

ESTUDIO POR DRIFTS DE LA OXIDACIÓN EN ÓXIDO NITROSO DE UN CARBÓN ACTIVADO

*José de Jesús Díaz Velásquez¹ *, Luis M. Carballo Suárez², Madalena Freitas³, Joaquim Luís Faria³, José Luís Figueiredo³*

Recibido: 12/09/01 Aceptado: 14/12/01

Palabras clave: carbón activado, oxidación, grupos superficiales, DRIFTS.

Keywords: activated carbon, oxidation, surface groups, DRIFTS.

RESUMEN

Con el propósito de obtener materiales con propiedades superficiales diversas, en este trabajo se modificó un carbón activado mediante tratamiento térmico en una atmósfera de 20% de óxido nitroso en nitrógeno a 500°C, por diferentes períodos de tiempo, al igual que en atmósferas de 5% de oxígeno en nitrógeno a 425°C por 600 minutos, y de 100% de hidrógeno a 950°C por 360 minutos. Para caracterizar la química superficial de los materiales tratados, se utilizó la técnica DRIFTS, cuyos resultados cualitativos muestran que los tratamientos con óxido nitroso tienen efectos mayores sobre la intensidad de los grupos superficiales formados. Estos cambios podrían estar asociados con la incorporación del nitrógeno dentro de la matriz del

carbón. De acuerdo con los reportes de la literatura, la oxidación en fase gaseosa del carbón activado muestra principalmente grupos superficiales, tales como anhídridos carboxílicos, fenoles y carboxilatos, lactonas y quinonas.

ABSTRACT

In order to obtain materials with different surface properties, an activated carbon was modified by thermal treatment with 20% of nitrous oxide in nitrogen at 500°C, for different periods of time, and also with 5% of oxygen in nitrogen at 425°C for 600 minutes and 100% of hydrogen at 950°C for 360 minutes. DRIFTS was used to characterize the surface chemistry of the material treated. The qualitative results show that the treatments with N₂O have larger effects on the intensity of the surface groups. These changes could be associated to the incorporation of nitrogen into the carbon matrix. In agreement with literature reports, it could be said that the gas pha-

1 Laboratorio de Investigación en Combustibles, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, D. C., Colombia. *A quien debe dirigirse la correspondencia. E-mail: jdiaz@ciencias.unal.edu.co

2 Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Colombia.

3 Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.

se oxidation of the activated carbon shows mainly superficial groups such as carboxylic anhydrides, phenols and carboxylates, lactones and quinones.

INTRODUCCIÓN

La investigación sobre el uso del carbón activo en la catálisis mantiene un crecimiento continuo debido a que puede actuar como catalizador directo o, lo que es más importante, puede satisfacer muchas de las propiedades requeridas para un buen soporte (1-8). Este crecimiento está relacionado con el entendimiento de las características físicas y químicas de los materiales carbonáceos, que reconocen una flexibilidad sin paralelo para dichos usos (3, 9, 10).

La espectroscopia infrarroja, en sus diferentes formas, es una técnica importante que puede dar información útil y complementaria acerca de la química superficial del carbón activo, a pesar de algunas dificultades que presenta su análisis, como son la preparación de la muestra, escasa transmisión y apariencia mal definida del espectro, lo cual hace que la interpretación de los grupos superficiales sea una tarea complicada (11-25). Sin embargo, el desarrollo de la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, y de la reflectancia difusa con transformada de Fourier (DRIFTS), permite mejorar en parte la resolución de los espectros y la detección de pequeñas cantidades de grupos funcionales (13, 14, 26-35).

Los espectros de reflectancia difusa suelen medirse utilizando un compuesto policristalino no absorbente como matriz o referencia; los haluros alcalinos

son los más utilizados (36). Para las medidas de reflectancia difusa, el *background* o referencia se recoge típicamente midiendo el espectro del haluro metálico, el cual se coloca en la cápsula portamuestra y se nivela con una espátula. La altura de la muestra se ajusta para obtener la máxima señal, y luego se toma el espectro de reflectancia de la muestra, el cual se calcula de manera análoga a la transmitancia (32):

% de reflