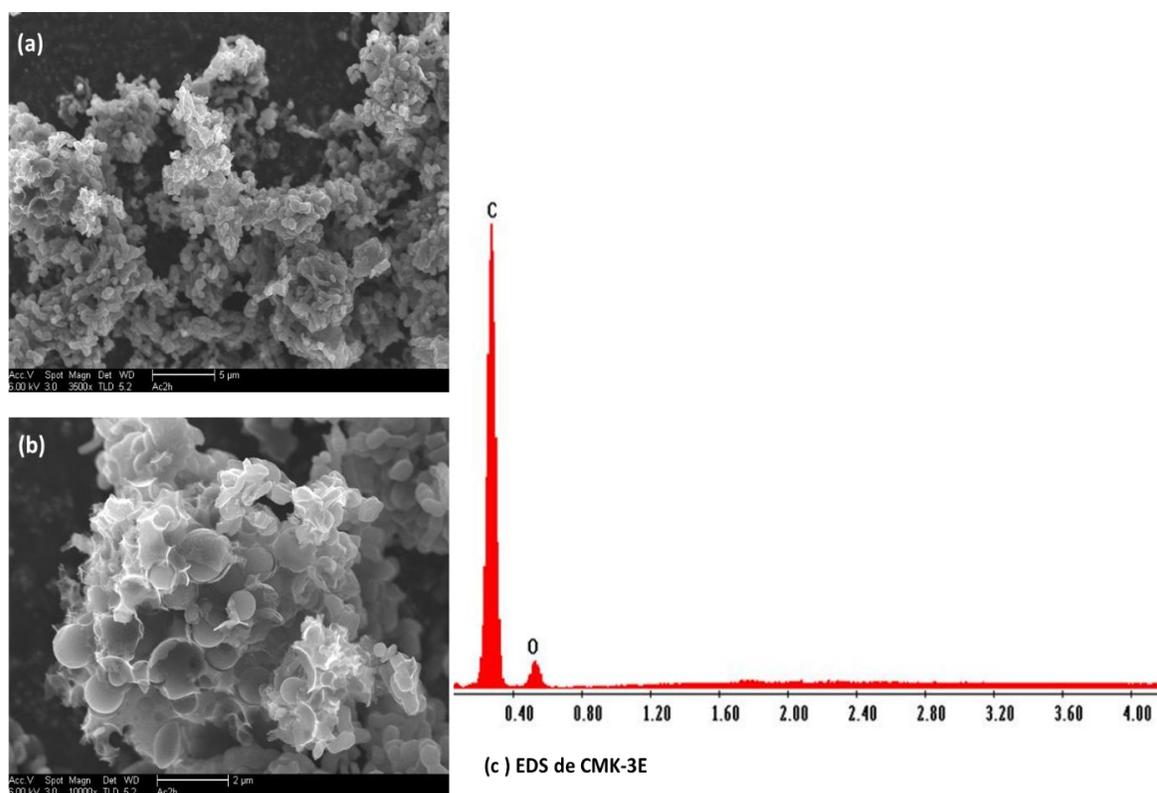


Figura 4.19 Micrografías de SEM obtenidas a 3500x (a) y 10000x (b), y espectro del análisis EDS para la muestra CMK-3E (c).

4.4.5.2 Análisis por Infrarrojo de CMK-3E

En la Figura 4.20 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido por FTIR para la muestra CMK-3E, donde se observa una vibración en 1729.66 cm^{-1} corresponde a la vibración C=O. En 1579 cm^{-1} aparece una banda que corresponde a la vibración C-O. En 1458 cm^{-1} la vibración C-C. En 1223 , 1096 y 1152.13 cm^{-1} estas bandas corresponden a la vibración C-O-C. En 926 y 628.08 cm^{-1} corresponden a la vibración C-H. En este espectro se observan que las bandas entre 3000 y 1800 cm^{-1} desaparecen. De acuerdo a este análisis se puede decir que los posibles grupos funcionales presentes en material son: cetonas, ésteres, éteres y grupos C-H y C=C.

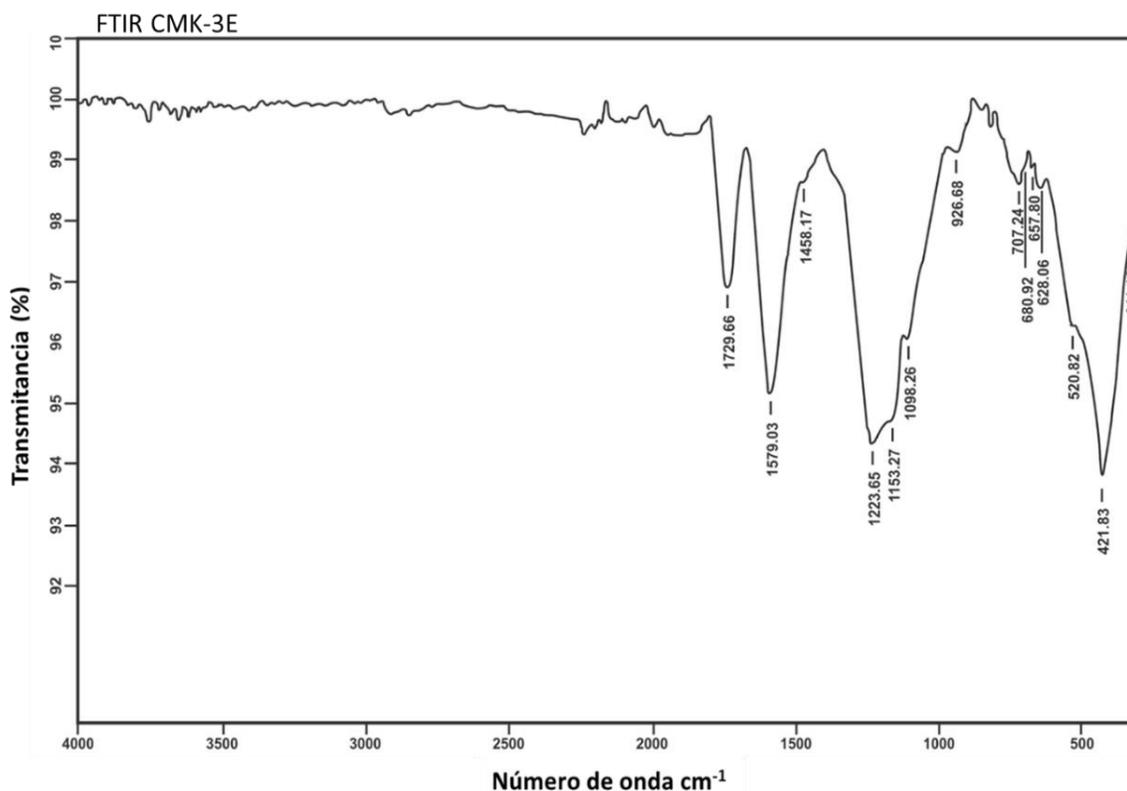


Figura 4.20 Espectro de Infrarrojo de CMK-3E.

4.4.5.3 Análisis por Espectroscopia Raman para CMK-3 oxidadas

Las muestras oxidadas CMK-3A, CMK-3B, CMK-3C, CMK-3D, CMK-3E fueron analizadas por espectroscopia Raman con el fin de observar cambios en la intensidad y anchura de las bandas D y G. En la Figura 4.21 podemos observar que la intensidad y anchura de las bandas para las muestras oxidadas se mantiene después de la oxidación y son similares a las reportadas en el espectro de Raman de la muestra CMK-3 sin oxidación sección 4.2.5. Un cambio en la intensidad y anchura de las bandas indicaría poca regularidad en la parte gráfica del material.

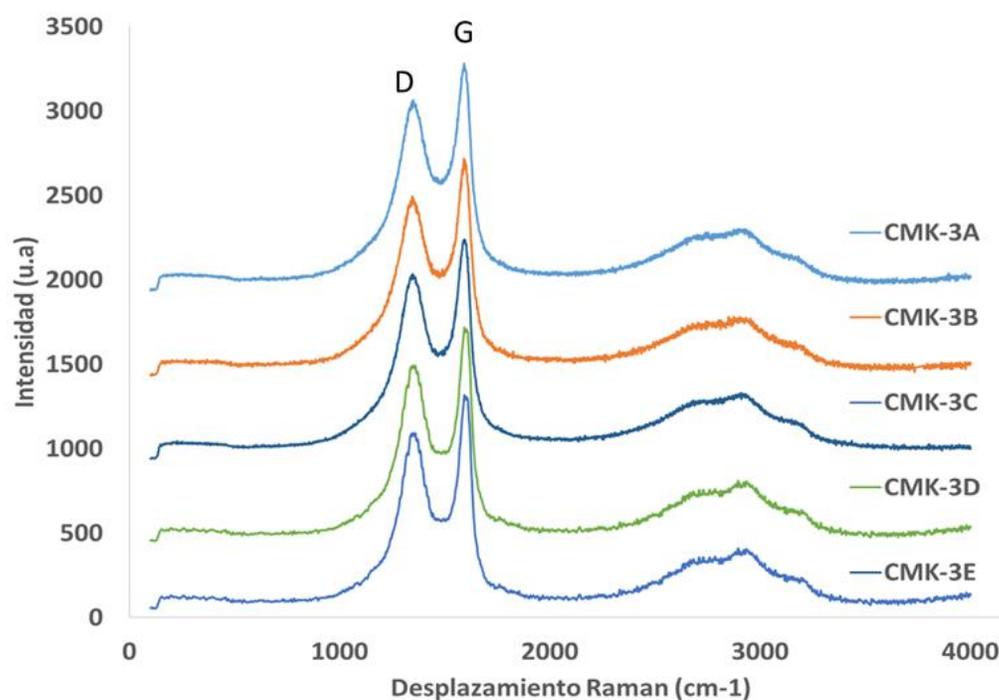


Figura 4.21 Espectros Raman de las muestras CMK-3A, CMK-3B, CMK-3C, CMK-3D y CMK-3E.

4.5 ANÁLISIS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

4.5.1 Análisis por Adsorción de Nitrógeno (BET) y EDS

En la Tabla 4.4 se muestran los resultados del área específica y el análisis de la composición elemental determinada por EDS para las muestras CMK-3, CMK-3A, CMK-3B, CMK-3C, CMK-3D y CMK-3E. En la Tabla 4.4 se observa que el efecto de la temperatura bajo las condiciones experimentales descritas en la sección 3.3.1, no modifica considerablemente el

área específica del material. El análisis del oxígeno superficial determinado por SEM-EDS no muestra cambios significativos con el incremento de la temperatura como se observa en las muestras CMK-3A y CMK-3B con el 5.01 y 5.11 Wt % de oxígeno respectivamente. La presencia de oxígeno en la superficie del material, después de la activación, indica la presencia de grupos funcionales.

Tabla 4.4 Parámetros de área específica y la composición elemental determinada por EDS para las muestras CMK-3, CMK-3A, CMK-3B, CMK-3C, CMK-3D y CMK-E.

Muestra	Área específica (m ² /g)	C (%Wt)	O (%Wt)
CMK-3	1170	96.65	3.35
CMK3A	1148	94.99	5.01
CMK-3B	1120	94.89	5.11
CMK-3C	1103	92.99	7.01
CMK3D	1072	91.11	8.89
CMK-3E	944	85.20	14.80

En la Tabla 4.4, también se observa que cuando el tiempo de oxidación aumenta, el área específica disminuye, principalmente en las muestras CMK-3C, CMK-3D y CMK-3E. El análisis por EDS muestra un aumento en el oxígeno superficial del material y una disminución en el porcentaje de carbono en comparación con la muestra de CMK-3 no oxidada. Para la muestra CMK-3E, cuando el tiempo de oxidación se aumenta a 12 h, el porcentaje de oxígeno superficial aumenta significativamente [123]. Los posibles grupos funcionales identificados en todas las muestras son: cetonas, ésteres, éteres y son sitios activos en los que se lleva a cabo la adsorción de los iones metálicos.

4.6 Adsorción de (Cd)II y (Pb)II sobre CMK-3 oxidado

Se evaluó la capacidad de adsorción de Pb(II) y Cd(II) en las muestras reportadas en la Tabla 4.2 y 4.3. En la Figura 4.22 se muestran los resultados de la capacidad de adsorción Cd(II) y Pb(II) a 25°C y pH 5 con una concentración de adsorbato 0.3 mM para las muestras oxidadas en función del tiempo y temperatura. El carácter hidrofóbico del CMK-3 no permite el acceso de la solución a los poros, por lo que no fue posible determinar su capacidad de adsorción.

En la gráfica (a) de la Figura 4.22 se reporta la capacidad de la adsorción de Pb(II) y Cd(II) para las muestras CMK-3A, CMK-3B, CMK-3C, oxidadas a 25, 50 y 70 °C para el estudio

efecto de la temperatura. La capacidad de adsorción de Pb(II) en los tres casos es mayor que la de Cd(II) y muestra una dependencia con el incremento de la temperatura de oxidación. En términos de energía cinética, el incremento en la temperatura aumenta el número de moléculas capaces de vencer la energía de activación y promueve la formación de grupos oxigenados sobre la superficie del material [123, 124].

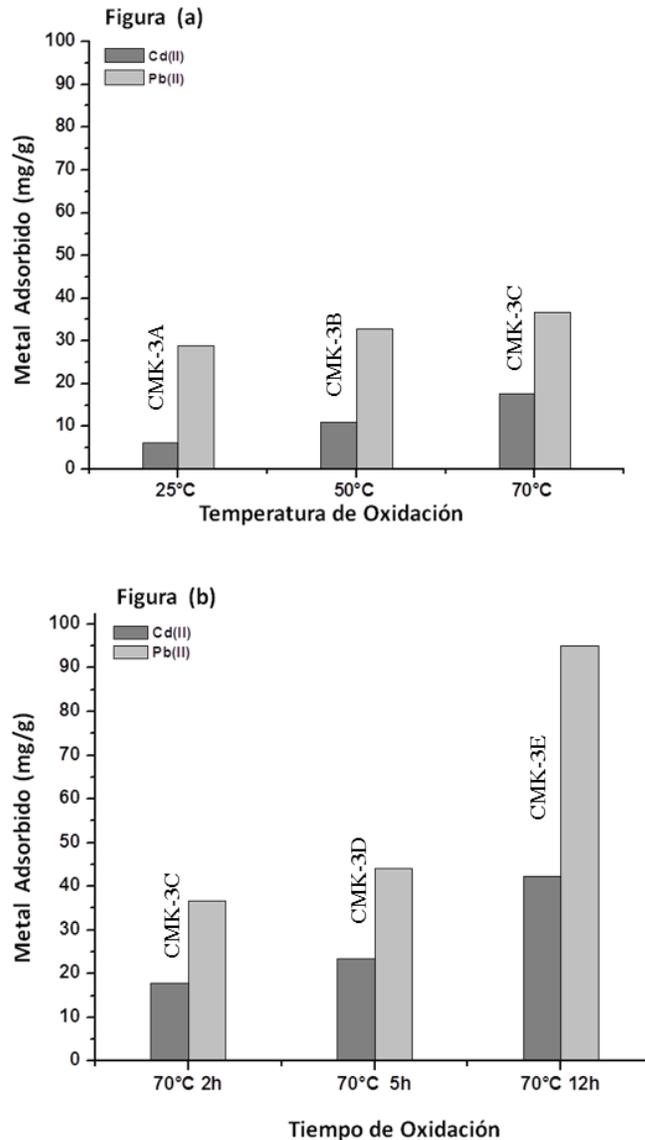


Figura 4.22 En la Figura (a) y (b) se muestran las gráficas de la adsorción de Cd(II) y Pb(II) a 25°C y pH 5 con una concentración de adsorbato 0.3 mM. En la Figura (a) se reporta el efecto de la temperatura de oxidación para las muestras CMK-3A, CMK-3B, CMK-3C. En la Figura (b) se reporta el efecto del tiempo de oxidación para las muestra CMK-3C, CMK-3D y CMK-3E.

En la gráfica (b) de la Figura 4.22 se reporta la capacidad de adsorción de Pb(II) y Cd(II) para las muestras CMK-3C, CMK-3E, CMK-3D, oxidadas a 2, 5 y 12 h respectivamente para el estudio efecto del tiempo. Para ambos iones, la adsorción del metal aumenta tres veces para las muestras CMK-3E oxidada a 12h. En la Tabla 4.4, se puede observar que la concentración de oxígeno aumenta con el tiempo de oxidación. La muestra CMK-3E oxidada a 12 h mostró la mayor capacidad de adsorción. La adsorción de plomo y cadmio aumenta con el incremento del tiempo de oxidación, siendo mayor la adsorción de Pb(II) que la de Cd(II). Esto posiblemente se debe a que la molécula oxidante (HNO_3) requiere de tiempo para difundirse y reaccionar en los poros del material, esto es apoyado por la observación de que el tiempo es la variable que genera más sitios activos.

Los resultados anteriores indican que las variables experimentales: Concentración del ácido (C), tiempo (t) y temperatura (T) de oxidación determina la formación de grupos funcionales y, para las condiciones de reacción ensayadas, el arreglo estructural y el área específica se conservan. El incremento de oxígeno en la superficie está directamente relacionado con la capacidad de adsorción del carbón mesoporoso, en la Figura 4.22 se corrobora esta tendencia. La capacidad de adsorción de los iones metálicos sobre CMK-3A, B, C, D, y E depende principalmente de los grupos funcionales presentes en la superficie del material y las condiciones a las que se lleve a cabo la adsorción como pH, temperatura, etc. El pH es un parámetro que afecta la capacidad de adsorción de iones metálicos, ya que la carga de la superficie del adsorbente puede ser modificada por un cambio en el pH de la solución [124-126]. Para todos los casos la capacidad de adsorción de Pb(II) es mayor que la de Cd(II).

Este hecho se puede explicar mediante las propiedades fisicoquímicas de los iones. En este caso, el radio iónico, la esfera de coordinación, la solubilidad y la electronegatividad son consideradas. Estas propiedades se presentan en la Tabla 4.5. El radio iónico del Pb(II) es más grande que el Cd(II), esto implica que el Pb(II) es capaz de unirse con mayor número de grupos oxigenados, ya que su esfera de coordinación es más grande, por lo tanto, tiene más probabilidades de formar un enlace con grupos oxigenados distantes. La solubilidad se relaciona con la disponibilidad de los iones en solución acuosa, aunque las sales de nitrato de Pb(II) y Cd(II) son solubles en solución acuosa y considerando la pequeña diferencia que existe en la constante del producto de solubilidad pK_s , el Pb(II) es más soluble que el Cd(II), por lo tanto, la posibilidad de que el Pb(II) reaccione con la superficie del material es mayor

que para el Cd(II) [127, 128]. Por otra parte, el Pb(II) es más electronegativo que el Cd(II), cuando esta es mayor de 1.5, los iones metálicos hidratados son más ácidos en comparación de otros iones con carga y radio atómico similar [129].

Considerando lo anterior el Pb(II) es un donante de protones, por lo tanto, la interacción de la superficie de Pb(II) sobre la superficie del material, es más fuerte que las interacciones formadas por el Cd(II). Los criterios aceptados para cada una de las propiedades mencionadas predice que la cantidad de Pb(II) adsorbida es mayor que la de Cd(II), como se ha reportado en trabajos experimentales y que se obtuvieron en el presente [128, 130, 131].

Tabla 4.5 Propiedades físicas y químicas de los iones metálicos Pb(II) y Cd(II).

Metal	Electronegatividad (Pauling)	Radio iónico (pm)	Constantes Producto de solubilidad pK_{sp}
Pb ²⁺	2.33 ^a	133 ^a	14.92 ^b
Cd ²⁺	1.69 ^a	109 ^a	13.6 ^b

Referencia 128^a y 130^b

Por otra parte, la evidencia experimental y la literatura [126] siguen que el mecanismo de adsorción de los iones metálicos se lleva a cabo por fisisorción. En la fisisorción, los iones Pb(II) o Cd(II) se pueden encontrar unidos a la superficie del material mediante fuerzas de Van der Waals e interacciones electroestáticas débiles [23, 128, 131]. En la Figura 4.23 se muestra un posible mecanismo de adsorción de los metales sobre la superficie de CMK-3 oxidada. Como ya se mencionó anteriormente, el radio iónico del Pb(II) es más grande que el Cd(II) e incrementa la probabilidad de formar tres tipos posibles uniones de los iones metálicos sobre la superficie del material como los que se observan en la Figura 4.23.

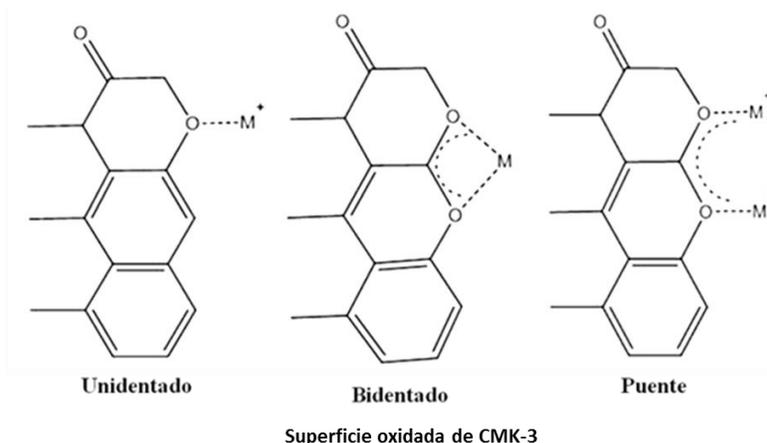


Figura 4.23 Posible mecanismo de adsorción de Pb(II) y Cd(II) sobre la superficie oxidada de CMK-3.

4.6.1 Isotherma de adsorción de Pb(II) y Cd(II)

La muestra CMK-3E presentó mayor capacidad de adsorción, por lo que se eligió para realizar las isothermas de adsorción. En la Figura 4.24 se muestran las isothermas de adsorción de Cd(II) y Pb(II) a 25°C y pH 5. De acuerdo a la información experimental obtenida ambas isothermas se ajustan al modelo de Langmuir. El modelo de Langmuir está relacionado con el número de capas de adsorbato en la superficie del adsorbente y su dependencia con la concentración de adsorbato en la solución. En este modelo también, la adsorción sobre la superficie del material es homogénea, las moléculas no se desplazan por la superficie del adsorbente y no hay interacción entre las moléculas adsorbidas [23, 130, 132]. Las constantes de estas isothermas se obtuvieron mediante una regresión lineal y se presentan en la Figura 4.24. La capacidad de adsorción determinada experimentalmente para Cd(II), fue de 40.4 mg/g y para Pb(II) de 94 mg/g a las condiciones experimentales descritas anteriormente. Los valores obtenidos siguen la misma tendencia que otros materiales de carbono reportado en la literatura. Por ejemplo la capacidad de adsorción para un ox-MWCTNs es de 27.4 mg/g para Pb(II) y 7.1 mg/g para Cd(II) [126], mientras que un carbón activado adsorbe 93.4mg/g de Cd(II) [133].

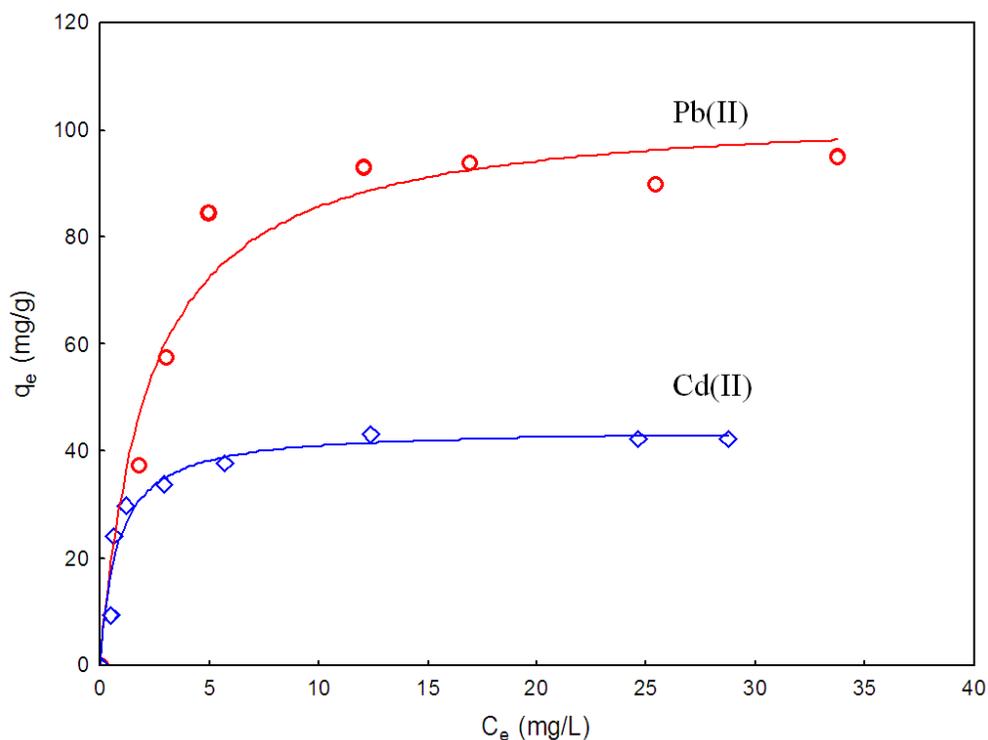


Figura 4.24 Isoterma de adsorción de Cd(II) y Pb(II) sobre la muestra CMK-3E a 25 °C y pH 5. Las líneas representan el ajuste de los datos a la ecuación de Langmuir. Las constantes de Langmuir para Cd: $a= 44.13$ mg/g, $b= 1.2904$ L/mg y $R^2=0.9771$, y para Pb: $a=104.48$ mg/g, $b= 0.4530$ L/mg y $R^2=0.9817$.

4.7 Caracterización estructural

4.7.1 Análisis por Adsorción de Nitrógeno (BET)

En la Tabla 4.6 se reportan los resultados de las propiedades texturales para las muestras CMK-3, CMK-3E, CMK 3E-O-Pb y CMK 3E-O-Cd. El diámetro de poro se mantiene constante en todas las muestras, lo que indica que el arreglo estructural del material se conserva después de la oxidación y adsorción de los iones metálicos, en la Figura 4.25 se muestra esta tendencia. El S_{BET} y V_{total} de las muestras CMK-3E-O-Cd y CMK-3E-O-Pb disminuye en comparación con la muestra CMK-3E debido a que los iones metálicos ocupan parte del área efectiva del material. La muestra CMK-3E-O-Cd tiene mayor área específica 660 m²/g en comparación con la muestra CMK-3E-O-Pb 496 m²/g, lo que corrobora que la adsorción de plomo es mayor que la de cadmio como se observa en la isoterma de adsorción de la Figura 4.24.

Tabla 4.6 Parámetros de área específica y composición elemental determinada por EDS para las muestras CMK-3, CMK-E, CMK-3E-O-Pb y CMK-3E-O-Cd.

Muestra	Área específica (m ² /g)	Volumen de poro cc/g	Diámetro de poro (nm)	C (%Wt) EDS	O (%Wt) EDS	Pb (%Wt) EDS	Cd (%Wt) EDS
CMK-3	1170	1.164	3.2	96.65	3.35	--	--
CMK-3E	944	0.621	3.3	85.20	14.80	--	--
CMK3E-O-Cd	660	0.416	3.28	85.46	12.72	--	1.82
CMK-3E-O-Pb	496	0.389	3.17	71.65	4.69	23.66	--

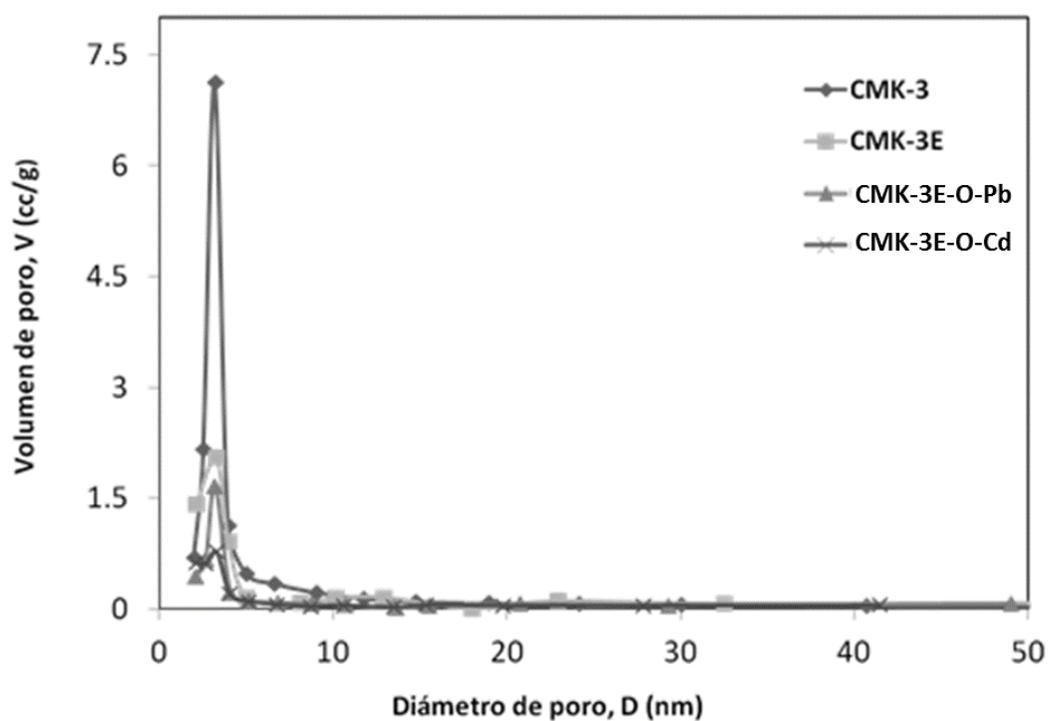


Figura 4.25 Distribución de diámetros de poro para las muestras CMK-3, CMK-3E, CMK-3E-O-Pb y CMK-3E-O-Cd.

4.7.2 Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y EDS

En la Figura 4.26 se muestra las micrografías obtenidas por SEM y el espectro de EDS para la muestra CMK-3E-O-Pb. En las imágenes de SEM (a) se observa que la morfología del material presentó cambios y en la imagen (b) se observan zonas deterioradas debido a proceso de oxidación y adsorción del Pb(II). En la imagen (c) se reporta el análisis de EDS que indica que el material está constituido por el 71.65 Wt % de C, 4.69 Wt % de O y 23.66 Wt % de Pb.

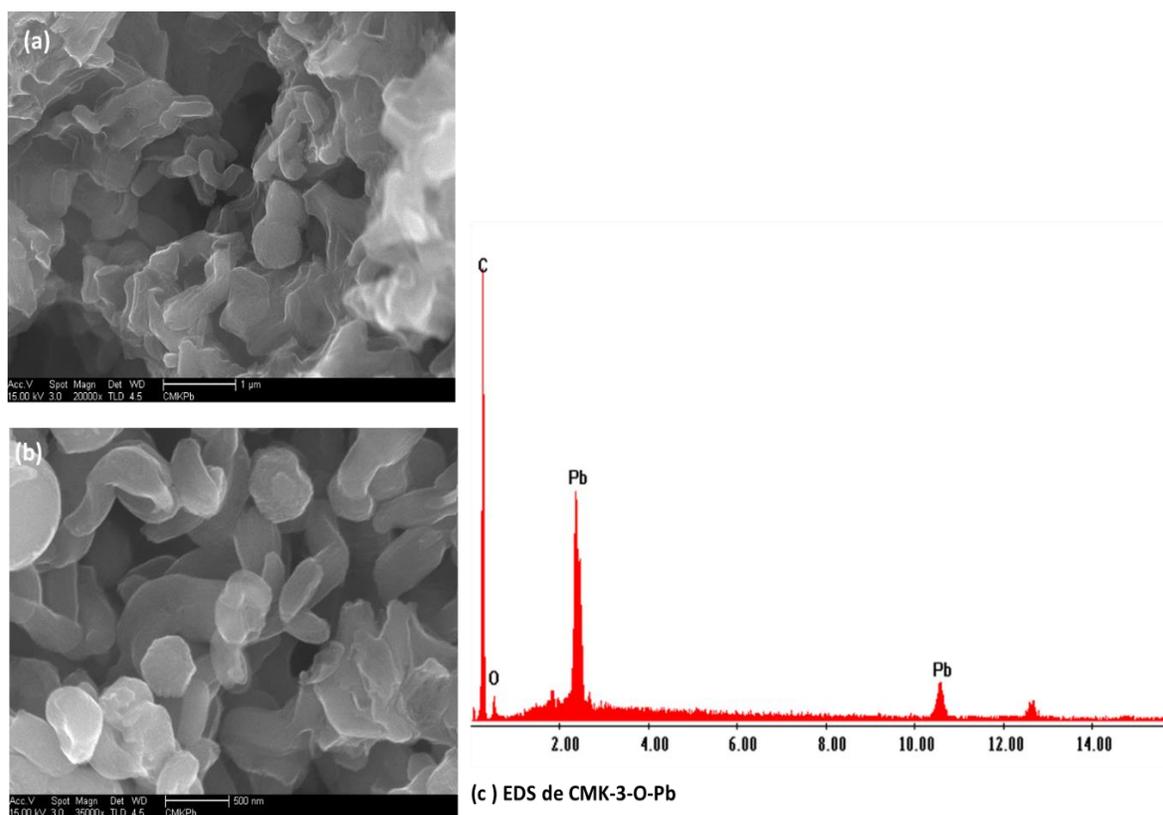


Figura 4.26 Micrografías obtenidas por SEM 20000x (a) y 35000x (b), y el espectro del análisis EDS para la muestra CMK-3-O-Pb (c).

En la Figura 4.27 se muestra las micrografías obtenidas por SEM y el espectro de EDS para la muestra CMK-3E-O-Cd. En las imágenes de SEM (a) se observa que la morfología del material presentó cambios y en la imagen (b) se observan zonas deterioradas debido a proceso de oxidación y adsorción del Cd(II). En la imagen (c) se reporta el análisis de EDS indica que el material está constituido por el 85.46 Wt % de C, 12.72 Wt % de O y 1.82 Wt % de Cd.

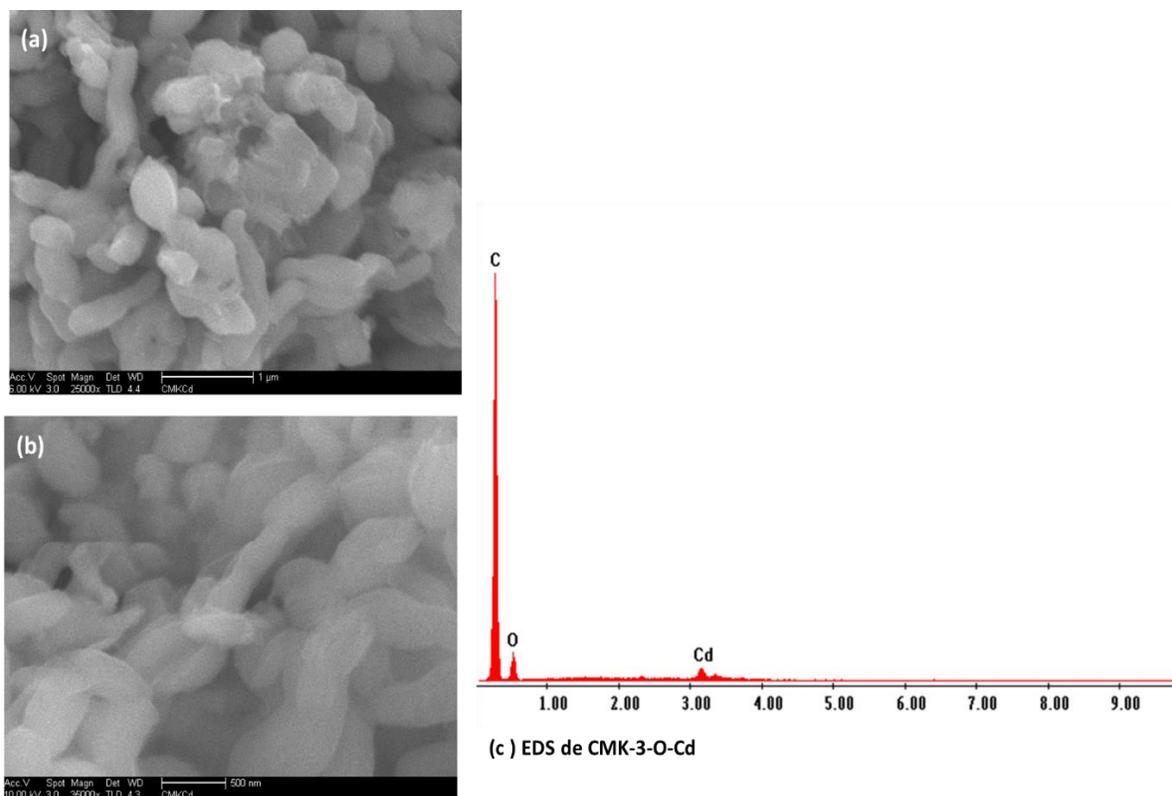


Figura 4.27 Micrografías obtenidas por SEM 25000x (a) y 35000x (b), y el espectro del análisis EDS para la muestra CMK-3-O-Cd (c).

4.7.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

Las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), se reportan en la Figura 4.28. En la imagen CMK-3 y CMK-3E se observa que el material tiene una regularidad estructural y se preserva después de la oxidación química. En las imágenes de CMK-3E-O-Pb y CMK-3E-O-Cd se observa que los iones metálicos están adsorbidos en el material.

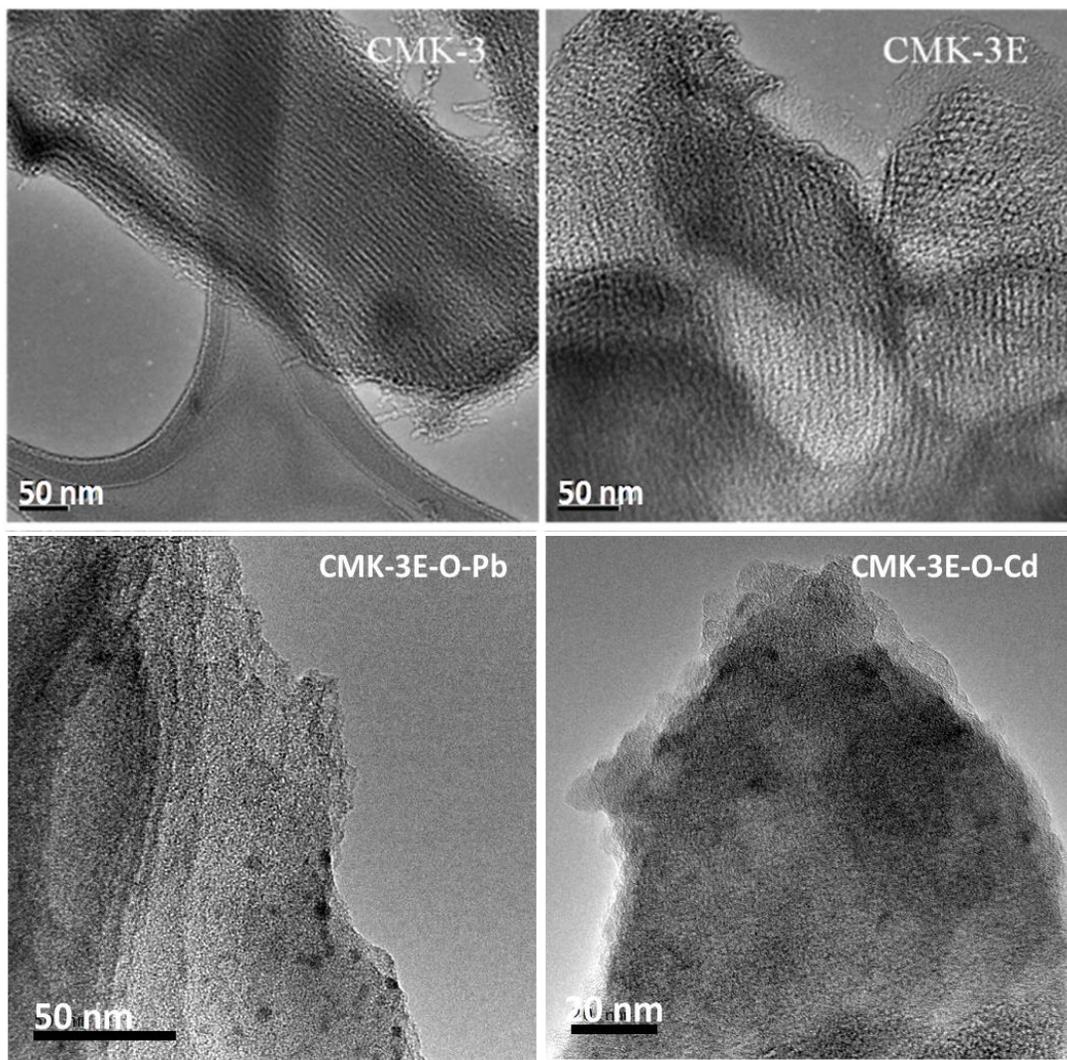


Figura 4.28 HRTEM de las muestras CMK-3, CMK-3E, CMK-3E-O-Pb y CMK-3-O-Cd.

4.7.4 Análisis por STEM, Mapeo Elemental

En la Figura 4.29 se muestra el mapeo elemental obtenido en modo STEM para las muestras CMK-3E-O-Pb y CMK-3E-O-Cd. El mapeo elemental para estas muestras mostró la presencia de carbono, oxígeno, plomo y cadmio respectivamente [134]. Las micrografías correspondientes al carbono muestran que el C es el sustrato, mientras que las micrografías del oxígeno indican que la oxidación formó grupos funcionales de manera uniforme sobre la superficie. La presencia de cadmio adsorbido en CMK-3E también muestra una distribución uniforme. Sin embargo la adsorción de plomo sobre el material se concentra en áreas específicas.

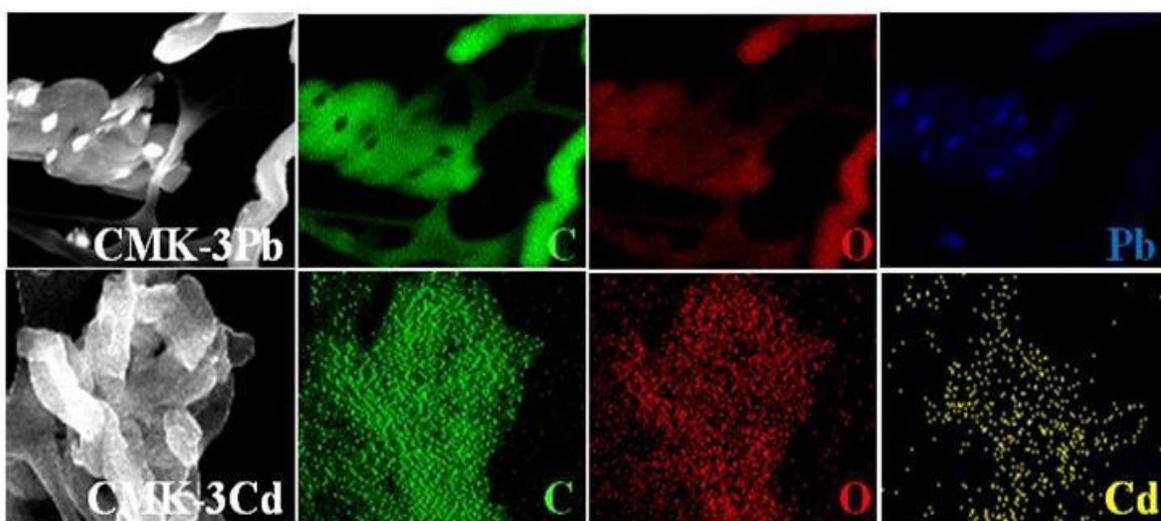


Figure 4.29 Mapeo en modo STEM para las muestras adsorbidas con Pb y Cd. De izquierda a derecha; micrografía de CMK-3E-O-Pb, Carbono, Oxígeno y Plomo y CMK-3E-O-Cd con sus respectiva micrografía de Carbono, Oxígeno y Cadmio.

En la Figura 4.30 se muestran el mapeo elemental en línea obtenido en modo STEM y el análisis de contraste Z por HAADF para las muestras CMK-3E-O-Pb y CMK-3-O-Cd. En estas imágenes se observa que la cantidad de Pb adsorbida es proporcional a la cantidad de oxígeno presente en la muestra, mientras que en el caso del Cd la cantidad adsorbida es más pequeña en comparación con los grupos oxigenados formados en el material (ver Tabla 4.4) [134].

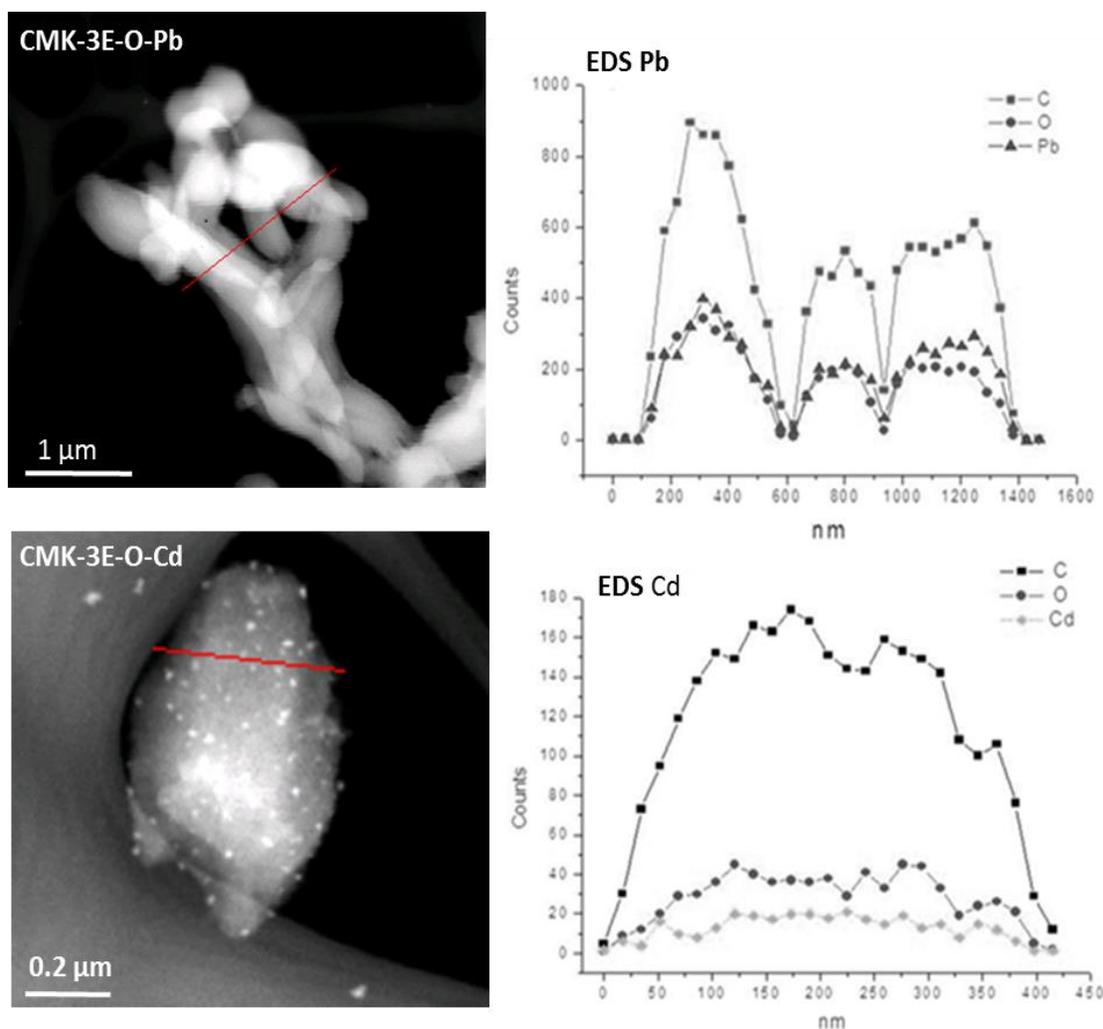


Figura 4.30 Micrografías obtenidas en modo STEM (HAADF) para las muestras CMK-3E-O-Pb y CMK-3E-O-Cd, y su respectivo análisis elemental en línea.

4. 8 RESULTADO DE LA ADSORCIÓN DE METANO

4.8.1 Adsorción de Nitrógeno (BET) de CMK-3 método II

El área específica y volumen de poro para la muestras CMK-3, CMK-3-ácido, CMK-3-aire se determinó mediante el método Brunauer-Emmett-Teller (BET). La distribución de diámetros de poro se determinó mediante el método Barret, Joyner y Halenda (BJH). En la Figura 4.31 se muestra la isoterma de adsorción-desorción y la gráfica de distribución de diámetros de poros para CMK-3 método II. El S_{BET} fue de $1203 \text{ m}^2/\text{g}$, el V_{total} de 1.04 c/g y el D de poro de 3.34 nm . La isoterma corresponde a una isoterma tipo IV y presenta un lazo de histéresis tipo H1 característica de un sólido mesoporoso, que confirmó la obtención del material.

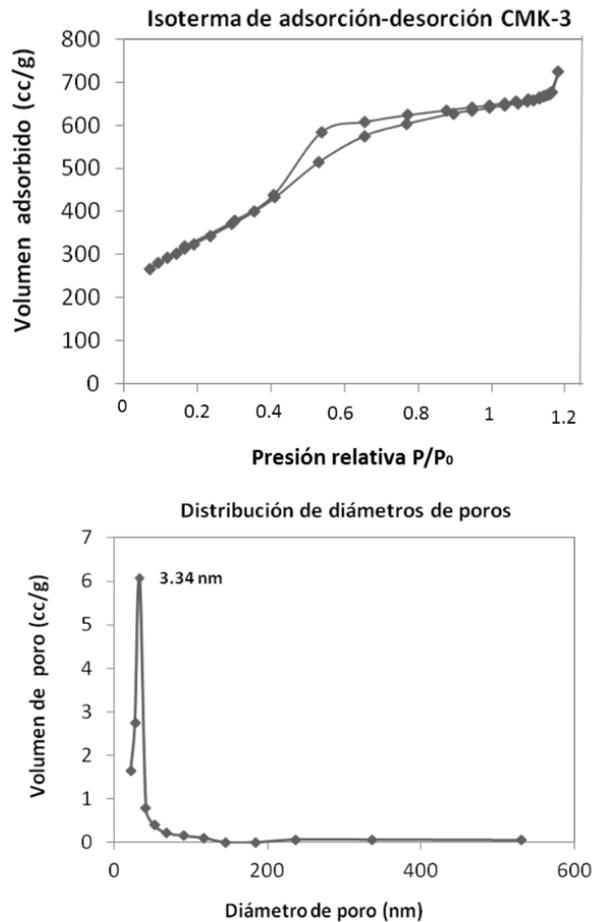


Figura 4.31 Isoterma de adsorción-desorción de N_2 (a) y distribución de diámetros de poros de CMK-3 método II (b).

4.8.1.1 Análisis por Infrarrojo de CMK-3 método II

En la Figura 4.32 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido por FTIR para la muestra CMK-3 método II, donde se observa una banda en 1775 cm^{-1} correspondiente a la vibración C=O. En 1567 cm^{-1} corresponde a la vibración C-O. En 1143 cm^{-1} corresponde a la vibración C-C. En 845.90 cm^{-1} aparece una banda correspondiente a la vibración C-H. De acuerdo a este análisis los posibles grupos funcionales presentes en el material son: cetonas, ésteres, éteres y derivados de ácidos carboxílicos, cabe mencionar que las señales no están bien definidas, las bandas son parecidas a las obtenidas en el espectro de IR de la muestra de CMK-3 sintetizada por el método I.

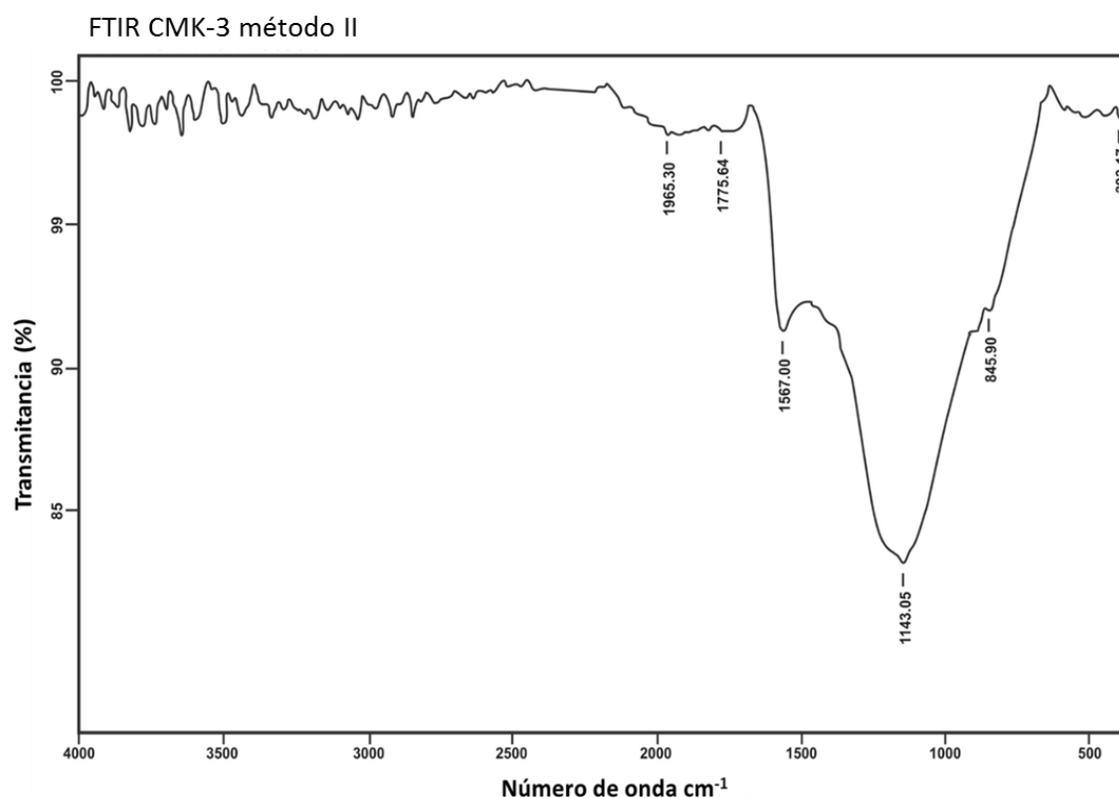


Figura 4.32 Espectro de Infrarrojo de CMK-3 método II.

4.8.2 Adsorción de Nitrógeno (BET) de CMK-3-ácido

En la Figura 4.33 se muestra la isoterma de adsorción-desorción y la distribución de diámetros de poros para la muestra CMK-3-ácido. El S_{BET} fue de $1308 \text{ m}^2/\text{g}$, el V_{total} de 1.06 cc/g y el D de poro de 3.41 nm . La isoterma corresponde a una isoterma tipo IV característica de un sólido mesoporoso.

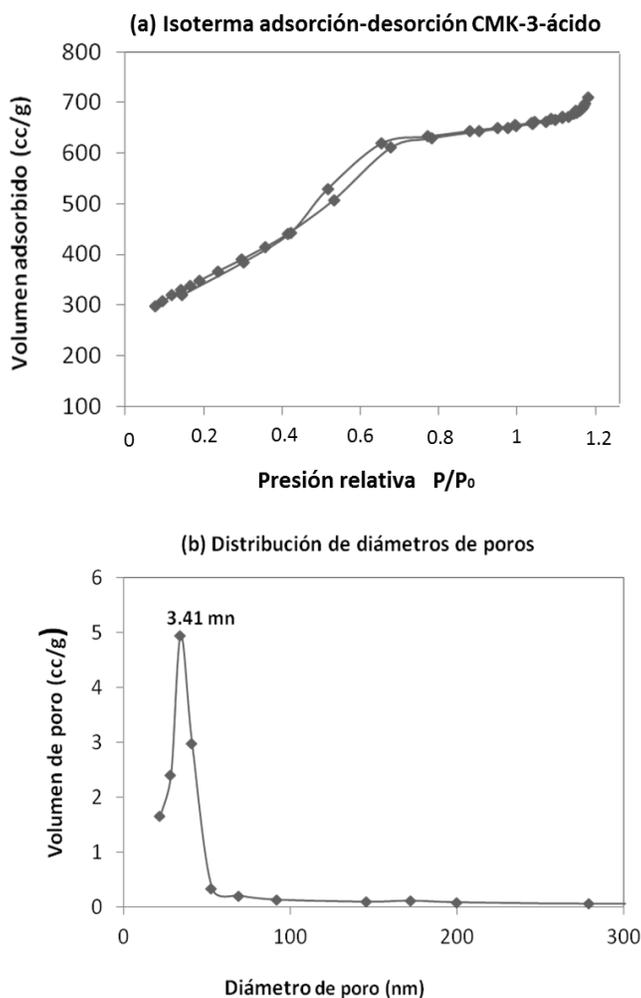


Figura 4.33 Isotherma de adsorción-desorción de N_2 (a) y distribución de diámetros de poros de CMK-3-ácido oxidada con HNO_3 (b).

4.8.2.1 Análisis por Infrarrojo de CMK-3-ácido

En Figura 4.34 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido por FTIR para la muestra CMK-3-ácido. En 1723 cm^{-1} corresponde a la vibración C=O. En 1574 cm^{-1} aparece una banda que corresponde a la vibración C-O. En 1195.73 cm^{-1} la vibración C-O-C. En este espectro no se observan cambios significativos en la muestra con el tratamiento ácido respecto a la muestra CMK-3 método II sin oxidar. De acuerdo a este análisis se puede decir que los posibles grupos funcionales presentes en material son: cetonas, ésteres y éteres.

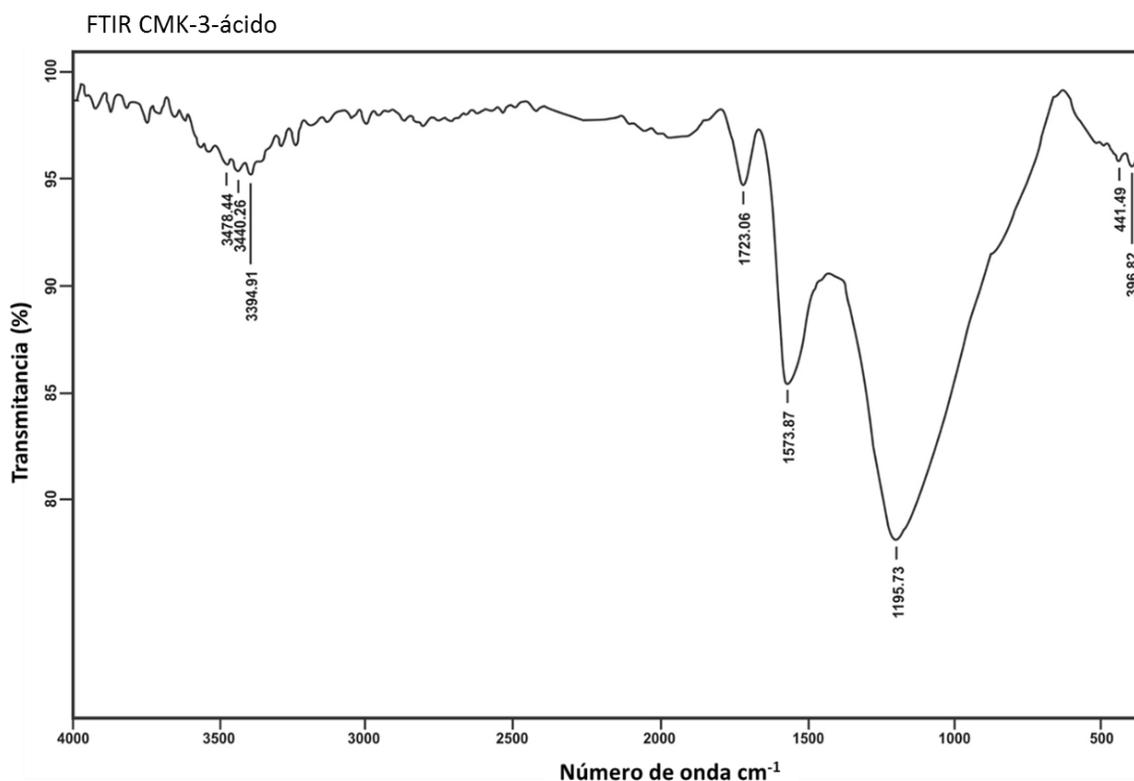


Figura 4.34 Espectro de Infrarrojo de CMK-3-ácido.

4.8.3 Adsorción de Nitrógeno (BET) de CMK-3-aire

En la Figura 4.35 se muestra la isoterma de adsorción-desorción y la distribución de diámetros de poros para la muestra CMK-3-aire. El S_{BET} fue de 1232 m²/g, el V_{total} de 1.13 cc/g y el D de poro es de 3.3 nm. La isoterma corresponde a una isoterma tipo IV característica de un sólido mesoporoso.

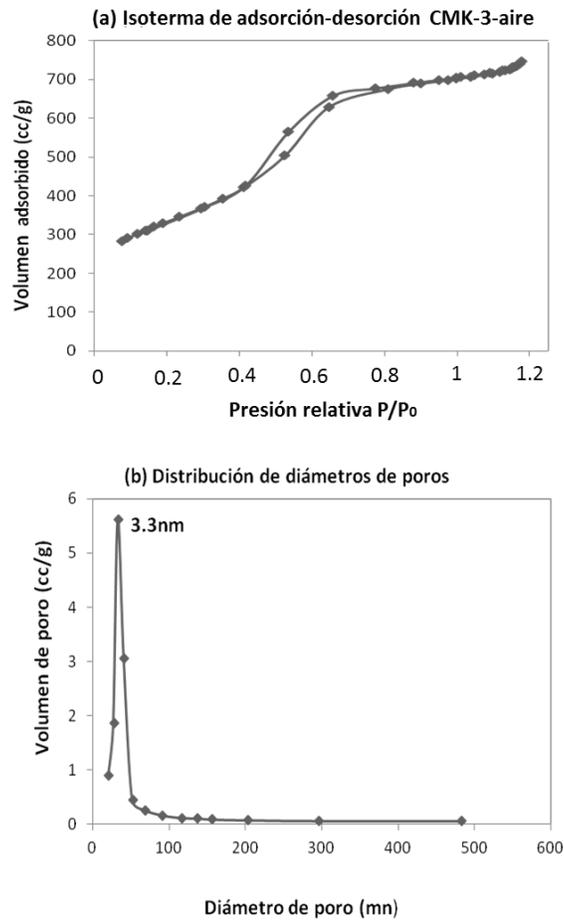


Figura 4.35 Isotherma de adsorción-desorción de N₂ (a) y distribución de diámetros de poros de CMK-3-aire oxidada en atmósfera oxidante (b).

4.8.3.1 Análisis por Infrarrojo de CMK-3-aire

En la Figura 4.36 se muestra el espectro de infrarrojo obtenido por FT-IR, para la muestra CMK-3-aire, donde se observa una banda 2914 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-H de metilo. En 2848.24 cm^{-1} se observa una vibración C=C. En 2201 cm^{-1} a 1936 cm^{-1} las bandas corresponden a la vibración C=O. En 1738.41 cm^{-1} aparece una banda que corresponde a la vibración C=O. En 1459 cm^{-1} corresponde a la vibración C-C. En 1136 cm^{-1} y 1100.1 cm^{-1} estas bandas corresponden a la vibración C-O-C. En 903.33 y 804.19 cm^{-1} corresponden a las vibraciones C-H. En este espectro se observan picos más definidos en comparación con el espectro CMK-3 y CMK-3-ácido, principalmente en la zona de 2100 a 1000 cm^{-1} . De acuerdo a este análisis se puede decir que los posibles grupos funcionales presentes en material son: cetonas, ésteres, éteres y grupos C-H, C=C.

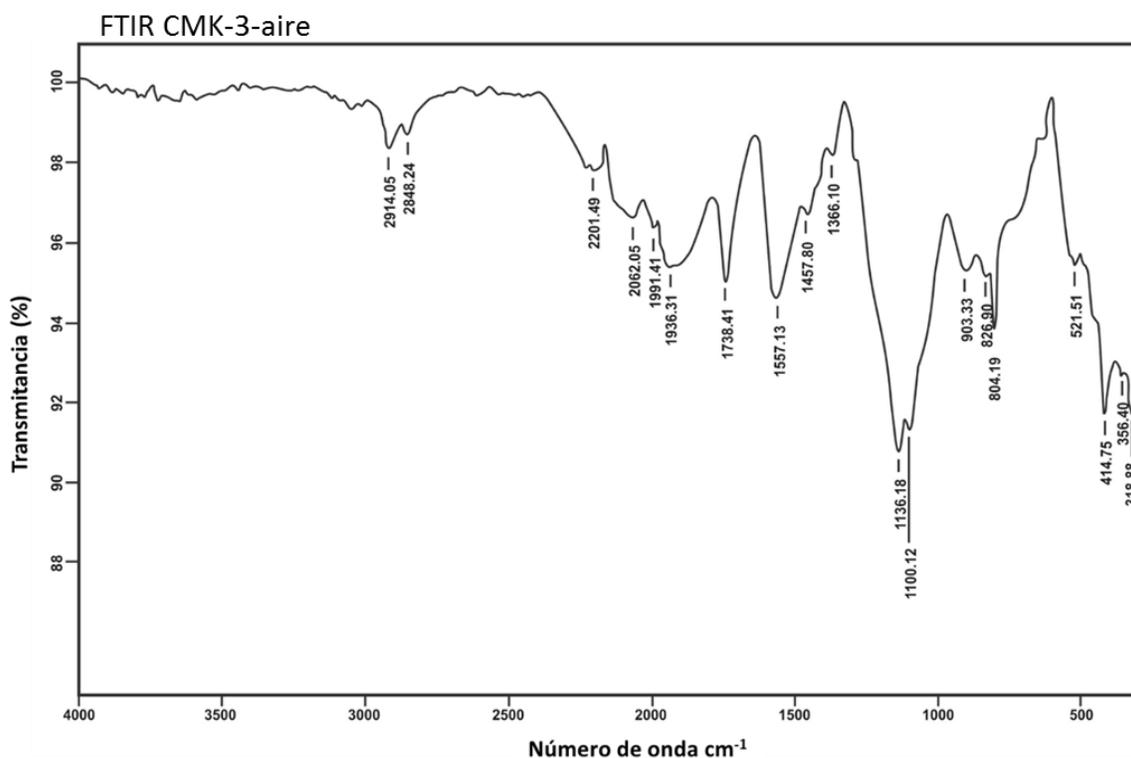


Figura 4.36 Espectro de Infrarrojo de CMK-3-aire.

En la Tabla 4.7 se muestran los resultados del área específica (BET), volumen y diámetros de poro, así como la densidad de partícula para las muestras CMK-3, CMK-3-ácido y CMK-3-aire.

Tabla 4.7 Propiedades texturales de CMK-3, CMK-3-ácido y CMK-3-aire.

Muestra	Área específica m ² /g	Volumen de poro cm ³ /g	Diámetro de poro cm ³ /g	Densidad de partícula g/cm ³
CMK-3	1203	1.0468	3.34	2.460
CMK-3-aire	1232	1.1391	3.41	2.33
CMK-3-ácido	1308	1.0685	3.3	2.30

En la Tabla 4.7 se observa que la muestra CMK-3 presentó un ligero incremento en el área específica en comparación con la muestra CMK-3 reportadas en la Tabla 4.4. Este resultado demuestra que la modificación en la etapa de impregnación podría aumentar el área del material, si se incrementa el tiempo de impregnación.

Las muestras CMK-3-ácido y CMK-3-aire se oxidaron con diferentes métodos con el fin de introducir grupos funcionales y favorecer la adsorción. Ambas muestras presentaron un incremento en área específica, aunque se esperaba que esta disminuyera consecuencia de la oxidación. Esto posiblemente se debe a que los tratamientos oxidativos en materiales carbono, si bien, puede disminuir el área específica en algunos casos contribuye a la apertura de poros y como consecuencia se aumenta el área específica. El volumen y tamaño de poro se mantiene constantes después de la oxidación, con los espectros de infrarrojo se identificaron los grupos funcionales presente en las tres muestras, principalmente en la muestra oxidada en aire.

4.8.4 Capacidad de adsorción de metano

En la Figura 4.37 se muestra la gráfica de la adsorción de He ajustada a la ecuación de la recta para las muestras CMK-3, CMK-3-ácido, CMK-3-aire.

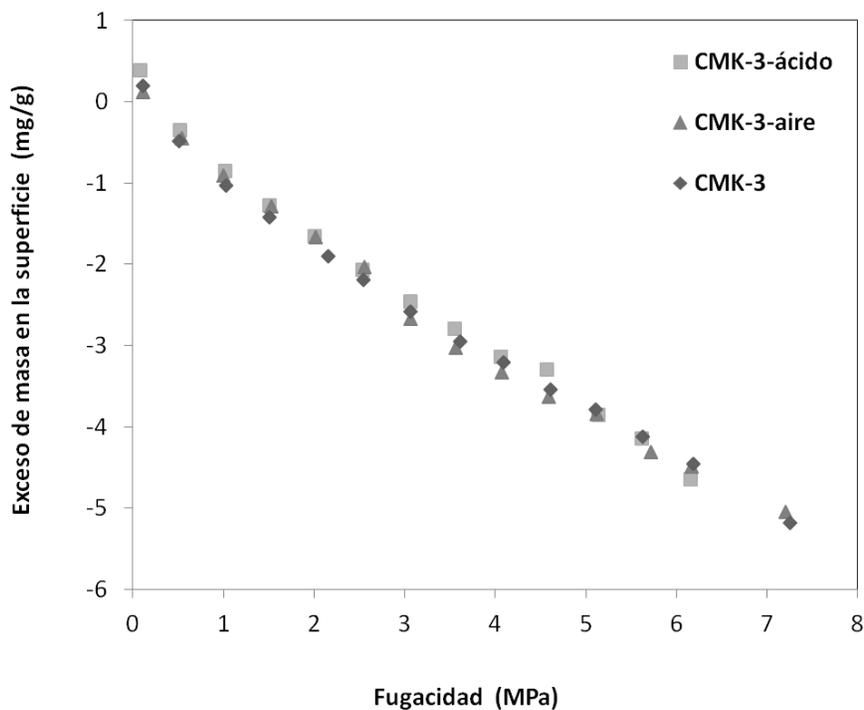


Figura 4.37 Adsorción He sobre CMK-3 los valores de la regresión $y = -0.6456x - 0.4842$ $R^2 = 0.9992$, CMK-3-ácido $y = -0.6918x - 0.2966$ $R^2 = 0.994$, CMK-3-aire $y = -0.68x - 0.3808$ $R^2 = 0$.

La densidad de partícula fue calculada con los datos de la gráfica de la adsorción de He mediante la ecuación de la recta y los resultados se muestran en la Tabla 4.5. El valor de la densidad de partícula es semejante para las tres muestras.

4.8.4.1 Isotermas de la capacidad de adsorción de metano

En la Figura 4.38 se muestran las isotermas de adsorción de CH_4 sobre CMK-3, CMK-3-ácido, CMK-3-aire a 30°C ajustadas al modelo de Langmuir.

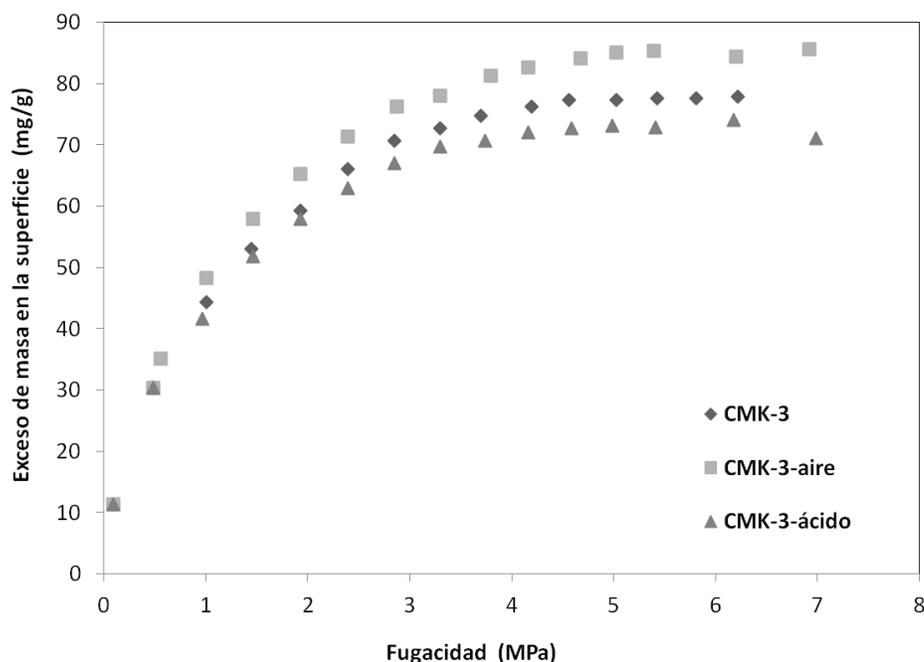


Figura 4.38. Isotermas de la capacidad de adsorción de CH₄ sobre CMK-3, CMK-3-ácido, CMK-3-aire a 30°C, ajustadas a la ecuación de Langmuir. Las constantes de Langmuir para CMK-3: a= 93.2 mg/g, b=1.017 L/mg y R²=0.9928, CMK-3-aire a=102 mg/g, b=1.067 L/mg y R²=0.9951 y para CMK-3-ácido a=85.19 mg/g, b=0.878 L/mg y R²= 0.988

Tabla 4.8 Capacidad de adsorción de CH₄ para las muestras CMK-3, CMK-3-ácido y CMK-3-aire a 30°C y 5 MPa.

Muestra	Adsorción de CH ₄ , experimental (mg/g)	Adsorción de CH ₄ , datos ajustada al modelo de Langmuir (mg/g)
CMK-3	77.34	93.03
CMK-3-ácido	73.05	85.19
CMK-3-aire	85.02	102

En la Tabla 4.8 se reportan los datos de la capacidad de adsorción de metano determinados experimentalmente y los ajustados mediante el modelo de Langmuir. En ambos datos se observa que la muestra CMK-3-aire presentó la mayor capacidad de adsorción 102 mg/g, mientras que la muestra CMK-3 oxidada con ácido nítrico presentó la menor capacidad de adsorción. Las muestras siguen la tendencia CMK-3-aire > CMK-3 > CMK-3-ácido. En esta

última muestra se esperaba que el área específica disminuyera como ocurrió en las muestras reportadas para la adsorción de Pb y Cd, sin embargo, los resultados muestran un incremento en el área específica y mayor capacidad de adsorción de CH₄. Estos resultados demostraron que la capacidad de adsorción de metano no solo depende del área específica o del tamaño y diámetro de poro, sino de varios parámetros como se han reportado en otros trabajos [95]. En este caso la capacidad de adsorción depende de los grupos funcionales formados durante el proceso de oxidación y concuerda con los resultados reportados por Hao et. al., 2013 [97]. Zhou et al., 2004 también describieron la adsorción de metano sobre CMK-3. El área específica del carbón mesoporoso reportada es de 950 m²/g y D de 3.90 nm, la capacidad de adsorción de CH₄ a 25°C y 3.5 MPa es de 81.35 mg/g, mientras que en el presente trabajo el área específica de la muestra CMK-3 obtenida por el método II es de 1203 m²/g y D de 3.34 nm, la capacidad de adsorción de CH₄ a 30°C y 3.5 MPa es de 93.03 mg/g. En ambos trabajos las isothermas de adsorción se ajustan al modelo de Langmuir.

CONCLUSIÓN

Se sintetizó el carbón mesoporoso CMK-3, con un área específica de $1170\text{m}^2/\text{mg}$, a partir del silicato mesoporoso SBA-15 usando la técnica de nanocasting. Se encontró que las variables experimentales estudiadas en la oxidación de CMK-3 con HNO_3 , concentración del ácido (C), tiempo (t) y temperatura (T) determinan la formación de grupos funcionales y para las condiciones de reacción ensayadas, el arreglo estructural y el área específica se mantiene después de la oxidación.

Los análisis por FTIR y EDS permitieron observar la formación de los grupos funcionales, la composición elemental y el porcentaje de oxígeno presente en las muestras CMK-3 y CMK-3 oxidados con HNO_3 .

Se encontró que un incremento en la temperatura y el tiempo de oxidación aumentan la capacidad de adsorción de Pb(II) y Cd(II) sobre CMK-3. La adsorción está directamente relacionada con la formación de grupos funcionales presentes en el carbón mesoporoso.

La muestra que presentó la mayor capacidad de adsorción de Pb(II) y Cd(II) fue la CMK-3E, oxidada a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas con una concentración de HNO_3 al 70 % (v/v). La capacidad de adsorción para Cd(II) fue de 40.4 mg/g y para Pb(II) de 94mg/g a pH 5 y $25\text{ }^\circ\text{C}$, siendo mayor para Pb(II) que para Cd(II) . Las isotermas de adsorción de Pb(II) y Cd(II) se ajustaron al modelo de Langmuir.

Se corroboró por SEM y TEM que el arreglo estructural de la muestra oxidada CMK-3E se mantiene después de la adsorción de los iones metálicos. Por Adsorción de Nitrógeno (BET) se observó que el diámetro de poro se mantienen constante en todas las muestras, el área específica y el volumen de poro para las muestras CMK-3E-O-Pb y CMK-3E-O-Cd disminuye debido a que los iones metálicos adsorbidos ocupan parte del área efectiva del material, esto confirmó la adsorción de Pb(II) y Cd(II) sobre CMK-3E.

Se corroboró por STEM, Mapeo Elemental la presencia de Pb(II) y Cd(II) adsorbidos sobre la superficie del material y su distribución espacial. El Mapeo Elemental en línea confirmó

que la adsorción de Pb(II) es mayor que la de Cd(II) y es proporcional a la cantidad de oxígeno presente en el material.

La capacidad de adsorción CH₄ para la muestra CMK-3-aire es de 102 mg/g, para CMK-3 de 93 mg/g y para CMK-ácido de 85.19 mg/g, siendo mayor la adsorción de la muestra CMK-3-aire. Las isotermas de adsorción de CH₄ se ajustaron al modelo de Langmuir y se confirmó que la capacidad de adsorción de metano depende de los grupos funcionales presentes en el carbón mesoporoso.

REFERENCIAS

- [1] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, T. Ohsuna and O. Terasaki, Synthesis of New Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 10712-10713.
- [2] A. Vinu, K. Zakir, P. Hossian, M. Srinivasu, S. Miyahara, N. Anandan, T. Gokulakrishnan, T. Mori, K. Ariga and V. Vaithilingam Balasubramanian, Carboxy-mesoporous carbon and its excellent adsorption capability for Proteins, *Journal of Materials Chemistry*. 17 (2007)1819-1825.
- [3] M.C Baquero, L. Giraldo, J.C Moreno, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 70 (2) (2003) 779–784.
- [4] S. Badie Girgis, Amina A. Attia, Nady A. Fathy, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 299 (2007) 79–87.
- [5] Z. Hua, M.P. Srinivasan, Y. Ni, Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons, *Carbon* 39 (6) (2001) 877–886.
- [6] A. Abdel-Nasser, El-Hendawy, Influence of HNO₃ oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon, *Carbon* 41 (4) (2003) 713–722.
- [7] D. R. Iosif, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. *Carbon* 43 (2005) 3124-3131
- [8] H.I Wang, A.L. Zhou, F. Peng, H. Yu, L.F. Chen, Adsorption characteristic of acidified carbon nanotube for heavy metal Pb(II) in aqueous solution, *Materials Science and Engineering A*. 466 (2007) 201-206.
- [9] B.K. Pradhan, N.K. Sandle, Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, *Carbon* 37 (8) (1999)1323–1332.
- [10] Environmental Protection Agency of the United States, American conference of governmental industrial hygienists, Threshold limit values and biological exposure indices for 1993-1994, Cincinnati, Ohio 1994.
- [11] L. Jarup. Hazards of heavy metal contamination, *Br Med Bull.* 68 (2003)167-182.
- [12] S.A. Sarabjeet, G. Dinesh, Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater, *Bioresource Tech* 98 (2007) 2243–57.
- [13] J.G. Pounds, G.J. Long, J.F. Rosen, Cellular and molecular toxicity of lead in bone, *Environ. Health Perspec.* 91 (1991) 17–32.
- [14] Secretaria de Salud, NOM-127-SSA1-1994, Salud Ambiental, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamiento a que se debe someter el agua para su potabilización.

- [15] J. Godt, F. Scheidig, C. Grosse-Siestrup, V. Esche, P. Brandenburg, A. Reich and D. A. Groneberg. The toxicity of cadmium and resulting hazards for human health, *Journal of occupational medicine and toxicology* (2006) 1:22.
- [16] D SGG. Il'yasova, Cadmium and renal cancer, *Toxicol Appl Pharmacol* 207(2) (2005) 179-186.
- [17] Stoeppler, In *Metals and their compounds in the environment Cadmium*, Edited by E M. Weinheim, Verlag Chemie (1991) 805-849.
- [18] Mario J. Molina y Luisa T. Molina, *Megaciudades y Contaminación Atmosférica*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts (2004).
- [19] SIMAT (Sistema de Monitoreo Atmosférico, Secretaría del Medio Ambiente), *Calidad del aire en la Ciudad de México Informe 2011*.
<http://www.calidadaire.df.gob.mx/calidadaire/index.php>
- [20] GDF (Gobierno del Distrito Federal) Secretaría del Medio Ambiente, *Inventario de emisiones de la Zona Metropolitana del Valle de México Gases de Efecto Invernadero y Carbono Negro 2010*.
http://www.sma.df.gob.mx/inventario_emisiones/index.php?op=pub#
- [21] IPCC Directrices para los inventarios nacionales de gases de efecto invernadero Volumen 2 Energía, Capítulo 3, 2006.
<http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/spanish/vol1.html>
- [22] Paola Moreno, *Introducción al mercado de comercio de emisiones*, Apuntes Diplomado en Eficiencia Energética, Energías Limpias y Desarrollo Sustentable, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México 2010.
- [23] Eduardo J. Bottani and Juan M.D. Toscón, *Adsorption by carbons*, Madrid España, Editorial Elsevier, Capítulo 1, 5, 13 (2011).
- [24] M. Inagaki and F. Kang, *Carbon materials science and engineering from fundamentals to applications*, Tsinghua University Press (2006).
- [25] R.C. Bansal and M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*, Taylor and Francis (2005).
- [26] An-Hui Lu, Dongyuan Zhao, and Ying Wan, *Nanocasting, A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials*, RSC Publishing (2010).
- [27] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B., McCullen, J.B. Higgins & J. L. Schlenker, A new Family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834-10843.

- [28] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism, *Nature* 359 (1992) 710-711.
- [29] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 9611.
- [30] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda & C. Kato, The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite complexes and their conversion to microporous materials *bull, Chem. Soc. Jpn.* 63 (1990) 988-992.
- [31] G. Wank, H. Hoffman and W. Ulbricht, *Macromolecules* 27 (1994) 4145-4159.
- [32] P.T. Tanev and T.J. Pinnavaia, *Science*, 267 (1995) 865-867.
- [33] V.R Karra, I.K Moudrakovski, and A. Sayari, *Journal of Porous Materials* 3 (1996) 77.
- [34] Bergna H.E, *Colloid Chemistry of silica: an overview, in the colloid chemistry of silica (Ad. Chem)*, Ed. H E Bergna (American Chemical Society), (1994), p 1-50.
- [35] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, P. Sieger, R. Leon, P. Petroff, F. Schüth, & G. D. Stucky, Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials, *Nature* 368 (1994) 317-321.
- [36] S. Che, Y. Sakamoto, O. Terasaki & T. Tatsumi, Control of crystal morphology of SBA-1 mesoporous silica, *Chem. Mater.* 13 (2001) 2237-2239.
- [37] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka & G.D. Stucky, Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science* 279 (1998) 548-552.
- [38] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, J. Chmelka & G. D. Stucky. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 6024-6036.
- [39] M. Darbandi, R. Thomann, T. Nann, *J. Amer Chem. Soc.* 57 (2005) 514.
- [40] An-Hui Lu, Dongyuan Zhao, Ying Wan, Nanocasting a versatile strategy for creating nanostructured porous material, *RSC Nanoscience & Nanotechnology* No. 11 (2010).
- [41] T. Kyotani, T. Nagai, S. Inoue & A. Tomita, Formation of new type of porous carbon by carbonization in zeolite nanochannels, *Chem. Mater.* 9 (1997) 609-615.

- [42] Stacy A. Johnson, Elaine S. Brigham, Patricia J. Ollivier and Thomas E. Mallouk, Effect of Micropore Topology on the Structure and Properties of Zeolite Polymer Replicas, *Chem. Mater.* 1997, 9, 2448-2458.
- [43] Rodríguez-Mirasol, J. Cordero, T. Radovic, L. R. Rodríguez, Structural and textural properties of pyrolytic carbon formed within a microporous zeolite template, *Chem. Mater.* 10 (1998) 550-558.
- [44] R. Ryoo, S.H. Joo & S. Jun, Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999b) 7743-7746.
- [45] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, T. Tsubakiyama, O. Terasaki, Ordered mesoporous molecular sieves by templated synthesis: the Structural varieties, *International Congress of Mesoporous Material*, Korea. (2001).
- [46] Jun, S., Joo, S. H., Ryoo, R., Kruk, M., Jaroniec, M., Liu, Z., Ohsuna, T. & Terasaki, O. Synthesis of New, Nanoporous Carbon with Hexagonally Ordered Mesostructure. *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2002) 10712-10713.
- [47] Q. Huo R. Leon, P.M. Petroff, & G.D. Stucky, Mesostructure design with gemini surfactants: Supercage formation in a three-dimensional hexagonal array, *Science* 268 (1995) 1324-1327.
- [48] M. Kruk, M. Jaroniec, Ko C. H. & R. Ryoo., Characterization of the porous structure of SBA-15, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1961-1968.
- [49] M. Kruk, M. Jaroniec, J.M. Kim & R. Ryoo, Synthesis and characterization of hexagonally ordered carbon nanotubes, *Chem. Mater.* 15(2003) 2815-2823.
- [50] Ghasem Zolfaghari, Abbas Esmaili-Sari, Mansoor Anbia, Habibollah Younesi. Taguchi optimization approach for Pb(II) and Hg(II) removal from aqueous solutions using modified mesoporous carbon, *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 1046-1055.
- [51] L. Samiee, F. Shoghi, A. Vinu. Fabrication and electrocatalytic application of functionalized nanoporous carbon material with different transition metal oxides, *Applied Surface Science* 265 (2013) 214-221.
- [52] Hassana Fathy M., Chena Zhongwei, Yua Aiping, Chena Zhu, Xiaob Xingcheng. Sn/SnO₂ embedded in mesoporous carbon nanocomposites as negative electrode for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta* 87 (2013) 844-852.
- [53] D. Giasafaki, A. Bourlinos, G. Charalambopoulou, A. Stubos, Th. Steriotis. Synthesis and characterisation of nanoporous carbon-metal composites for hydrogen storage, *Microporous and Mesoporous Materials* 154 (2012) 74-81.

- [54] Stephanie L. Candelaria, Yuyan Shao, Wei Zhouc, Xiaolin Li, Jie Xiao, Ji-Guang Zhang, Yong Wang, Jun Liu, Jinghong Lic, Guozhong Cao. Nanostructured carbon for energy storage and conversion, *Review Nano Energy*. 1 (2012) 195–220.
- [55] Yue Chi, Wangchang Geng, Liang Zhao, Xiao Yan, Qing Yuan, Nan Li, Xiaotian Li., Comprehensive study of mesoporous carbon functionalized with carboxylate groups and magnetic nanoparticles as a promising adsorbent, *Journal of Colloid and Interface Science* 369 (2012) 366–372.
- [56] L.M. Das, On-Board hydrogen storage systems for automotive application, *Int. J. Hydrogen Energy* 21 (1996) 789-800.
- [57] D. Lozano-Castello, J. Alcañiz-Mongea, M.A. de la Casa-Lillo, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solanoa, Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials. *Fuel* 81 (2002) 1777–1803.
- [58] K. Otto, *Alternative Energy Sources IV*, 6, 241, Ann Arbor Science, MI, (1981).
- [59] Narges Bagheri, Jalal Abedi. Adsorption of methane on corn cobs based activated carbon, *Chemical engineering research and design* 89 (2011) 2038–2043.
- [60] Cracknell, R.F.; Gordon, P. & Gubbins, K.E. Influence of pore geometry on the design of microporous materials for methane storage, *Journal of Physical Chemistry*. 97 (1993) 494-499.
- [61] Menon, V.C. & Komarnei, S, Porous adsorbents for vehicular natural gas storage: a review, *Journal of Porous Materials*. 5 (1998) 43-58.
- [62] Natural Gas, Edited by Primož Potočnik, Chapter 1 Natural gas. www.sciyo.com
- [63] T. L. Cook, .Komodromos, D.F. Quinn & S. Ragan, Adsorbent storage for natural gas vehicles, In: *Carbon Materials for Advance Technology*, Timothy D. Burchell Ed. Publisher: Pergamon Press Inc (1999) p269-302, New York.
- [64] Ma S. Gas adsorption applications of porous metal-organic frameworks. *Pure Appl Chem*. 81(12) (2009) 2235–2251.
- [65] Mohammad Jaber Darabi Mahboub, Ali Ahmadpour, Hamed Rashidi. Improving methane storage on wet activated carbons at various amounts of water, *J Fuel Chem Technol*. 40(4) (2012) 385-389.
- [66] Boehm, H.-P, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon* 32 (1994) 759-69.
- [67] Boehm, H.-P., Diehl, E., Heck, W., and Sappok R., Surface oxides of carbon, *Angew. Chern. Int. Ed. Engl.*, 3 (1964) 669-78.
- [68] B.K. Pradhan, N.K. Sandle, Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, *Carbon* 37 (8) (1999)1323–1332.
- [69] A. Vinu, K. Zakir Hossian, P. Srinivasu, M. Miyahara, S. Anandan, N. Gokulakrishnan, T. Mori, K. Ariga and V. Vaithilingam Balasubramanian, Carboxy-mesoporous carbon and

its excellent adsorption capability for Proteins, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 1819-1825.

[70] USEPA. Drinking water general science inventory (2007) id 57634.

[71] Eckenfelder, WW Industrial Water pollution control, McGraw-Hill Science/Engineering/Math; 3a Edition. (1999).

[72] Rouquerol, F., Sing, K.S.W, Adsorption by powders and porous solids. Academic Press. New York (1999), pp 369-375.

[73] Gelacio Aguilar, Adsorción y Catálisis. Universidad Autónoma de Puebla, Ed. Huella, S.A. (1985) Puebla México.

[74] Gilbert W. Castellan. Fisicoquímica, Ed. Addison Wesley, Segunda edición en español, Estado de México (1999).

[75] M. Sekar, V. Sakthi and S. Rengaraj, Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) onto activated carbon prepared from coconut shell, *Journal of Colloid and Interface Science* 279(2) (2004) 307-313.

[76] Hendaway A.N.A., Samra S.E., y Girgi, B.S., Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects* 180(3) (2001) 209-221.

[77] Bayat B., Comparative study of adsorption properties of Turkish fly ashes I, The case of nickel(II), cooper(II) and zinc(II), *Journal of Hazardous Materials* 95(3) (2002) 251-273.

[78] Tonni Agustiono Kurniawan, Gilbert Y.S. Chan, Wai-hung Lo, Sandhya Babel, Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals, *Science of the Total Environment* 366 (2006) 409-426.

[79] Naiqin Zhao, Na Wei, Jiajun Li, Zhijun Qiao, Jing Cui, Fei He, Surface properties of chemically modified activated carbons for adsorption rate of Cr (VI), *Chemical Engineering Journal* 115 (2005) 133–138

[80] Biskup B. and Subotic B., Removal of heavy metal ions from solutions using zeolitas. III. Influence of sodium ion concentration in the liquid phase on the kinetics of exchange processes between cadmium ions from solution and sodium ions from zeolitas A. 39(4) (2004) 925-940.

[81] Yan-Hui Li, Jun Ding, Zhaokun Luan, Zechao Di, Yuefeng Zhu, Cailu Xu, Dehai Wu, Bingqing Wei, Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes, *Carbon* 41 (2003) 2787–2792

- [82] Ghasem Zolfaghari, Abbas Esmaili-Sari, Mansoor Anbia, Habibollah Younesi, Taguchi optimization approach for Pb(II) and Hg(II) removal from aqueous solutions using modified mesoporous carbon, *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 1046-1055.
- [83] K. Kadirvelu, C. Namasivayam, Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution, *Advances in Environmental Research* 7 (2003) 471–478.
- [84] Upendra Kumar, Manas Bandyopadhyay, Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, *Bioreource Technology* 97 (2006) 104-109.
- [85] Keun-Han Kim, Arturo A. Kellerb, Jae-Kyu Yangc, Removal of heavy metals from aqueous solution using a novel composite of recycled materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 425 (2013) 6–14.
- [86] Li. Y.H., Xu, C.L., Wei. B., Zhang, X.F. Zheng, M.X., Wu, D.H y Ajayan, P.M. Self-organized ribbons of aligned carbon nanotubes, *Chemistry of Materials* 14(2) (2002) 483-485.
- [87] Li, Y.H., Ding, J., Luan, Z.K., Di, Z.C., Zhu, Y.F., Xu, C.L., Wu, D.H. 7 y Wei, B.Q. Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes, *Carbon* 41 (14) (2003) 2787-2792.
- [88] Munther Issa Kandah, Jean-Luc Meunier, Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes, *Journal of Hazardous Materials* 146 (2007) 283–288.
- [89] N. V. Perez-Aguilar, P. E. Diaz-Flores, J. R. Rangel-Mendez, The adsorption kinetics of cadmium by three different types of carbón nanotubes, *Journal of Colloid and Interface Science* 364 (2011) 279-287.
- [90] M.J. Baniamerian, S.E. Moradi, A. Noori, H. Salahi, The effect of surface modification on heavy metal ion removal from water by carbon nanoporous adsorbent, *Applied Surface Science* 256 (2009) 1347–1354.
- [91] Mansoor Anbia, Shahram Amirmahmoodi. Removal of Hg (II) and Mn (II) from aqueous solution using nanoporous carbon impregnated with surfactants, *Arabian Journal of Chemistry* (2011).
- [92] David M. Burke, Michael A. Morris, Justin D. Holmes, Chemical oxidation of mesoporous carbon foams for lead ion adsorption, *Separation and Purification Technology* 104 (2013) 150–159
- [93] M. Molina-Sabio, C. Almansa, F. Rodríguez-Reinoso. Phosphoric acid activated carbon discs for methane adsorption, *Carbon* 41 (2003) 2113–2119

- [94] Marcos J. Prauchner, Francisco Rodríguez-Reinoso, Preparation of granular activated carbons for adsorption of natural gas, *Microporous and Mesoporous Materials* 109 (2008) 581–584
- [95] Zhao Yi, Jiang Chengfa, Chu Wei, Methane adsorption behavior on coal having different pore structures, *International Journal of Mining Science and Technology* 22 (2012) 757–761.
- [96] Joanna Srenscek-Nazzal, Weronika Kaminskaa, Beata Michalkiewiczza, Zvi C. Korenb, Production, characterization and methane storage potential of KOH-activated carbon from sugarcane molasses, *Industrial Crops and Products* 47 (2013) 153–159.
- [97] Shixiong Haoa, JieWena, Xiaopeng Yua, Wei Chua, Effect of the surface oxygen groups on methane adsorption on coals, *Applied Surface Science* 264 (2013) 433–442
- [98] Xianren Zhang, Wenchuan Wang. Methane adsorption in single-walled carbon nanotubes arrays by molecular simulation and density functional theory, *Fluid Phase Equilibria* 194–197 (2002) 289–295
- [99] Pablo A. Denis, Methane adsorption inside and outside pristine and N-doped single wall carbon nanotubes, *Chemical Physics* 353 (2008) 79–86.
- [100] Wu Yulong, Wei Fei, Luo Guohua, Ning Guoqing, Yang Mingde, Methane storage in multi-walled carbon nanotubes at the quantity of 80 g, *Materials Research Bulletin* 43 (2008) 1431–1439.
- [101] I. Senkovska, S. Kaskel, High pressure methane adsorption in the metal-organic frameworks $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$, $\text{Zn}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}$ and $\text{Cr}_3\text{F}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{bdc})_3$, *Microporous and Mesoporous Materials* 112 (2008) 108–115.
- [102] Mansoor Anbia, Sara Sheykhi, Synthesis of nanoporous copper terephthalate [MIL-53(Cu)] as a novel methane-storage adsorbent, *Journal of Natural Gas Chemistry* 21 (2012) 680–684.
- [103] S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(12): 2083; (b) Kondo M, Shimamura M, Noro S, Mi-nakoshi S, Asami A, Seki K, Kitagawa S., *Chem Mater*. 12(5) (2000) 1288.
- [104] Bourrelly S, Llewellyn P L, Serre C, Millange F, Loiseau T, F'erey G., *J Am Chem Soc*. 127(39) (2005) 13519.
- [105] H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *J Am Chem Soc*. 131(13) (2009) 4995.
- [106] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, Bataille T, F'erey G., *Chem Eur J*. 10(6) (2004) 1373.
- [107] H. Zhou, S. Zhu, I. Honma, K. Seki, Methane gas storage in self-ordered mesoporous carbon (CMK-3), *Chem Phys Lett*. 396 (4/6) (2004) 252–255.
- [108] Zhou Li, Liu Xiuwu, Sun Yan, Li Jingwen and Zhou Yaping, Methane sorption in ordered mesoporous silica SBA-15 in the presence of water, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 22710-22714.

- [109] Liu Xiuwu, Zhou Li, Li Jingwen, Sun Yan, Su Wei, Zhou Yaping, Methane sorption on ordered mesoporous carbon in the presence of water, *Carbon* 44 (2006) 1386–1392.
- [110] Morad Ali Rashidi, Lotfi Roghaye, Nouralishahi Amideddin, Ali Mohammad Khodaghali, Zare Masoud, Eslamipour, Nanoporous carbons as promising novel methane adsorbents for natural gas technology Faeghe, *Journal of Natural Gas Chemistry* 20 (2011) 664–668.
- [111] Brunauer S., Emmet P. H. & Teller E., The Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319 B.
- [112] Gregg S.J., Sing. K.S., Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press London (1991) 265-306.
- [113] Brunauer S., Deming L. S., Deming W. S., & Teller E., On a Theory of the van der waals adsorption of gases, *J. Am. Chem. Soc.* 62 (1940)1723-1732. B.
- [114] Sing K.S.W., D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol y T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603 Isotherm IUPAC.
- [115] Rouquerol, J., F.o. Rouquerol, and K. Sing, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications. San Diego, Calif: Academic Press. (1999).
- [116] Zhi-Mei Li, Ning Zhang, Feng-Ting Li. Studies of the adsorption state of activated carbon by surface-enhanced Raman scattering, *Applied Surface Science* 253 (2006) 2870–287.
- [117] S. D. M. Brown, P. Corio, A. Marucci, M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta, K. Kneipp, Anti-Stokes Raman spectra of single-walled carbon nanotubes, *Phys. Rev. B* 61 (2000). 5137-5140.
- [118] J. Zawadzki, Infrared spectroscopy in surface chemistry of carbon in chemistry and physics of carbon, Ed P.A Thrower, Dekker, New York (1989)147.1.
- [119] Zhao X. S., Yan Su, F., Guo Q., Bao W., Lu, L X. Y., & Zhou Z, Templating Methods for Preparation of Porous Structures, *J. Mater. Chem.* 16 (2005) 637–648.
- [120] M. Espinosa, E. Terrés, S. Pacheco, R. Mejia, R. Rodriguez, Sol–gel synthesis and characterization of SBA-15 in presence of metalloporphyrins: m-5,10,15,20 TPP-Ni²⁺, Etio-III-Ni²⁺ and Etio-III-VO²⁺.
- [121] Ryoo R., Joo S. H. & Jun S. Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 7743-7746.
- [122] J. Coates. Interpretation of infrared spectra, in: R.A. Meyers (Ed.), A practical approach, *Encyclopedia of analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chischester, (2000) pp10815-10837.
- [123] T.A. Saleh, The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO₃ or a mixture of HNO₃/H₂SO₄, *Applied Surface Science* 257 (2011) 7746–7751.

- [124] M. J. Lázaro, L. Calvillo, E.G. Bordeje, R. Moliner, R. Juan, C.R. Ruiz, Functionalization of ordered mesoporous carbons synthesized with SBA-15 silica as template, *Microporous and Mesoporous Materials* 103 (2007) 158–165.
- [153] R. Leyva-Ramos, L.A. Bernal-Jacome, R.M. Guerrero-Coronado, L. Fuentes-Rubio, Competitive adsorption of Cd(II) and Zn(II) from aqueous solution onto activated carbon, *Separation Science and Technology* 36 (16) (2001) 3673–3687.
- [126] Y.-H. Li, J.Ding, Z. Luan, Z.Di, Y. Zhu, C. Xu, et al., Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes, *Carbon* 41 (2003) 2787–2792.
- [127] G. Wulfsberg, *Principles of Descriptive Chemistry*, Brooks/Cole, Publishing Monterey CA 2000, Capítulo 2.
- [128] M. Minceva, R. Fajgar, L. Markovska, V. Meshko, Comparative study of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon, *Equilibrium of Adsorption, Separation Science and Technology* 43 (8) (2008) 2117–2143.
- [129] Baes, C.F. and Mesmer, R.E., *The Hydrolysis of Cations*. John Wiley & Sons, New York, USA pp 489 (1976).
- [130] M.B. McBride, *Chemisorption and precipitation of inorganic ions in environmental, Chemistry of soils*, Oxford University Press, New York, 1994.
- [131] S.O. Prasher, M. Beaugeard, J. hawari, P. Bera, R.M. Patel, S.H. Kim, Biosorption of heavy metals by red algae (palmaria palmate), *Environmental Technology* 25 (2004) 1097–1106.
- [132] Y. Liu, L. Shen, From Langmuir kinetics to first- and second-order rate equations for adsorption, *Langmuir* 24 (2008) 11625–11630.
- [133] M. Machida, R. Yamazak, Aikawa, H. Tatsumoto, Role of minerals in carbonaceous adsorbents for removal of Pb(II) ions from aqueous solution, *Separation and Purification Technology* 46 (2005) 88–94.
- [134] M.Hassana Fathy, C. Zhongwei, Y. Aiping, C. Zhu, X. Xingcheng, Sn/SnO₂ embedded in mesoporous carbon nanocomposites as negative electrode for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta* 87 (2013) 844–852.

Provided for non-commercial research and education use.
Not for reproduction, distribution or commercial use.



This article appeared in a journal published by Elsevier. The attached copy is furnished to the author for internal non-commercial research and education use, including for instruction at the authors institution and sharing with colleagues.

Other uses, including reproduction and distribution, or selling or licensing copies, or posting to personal, institutional or third party websites are prohibited.

In most cases authors are permitted to post their version of the article (e.g. in Word or Tex form) to their personal website or institutional repository. Authors requiring further information regarding Elsevier's archiving and manuscript policies are encouraged to visit:

<http://www.elsevier.com/authorsrights>



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apsusc

Oxidation and EDX elemental mapping characterization of an ordered mesoporous carbon: Pb(II) and Cd(II) removal



R. Moreno-Tovar^{a,*}, E. Terrés^b, J. Rene Rangel-Mendez^c

^a Universidad Nacional Autónoma de México, Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Circuito Exterior S/N, Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D.F. 04210, Mexico

^b Laboratorio de Microscopia de Ultra Alta Resolución, Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, México, D.F. C.P. 07730, Mexico

^c Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A.C., División de Ciencias Ambientales, Camino a la Presa San José 2055, Col. Lomas 4a sección, San Luis Potosí, SLP 78216, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 December 2013

Received in revised form 28 February 2014

Accepted 1 March 2014

Available online 11 March 2014

Keywords:

Heavy metals adsorption

Elemental EDX mapping

Line scan EDX

Langmuir isotherms and mesoporous

CMK-3 oxidation

ABSTRACT

The adsorption of the metallic ions Cd(II) and Pb(II) onto the surface of the mesoporous activated carbon CMK-3 is presented. The carbon was synthesized from a SBA-15 template by the method of nanocasting and oxidized in an aqueous solution with nitric acid (HNO₃). The effect of temperature and oxidation time was studied. The presence of the functional groups, formed during the oxidation, onto the carbon surface was confirmed by FT-IR analysis. The structural and textural properties of activated carbon were obtained by nitrogen adsorption, SEM, EDX and HTEM. The surface area of the CMK-3 is 1170 m²/g, and it contains 96.7% of carbon and 3.3% of oxygen, whereas the oxidized CMK-3-O exhibits a surface area of 944 m²/g and contains 85.2% of carbon and 14.8% of oxygen. The adsorption isotherms follow the Langmuir model and the maximum amount of adsorbed ions was 40.4 mg/g for Cd(II) and 94 mg/g for Pb(II) at pH 5 and 25 °C. The spatial distribution and amount of oxygen and adsorbed metal ions were determined by elemental mapping and line scanning EDX. It was confirmed that the amount of oxygen is directly related with the amount of adsorbed ions.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The ordered mesoporous carbon materials (OMC) are suitable to be applied as adsorbents, since they are characterized by high surface areas, ordered pore structures, and thermal and mechanical stability [1–3]. An example is the CMK-3 mesoporous carbon which can be synthesized by the nanocasting method from SBA-15 mesoporous silicate as inorganic template and sucrose as the carbon source [4]. The CMK-3 has an ordered porous structure of hexagonal system, uniform pore sizes and high surface area, so it has been studied in various applications [2]. Due to its hydrophobic nature, this material should be chemically modified or functionalized, depending on the specific application [5]. An effective method for reducing the hydrophobic nature of CMK-3 and introducing functional groups on the material surface is the liquid phase chemical activation by using oxidizing agents such as H₃PO₄ [6,7], ZnCl₂ [8] or HNO₃ [9]. Nitric acid is a suitable oxidant in the

activation of CMK-3, its use has been described in the functionalization of activated carbons and activated carbon multiwall nanotubes (MWCNTS) for adsorption of Pb(II) and Cd(II) [10,11]. The same acid was used for the chemical oxidation of MCM-48 mesoporous carbon, applied for the removal of Pb(II) [12]. Zolfaghari et al. employed the method developed for Taguachi to remove Pb(II) and Hg(II). It consists in oxidizing the mesoporous carbon CMK-3 with nitric acid and functionalize it with Zn(NO₃)₂·4H₂O, to obtain a Zn-modified nanostructure OCMK-3 which has been proved to be effective in adsorbing Pb(II) and Hg(II) [13]. Recently, the oxidation of carbon foams with high mesoporous surface area, as high as 2207 m²/g, for the adsorption of Pb(II) has been reported [14]. Functional groups such as carbonyls, carboxylic, hydroxylic, phenolic and lactone are generated during the oxidation process [15]. The polar character of these groups decreases the hydrophobic character of the material, facilitating the ions adsorption in aqueous solution.

A combination of analytical techniques is required to understand the process involved in the adsorption of the heavy metal ions. The infrared spectroscopy is used to determine the formed functional groups during the oxidation process; the scanning and transmission electron microscopy allows observing the structural

* Corresponding author. Tel.: +52 5547515477.

E-mail address: rosmotovar@gmail.com (R. Moreno-Tovar).

array of the material; and the energy dispersive X-ray electron microscopy (EDX) in map and line scanning methods are used to determine and quantify the spatial distribution of the elements. Just a few works had applied the last technique to the adsorption of metal ions, however it provides valuable information about the ratio between the amount of oxygenated groups formed during the oxidation and the amount of adsorbed metal ions [16]. In this work, the synthesis, characterization and oxidation, with nitric acid in aqueous phase, of CMK-3 for the adsorption of ions Pb(II) and Cd(II) is presented. It is well known that the chemical oxidation of carbon materials can modify the structure and drastically reduce the surface area [9,17]. In order to minimize this effect, the reaction time, acid concentration and temperature were explored, and the conditions that allow the activation without a significant change in the structural parameters are reported. The Cd(II) and Pb(II) adsorption capacity of the CMK-3 and the modified CMK-3 was determined by adsorption isotherms which were fitted to the Langmuir adsorption model as reported for other carbon materials [10,11]. Furthermore, the adsorption of Cd(II) and Pb(II) was confirmed by elemental mapping and line scanning EDX, which is the main contribution of this study.

2. Materials and methods

2.1. Synthesis of CMK-3

The mesoporous silica SBA-15 was prepared by using the triblock copolymer Pluronic P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀, BASF), as a structure-directing agent and tetraethyl orthosilicate (Si(OEt)₄, TEOS from Aldrich) as silica source. The SBA-15 was synthesized following the procedure described by Zaho et al. in 1998 and 2006 [4,18]. In this case, 4.0 g of P123 were dissolved in 105 mL of deionized water and 20 mL of concentrated HCl (35 wt%) stirring at 313 K. After that, 8.5 g of TEOS was added and the resulting mixture was stirred at 313 K for 24 h. The mixture was transferred into a reactor and aged at 373 K for 24 h without agitation. The solid was filtered, dried at room temperature and calcinated in air at 823 K for 5 h. To obtain the CMK-3 mesoporous carbon, 1 g of SBA-15 was dispersed into 6 mL of deionized water with 1.25 g of sucrose (C₁₂H₂₂O₁₁ Aldrich 99%), as carbon source, and 0.07 mL of sulfuric acid (H₂SO₄ Merck 98%). The mixture was dried at 100 °C for 6 h, after that the temperature was increased to 160 °C for 6 h more. A second impregnation process was performed using 50% of the initial amount of sucrose with the same thermal treatment. The sucrose/silica composite was pyrolyzed in an inert atmosphere (Argon gas) at 1000 °C for 1 h. The SBA-15 template was removed with hydrofluoric acid (HF). Finally, the solid was filtered and washed with deionized water [2].

2.2. Chemical oxidation of CMK-3

The mesoporous carbon CMK-3 was chemically oxidized in liquid phase with nitric acid (HNO₃ Fluka 65%). The chemical oxidation in carbon materials may decrease the specific area (S_{BET}) [5], for these reason, the formation of functional groups is controlled by temperature (T), oxidizer concentration (C) and reaction time (t). For each variable, the following experiments were performed: (1) *Effect of temperature (T)*. In 100 mL flask ball, 0.5 g of CMK-3 were added with 50 mL of HNO₃ at 70% (v/v), three samples were prepared. The mixtures were stirred during 2 h at the temperatures of 25 °C for the sample T_1 , at 50 °C for T_2 and 70 °C for sample T_3 . (2) *Effect of concentration (C)*. In 100 mL flask ball, 0.5 g of CMK-3 were added with 50 mL of HNO₃ at 25% (v/v) for sample C_1 , 50% (v/v) for sample C_2 and 70% (v/v) for sample C_3 . The reaction mixture of the three samples was stirred for 2 h at 70 °C. (3) *Effect of time (t)*. In

100 mL flask ball, 0.5 g of CMK-3 were added with 50 mL of HNO₃ at 70% (v/v). The reaction time was fixed to 2 h for the sample t_1 , 5 h for sample t_2 and 12 h for sample t_3 , constantly stirred at 70 °C.

After the previous treatment, all samples were filtered with a nitrocellulose membrane (GSWP Millipore, 0.22 μm diameter), rinsed with deionized water until the pH of the washing water and dried a 100 °C for 12 h.

2.3. Characterization

The chemical composition was determined through Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX). The surface area (S_{BET}), pore volume (V_{total}) and pore size distribution (D_{total}) were calculated by using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) isotherm and the density functional theory (DFT). These analyses were carried out by a Micromeritics Accelerated Surface Area and Porosimetry (ASAP) analyzer ASAP2000 at 77 K with nitrogen as adsorbate. The functional groups on the surface of the mesoporous carbon were determined by Fourier Transform Infrared with a FT-IR Spectrometer (400–4000 cm⁻¹) provided by Nicolet. The surface morphology of the samples was studied by the following microscopic techniques: Scanning Electron Microscopy (SEM, Philips XL30 SFEG with an energy dispersive X-ray microanalysis system) with an acceleration voltage of 15 kV; Line Scanning transmission electron microscopy (STEM, Philips XL30 SFEG); and High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM, JEOL JEM 4000EX HRTEM and FEI Tecnai F20, operated at 400 and 200 kV, respectively).

2.4. Adsorption studies

The adsorption capacity of Pb(II) and Cd(II) onto the mesoporous carbon was determined by the following procedure; 0.05 g of the sample were placed in 25 mL glass vials and 10 mL of a 0.3 mM Pb(II) solution were added. This dissolution was prepared by dissolving a salt of lead nitrate (Pb(NO₃)₂·2H₂O) analytic grade in a dissolution of HNO₃ at 1% to avoid hydrolysis of the metal. All samples were adjusted at pH 5 and the vials bottles containing the reaction mixture were placed in an incubator shaking at 150 rpm and 25 °C. The pH of the dissolution was adjusted daily with 0.1 N HNO₃ for 5 days until there was no change and the equilibrium was reached. The dissolutions were filtrated with a glass membrane with an average porous diameter of 0.22 μm. The final concentrations in the aqueous dissolutions were determined by atomic absorption spectroscopy using a Perkin Elmer Analyst 400 and the adsorbed metal was calculated by a mass balance. The same experimental procedure was conducted for the adsorption of Cd(II). The employed dissolution at 0.3 mM of Cd(II) was prepared from cadmium nitrate (Cd(NO₃)₂·7H₂O) analytic grade.

2.5. Adsorption Isotherms

In a 25 mL glass bottle, 0.05 g of the sample were weighed and 10 mL of a dissolution of Pb(II) were added. Concentrations from 0.05 g/L to 0.35 g/L were tested at pH 5 and 25 °C. The same procedure was repeated for Cd(II) ions.

3. Results and discussion

3.1. Chemical characterization and morphological properties

Table 1 shows the results of EDX and BET for the chemically modified CMK-3. The oxygen at the material surface, indicates the presence of functional groups, however it does not provide information about their chemical composition. The S_{BET} and hydrophobic character of the material is affected by the oxidation. The S_{BET} values for the different concentrations; 25% (v/v)

HNO_3 was $1170 \text{ m}^2/\text{g}$, for 50% (v/v) was $1168 \text{ m}^2/\text{g}$ and for 70% was $1148 \text{ m}^2/\text{g}$, are not significantly different. Furthermore, the temperature does not modify drastically the S_{BET} of the material. The analysis of the surface oxygen content determined by SEM-EDX shows no significant changes with increasing temperature as obtained for CMK-3A and CMK-3B, 5.01 and 5.11 wt% of oxygen, respectively. In the samples CMK-3C, CMK-3D and CMK-3E, it can be seen that the S_{BET} decreases when the oxidation time increases. The EDX analysis shows an increase in the surface oxygen of the material and a decrease in the percentage of carbon as compared with the raw CMK-3. The maximum oxygen content was found for 12 h of reaction with an acceptable reduction in surface area, in good agreement with Vinu et al. [5].

The functional groups formed during the oxidation, generated active sites which decreases the hydrophobic character and contributes to the adsorption process. For the samples CMK-3 and CMK-3E the FT-IR analyses were performed and reported in Fig. 1. It should be mentioned that due to the large number of probable functional groups, just those presented in high concentrations were identified. For CMK-3, the band at 1560 cm^{-1} corresponds to C=C vibrations and the band at 1198 cm^{-1} corresponds to C–C vibrations. The sample CMK-3E shows narrow peaks that correspond to specific functional groups: i.e. the band at 1729 cm^{-1} corresponds to the vibration of C=O of carboxylic groups observed by several authors [5], the band 1579 cm^{-1} corresponding to the vibration of C=C and the signal at 1195 cm^{-1} is associated with COC [19,20]. In order to confirm that the structural order of CMK-3 remains after oxidation, the samples reported in Table 1 were analyzed by SEM (Fig. 2). For sample CMK-3, the SEM image shows a typical morphology of the replica of mesoporous silicate SBA-15 which confirmed the presence of this material [21]. Fig. 2b, c and d corresponds to nitric acid-modified samples at 2, 5 and 12 h. SEM micrographs for samples CMK-3C and CMK-3D with 2 and 5 h of oxidation did not show changes in the morphology of the material. The micrograph of

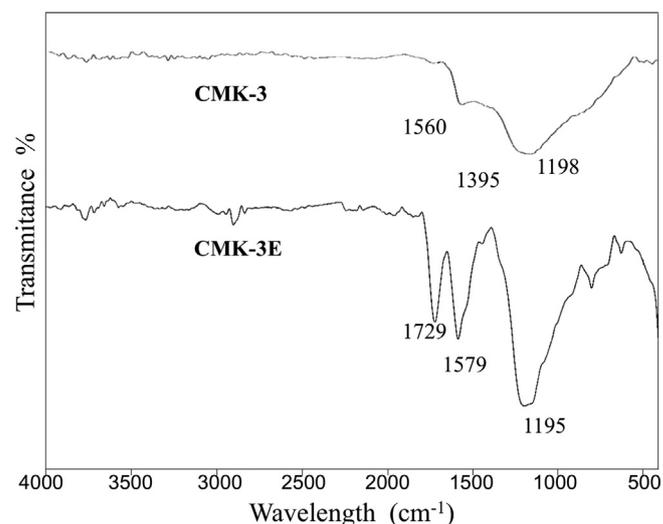


Fig. 1. FT-IR spectra of CMK-3 and CMK-3E.

sample CMK-3E, oxidized by 12 h, shows that this material retains the structural shape, although the edges of the hexagonal elements show an irregular form, explaining the decrease of the BET area and related to the beginning of the mesoporous structure collapse [22].

3.2. Cd(II) and Pb(II) adsorption

Fig. 3 shows the results of the adsorption capacity of Cd(II) and Pb(II) for samples CMK-3, CMK-3A, CMK-3B, CMK-3C, CMK-3D and CMK-3E (see Table 1). The hydrophobic character of CMK-3 does not allow the dissolution access inside the pores, so it was not possible to determine its adsorption capacity. Fig. 3a shows

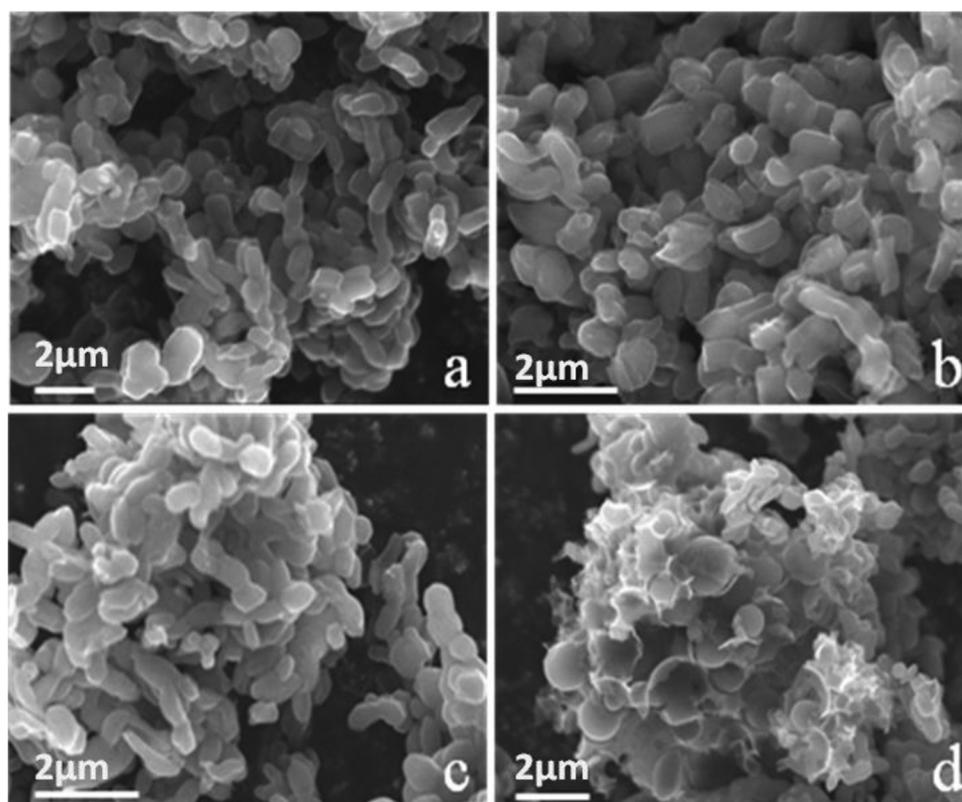


Fig. 2. SEM images of CMK-3 at different oxidation times. (a) CMK-3, (b) CMK-3C-2h, (c) CMK-3D5h and (d) CMK-3E12h.

Table 1
Surface parameters (BET) and chemical composition (EDX) for CMK-3 and CMK-3 modified at different conditions of oxidation with nitric acid at 70% (v/v).

Sample	Oxidation temperature (°C)	Oxidation time (h)	Specific Surface area (m ² /g)	C (%Wt) EDX	O (%Wt) EDX
CMK-3			1170	96.65	3.35
CMK3A	25	2	1148	94.99	5.01
CMK-3B	50	2	1120	94.89	5.11
CMK-3C	70	2	1103	92.99	7.01
CMK3D	70	5	1072	91.1	8.89
CMK-3E	70	12	944	85.20	14.80

the adsorption of Pb(II) and Cd(II) onto the CMK-3 oxidized at 25, 50 and 70 °C. The adsorption capacity of lead Pb(II), for the three cases, is higher than that of Cd(II), however the adsorption capacity of Pb(II) slightly increases with the oxidized temperature whereas for Cd(II) the adsorption capacity increase around three times for the samples oxidized at 25 °C and 70 °C. In terms of kinetic energy, the increment in temperature increases the number of molecules that are able to overcome the activation energy and promotes the formation of oxygenated groups onto the surface of the material, behavior that is confirmed with the increase of the oxygen with the increase of the oxidized temperature, as reported in Table 1 [23,24].

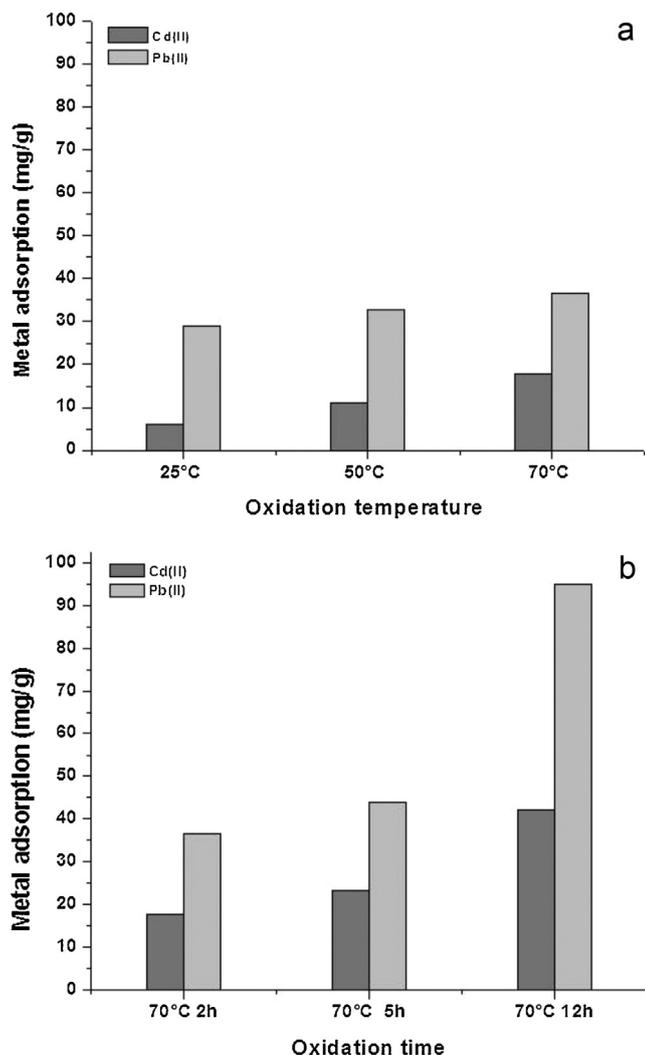


Fig. 3. Adsorption of Cd(II) and Pb(II) at 25 °C and pH5 with an adsorbate concentration of 0.3 mM. (a) Effect of the oxidation temperature; samples CMK-3A, CMK-3B and CMK-3C. (b) Effect of the oxidation time; samples CMK-3C, CMK-3D and CMK-3E.

In Fig. 3b the adsorption capacity of the ions onto the CMK-3 oxidized at 2, 5 and 12 h is presented. For both ions, the metal adsorption increases three times for the CMK-3 oxidized at 2 and 12 h. In Table 1, it can be observed that the number of oxygenated groups formed increases with the oxidation time possibly due to the oxidant molecule (HNO₃) requires time to diffuse and react into the pores of the material, this is supported for the observation that the reaction time is the variable whose increment generates more functionalized sites. The oxidized sample CMK-3E exhibits the higher adsorption capacity. The previous results indicate that the experimental variables: acid concentration (C), time (t) and temperature (T) determine the concentration of the formed functional groups and, for the tested reactions conditions, the structural order and specific area are preserved. The increase on the surface oxygen is directly related to the adsorption capacity of the mesoporous carbon. The removal of metal ions on oxidized CMK-3 depends mainly on the number of functional groups formed during the activation, the ions distribution in the material surface and the conditions of the solution such as pH, temperature. The pH is one of the parameters that affect the adsorption of metal ions, because the surface charge of an adsorbent can be modified by a change in the pH of the solution [25,26]. For all the oxidized CMK-3 samples the Pb(II) adsorptions is higher than that for Cd(II). This fact can be explained in terms of the physicochemical properties of the ions. In this case, the ionic radius, the coordination sphere, solubility and electronegativity should be considered. These properties are presented in Table 2. The ionic radius of Pb(II) is bigger than that of Cd(II), this implies that the Pb(II) is able to bind with a higher number of oxidized groups, and its coordination sphere is bigger too, then the Pb(II) has more probabilities to form a stable bond with distant oxidized groups. The solubility is related to the availability of the ion in the aqueous solution, again the Pb(II) is more soluble than Cd(II) which increases the probability that the Pb(II) ions reacts with the oxidized material in comparison with the Cd(II) ions [27,28]. The Pb(II) is more electronegative than Cd(II). Moreover, when the electronegativity is higher than 1.5 the metallic hydrated ions are more acids than others with a similar charge and atomic radius [27]. The Pb(II) is a better proton donor than Cd(II), then the surface interaction of the Pb(II) onto the oxidize surface, which is characterized for negative charge, is stronger than the interactions formed by Cd(II). The accepted criteria for every one of the mentioned properties predicts that the amount of Pb(II) adsorbed is higher than that of Cd(II), exactly as it was obtained in the present and previous experimental works [28–30].

Table 2
Physical and chemical properties of Pb and Cd metal ions.

Metal	Electronegativity (Pauling)	Ionic radius (pm)	Solubility product constants (pK _{sp})
Pb ²⁺	2.33 ^a	133 ^a	14.92 ^b
Cd ²⁺	1.69 ^a	109 ^a	13.6 ^b

^a 27.^b 28.

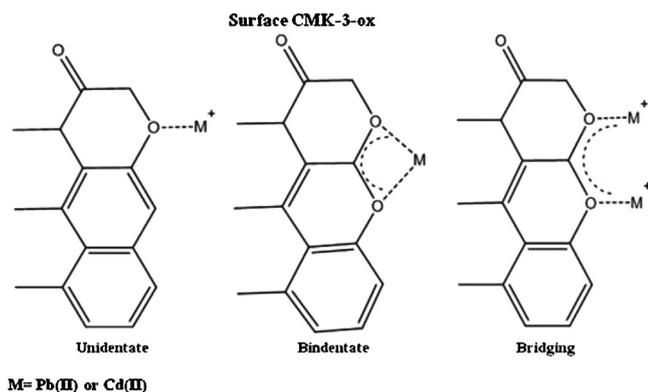


Fig. 4. Possible adsorption mechanisms of Pb(II) and Cd(II) on CMK-3-ox.

The experimental evidence and the literature [31] suggest that physisorption is the mechanism for the metallic ions adsorption. Pb(II) or Cd(II) is linked to the oxidized functional groups through electrostatic interactions and Van der Waals forces. Fig. 4 shows the possible adsorption mechanisms of the metals onto the oxidized surface. As previously discussed, the Pb(II) ionic radius is bigger than Cd(II) which increments the probability to form the three type of chemical structures, whereas the number of available active sites for the properties of the Cd(II) decreases, particularly for the bidentate case.

3.3. Pb(II) and Cd(II) equilibrium adsorption isotherms

The Langmuir model is related to the number of layers of adsorbate in the surface of the adsorbent which depends on the concentration of adsorbate in solution. The homogenous adsorption on the surface of the material, the idealization that the molecules travel through the adsorbent surface and no interaction among adsorbed molecules and adsorbate occurs, are other of its characteristics [21,22,32]. The following equation describes this model:

$$q_e = \frac{aC_e}{1/b + C_e} \quad (1)$$

where “ q_e ”, is the quantity of adsorbate adsorbed on the substrate, “ C_e ”, is the concentration of adsorbate in the solution at equilibrium, “ a ”, the maximum quantity of adsorbate adsorbed and “ b ”, is the Langmuir constant. Fig. 5 shows the experimental data and the fit for the sample CMK-E isotherms, the constants for both cases are presented. The material exhibits a behavior that match with the model [33]. The maximum adsorption capacity was determined for Cd(II) (40.4 mg/g) and for Pb(II) (94 mg/g) at the experimental conditions described above. For other carbon adsorbents the same tendency is observed, but with a different amount of ions adsorbed, for example ox-MWCTNs adsorbs 27.4 mg/g for Pb(II) and 7.1 mg/m for Cd(II) [26], whereas an activated carbon adsorbs 93.4 mg/g of Cd(II) [34].

Table 3 and Fig. 6 report the textural properties (pore volume, V_{total} and pore diameter D_{total}) for samples CMK-3, CMK-3E, CMK-3EPb and CMK-3ECd. The D_{total} remains almost constant for the four samples, indicating that the structural order of the material is retained after oxidation and adsorption of metal ions. However, the surface area (S_{BET}) and pore volume (V_{total}) of samples, including CMK-3ECd and CMK-3Pb, decreased in comparison with sample CMK-3E because the metal ions occupy part of the effective surface of the material. The sample CMK-3Cd has higher surface area (S_{BET}), 660 m²/g, compared with sample CMK-3EPb (S_{BET}), 496 m²/g, which corroborates that the adsorption of lead is greater than that

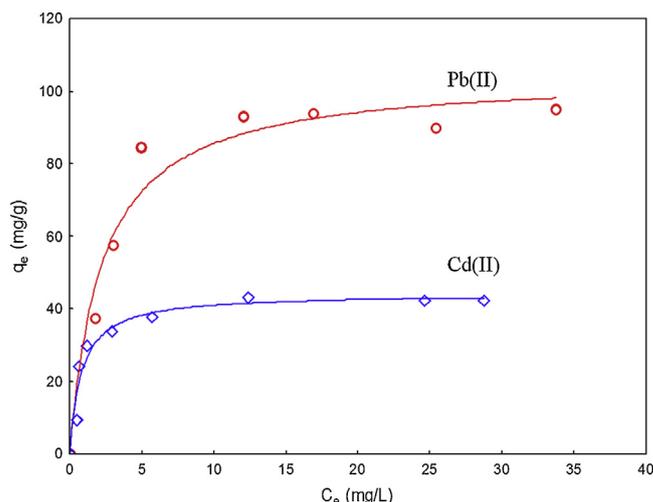


Fig. 5. Sorption isotherms for Cd(II) and Pb(II) onto the sample CMK-3E at 25 °C and pH=5. The lines are the non-linear fit to the Langmuir model. The parameters of the fit are; Cd: $a = 44.13$ mg/g, $b = 1.2904$ L/mg $R^2 = 0.9771$, and Pb: $a = 104.48$ mg/g, $b = 0.4530$ L/mg and $R^2 = 0.9817$.

of cadmium, as reported by adsorption isotherm in Fig. 5 and EDX analysis (1.82 wt% for CMK-3Cd and 23.66% Wt for CMK-Pb).

The micrographs obtained by transmission electron microscopy high resolution (HRTEM) area reported in Fig. 7. The image CMK-3 and CMK-E shows that the material has a structural regularity that was preserved after chemical oxidation. The images of CMK-3ECd and CMK-3EPb show the presence of metal aggregates in the material which corroborates the adsorption of the metal ions. A more detailed analysis of the chemical composition of the surface of CMK-3 and the presence of Pb and Cd by elemental mapping taken with energy dispersive X-ray (EDX) is shown in Fig. 8, the presence of carbon, oxygen, cadmium and lead is revealed for CMK-3ECd and CMK-3EPb, respectively [35,36].

The carbon corresponding micrographs for the two samples show that C is the substrate, while the oxygen micrographs indicate the distribution of the functional groups formed on the surface. The presence of cadmium adsorbed on CMK-3 also shows a uniform distribution. However, lead is concentrated in specific areas. Also, Fig. 9 shows the elemental mapping distribution of the adsorbed ions onto the surface of samples CMK-3EPb and CMK-3Cd. The analysis of CMK-3EPb shows that the amount of Pb(II) adsorbed is proportional to the amount of oxygen present, while in the sample

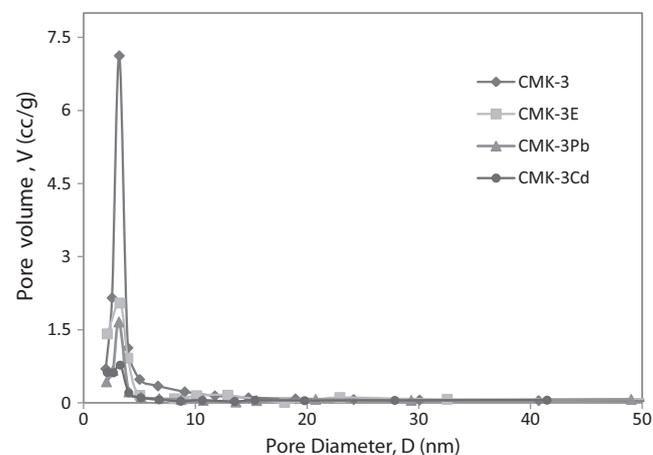


Fig. 6. Incremental pore volume and pore diameter distribution, D (nm), for samples CMK-3, CMK-3E, CMK-3EPb and CMK-3ECd.

Table 3
Surface area (BET) and chemical composition (EDX) of samples CMK-3, CMK-3E, CMK-3EPb and CMK-3ECd.

Sample	Specific Surface area (m ² /g)	Pore volume (cc/g)	Pore diameter (nm)	C (%Wt)EDX	O (%Wt)EDX	Pb (%Wt)EDX	Cd (%Wt)EDX
CMK-3	1170	1.164	3.2	96.65	3.35	–	–
CMK-3E	944	0.621	3.3	85.20	14.80	–	–
CMK-3ECd	660	0.416	3.28	85.46	12.72	–	1.82
CMK-3EPb	496	0.389	3.17	71.65	4.69	23.66	–

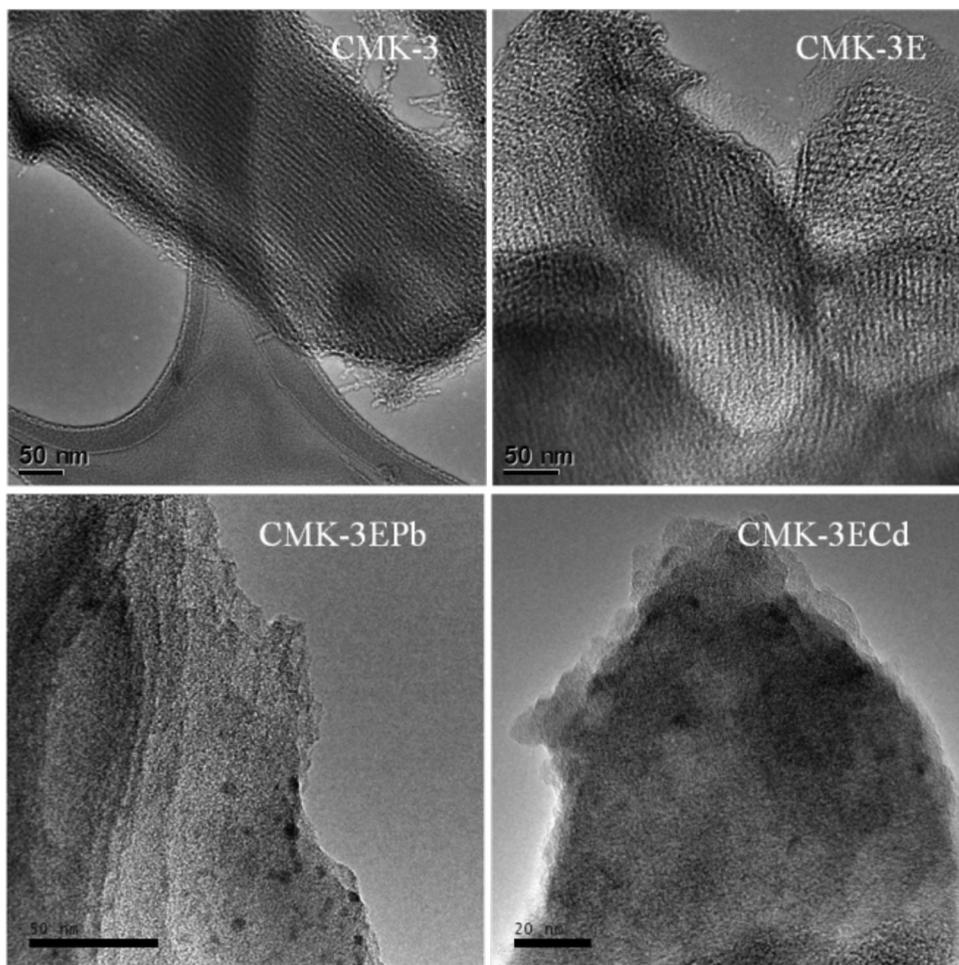


Fig. 7. HRTEM for samples CMK-3, CMK-3E, CMK-3EPb and CMK-3ECd.

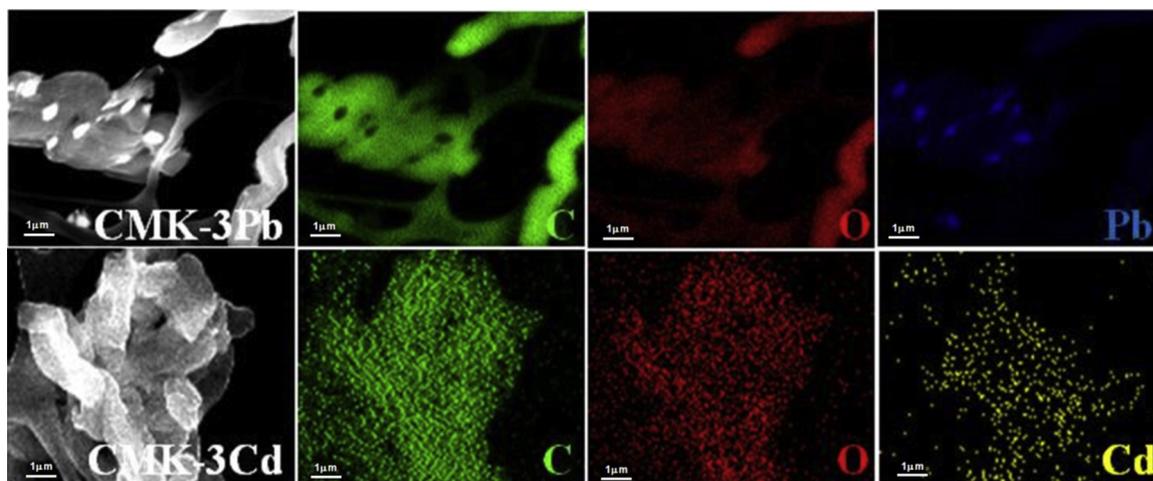


Fig. 8. EDX elemental mapping of CMK-3EPb C, O and Pb and CMK-3ECd C, O and Cd. The images that indicate the atomic symbols correspond to the EDX.

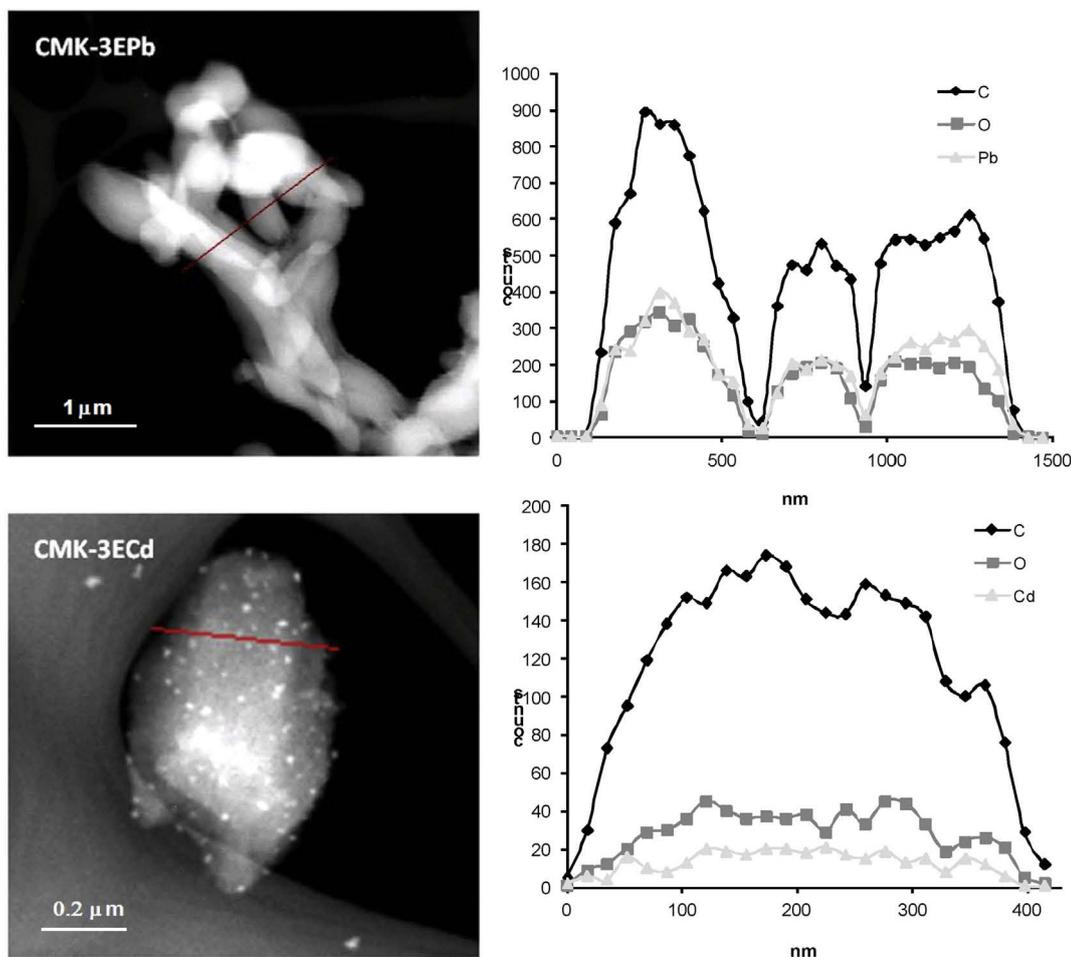


Fig. 9. EDX images of samples CMK-3EPb and CMK-3Cd and elemental line scans along the indicated line.

CMK-3ECd the adsorbed amount of Cd(II) is smaller in comparison with the formed oxygen groups.

4. Conclusions

After the activation, the oxygen content of CMK-3 increases from 3.35% to 14.8% and the surface area decreases from 1170 m²/g to 944 m²/g, when this was oxidized at 70 °C for 12 h. The oxygenated functional groups formed at the surface were identified by infrared spectroscopy. The structural order of the material was preserved after the activation and adsorption process, which was confirmed by SEM, EDX, HTEM, elemental mapping, line scanning and surface area measurements. The adsorption capacity of Pb(II) and Cd(II) onto the modified CMK-3 is directly related to the number of functional groups formed during oxidation. The sample of CMK-3 modified with nitric acid at 70 °C and 12 h of reactions time had the greater capacity to remove Cd(II) (40.4 mg/g) and Pb(II) (94 mg/g) at pH 5 and 25 °C. The adsorption isotherms for both metals follow the Langmuir model and show that the adsorption of Pb(II) is greater than that for Cd(II) at pH 5 and 25 °C, in agreement with the classical adsorption theory which states that the more electronegativity ion have the higher adsorption capacity. The same observation is confirmed by means of the elemental mapping and line scanning test which allow quantifying that the amount of adsorbed ions is directly related with the amount of oxygen at the surface of the mesoporous carbon. Furthermore, the distribution in aggregates of the adsorbed ions is revealed and the difference in adsorption capacity between both ions can be explained by their

atomic properties. The line scanning provides equivalent information than that obtained by chemical methods such as adsorption isotherms.

Acknowledgements

M.C. Jorge R. Cárdenas Pérez and M.C. Miguel Angel Jaime Vasconcelos for their help in the synthesis of the material performed at the Instituto de Química, UNAM-México. Rosario Moreno Tovar acknowledges CONACyT for the financial support to study her PhD and to Dulce Partida for the technical support.

References

- [1] R. Ryoo, S.H. Joo, S. Jun, Synthesis of highly ordered carbon molecular sieves via template-mediated structural transformation, *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 7743–7746.
- [2] S. Jun, S.H. Joo, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, Z. Liu, et al., Synthesis of new nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure, *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000) 10712–10713.
- [3] M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, Characterization of the porous structure of SBA 15, *Chemistry of Materials* 12 (2000) 1961–1968.
- [4] X.S. Zhao, F. Su, Q. Yan, W. Guo, X.Y. Bao, L. Lv, et al., Templating methods for preparation of porous structures, *Journal of Materials Chemistry* 16 (2006) 637–648.
- [5] A. Vinu, K. Zakir Hossain, P. Srinivasu, M. Miyahara, S. Anandan, N. Gokulakrishnan, et al., Carboxy-mesoporous carbon and its excellent adsorption capability for Proteins, *Journal of Materials Chemistry* 17 (2007) 1819–1825.
- [6] M.C. Baquero, L. Giraldo, J.C. Moreno, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70 (2) (2003) 779–784.

- [7] B.S. Girgis, A.A. Attia, N.A. Fathy, Modification in adsorption characteristics of activated carbon produced by H_3PO_4 under flowing gases, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 299 (2007) 79–87.
- [8] Z. Hua, M.P. Srinivasan, Y. Ni, Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons, *Carbon* 39 (6) (2001) 877–886.
- [9] A.-N.A. El-Hendawy, Influence of HNO_3 oxidation on the structure and adsorptive properties of corncob-based activated carbon, *Carbon* 41 (4) (2003) 713–722.
- [10] D.R. Iosif, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka, Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid, *Carbon* 43 (2005) 3124–3131.
- [11] H.I. Wang, A.L. Zhou, F. Peng, H. Yu, L.F. Chen, Adsorption characteristic of acidified carbon nanotube for heavy metal Pb(II) in aqueous solution, *Materials Science and Engineering A* 466 (2007) 201–206.
- [12] M.J. Baniamerian, S.E. Moradi, A. Noori, H. Salahi, The effect surface modification on heavy metal ion removal from water by carbon nanoporous adsorbent, *Applied Surface Science* 256 (2009) 1347–1354.
- [13] G. Zolfaghari, A. Esmaili-Sari, M. Anbia, H. Younesi, Taguchi optimization approach for Pb(II) and Hg(II) removal from aqueous solutions using modified mesoporous carbon, *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 1046–1055.
- [14] D.M. Bunker, M.A. Morris, J.D. Holmes, Chemical oxidation of mesoporous carbon foams for lead ion adsorption, *Separation Purification Technology* 104 (2013) 150–159.
- [15] B.K. Pradhan, N.K. Sandle, Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons, *Carbon* 37 (8) (1999) 1323–1332.
- [16] L. Remenárová, M. Pipiška, M. Horník, M. Rozložník, J. Augustín, J. Lesný, Biosorption of cadmium and zinc by activated sludge from single and binary solutions: Mechanism, equilibrium and experimental design study, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 43 (2012) 433–443.
- [17] S. Babel, T.A. Kurniawan, Cr(VI) removal from synthetic wastewater using coconut shell charcoal and commercial activated carbon modified with oxidizing agents and/or chitosan, *Chemosphere* 54 (2004) 951–967.
- [18] D. Zhao, J. Feng Huo, Q. Melosh, N. Fredrickson, G.H. Chemka, B.F. Stucky, et al., Copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores, *Science* 279 (1998) 548.
- [19] J. Zawadzki, in: P.A. Thrower (Ed.), *Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry of Carbon in Chemistry and Physics of Carbon*, Dekker, New York, 1989, p. 147.
- [20] J. Coates, Interpretation of infrared spectra, in: R.A. Meyers (Ed.), *A Practical Approach. Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2000, pp. 10815–10837.
- [21] A. Sayari, Y. Yang, SBA-15 templated mesoporous carbon: new insights into the SBA-15 pore structure, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 6108–6113.
- [22] H.G. Park, T.W. Kim, M.Y. Chae, I.K. Yoo, Activated carbon-containing alginate adsorbent for the simultaneous removal of heavy metals and toxic organics, *Process Biochemistry* 42 (2007) 1371–1377.
- [23] T.A. Saleh, The influence of treatment temperature on the acidity of MWCNT oxidized by HNO_3 or a mixture of HNO_3/H_2SO_4 , *Applied Surface Science* 257 (2011) 7746–7751.
- [24] M.J. Lázaro, L. Calvillo, E.G. Bordeje, R. Moliner, R. Juan, C.R. Ruiz, Functionalization of ordered mesoporous carbons synthesized with SBA-15 silica as template, *Microporous and Mesoporous Materials* 103 (2007) 158–165.
- [25] R. Leyva-Ramos, L.A. Bernal-Jacome, R.M. Guerrero-Coronado, L. Fuentes-Rubio, Competitive adsorption of Cd(II) and Zn(II) from aqueous solution onto activated carbon, *Separation Science and Technology* 36 (16) (2001) 3673–3687.
- [26] Y.-H. Li, J. Ding, Z. Luan, Z. Di, Y. Zhu, C. Xu, et al., Competitive adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solutions by multiwalled carbon nanotubes, *Carbon* 41 (2003) 2787–2792.
- [27] G. Wulfsberg, *Principles of Descriptive Chemistry*, Brooks/Cole Publishing, Monterey, CA, 2000 (chapter 2).
- [28] M. Minceva, R. Fajgar, L. Markovska, V. Meshko, Comparative study of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon, *Equilibrium of Adsorption, Separation Science and Technology* 43 (8) (2008) 2117–2143.
- [29] M.B. McBride, *Chemisorption and Precipitation of Inorganic Ions in Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, 1994.
- [30] S.O. Prasher, M. Beaugeard, J. Hawari, P. Bera, R.M. Patel, S.H. Kim, Biosorption of heavy metals by red algae (palmaria palmate), *Environmental Technology* 25 (2004) 1097–1106.
- [31] E.J. Bottani, J.M.D. Toscón, *Adsorption by Carbons: Novel Carbon Adsorbents*, Elsevier, Madrid, España, 2011 (chapters 1, 8 and 24).
- [32] M. Machida, R. Yamazaki, M. Aikawa, H. Tatsumoto, Role of minerals in carbonaceous adsorbents for removal of Pb(II) ions from aqueous solution, *Separation and Purification Technology* 46 (2005) 88–94.
- [33] Y. Liu, L. Shen, From Langmuir kinetics to first- and second-order rate equations for adsorption, *Langmuir* 24 (2008) 11625–11630.
- [34] K. Kadirvelu, C. Namasivayam, Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution, *Advances in Environmental Research* 7 (2003) 471–478.
- [35] M. Hassana Fathy, C. Zhongwei, Y. Aiping, C. Zhu, X. Xingcheng, Sn/SnO₂ embedded in mesoporous carbon nanocomposites as negative electrode for lithium ion batteries, *Electrochimica Acta* 87 (2013) 844–852.
- [36] U. Kumar, M. Bandyopadhyay, Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk, *Bioresource Technology* 97 (2006) 104–109.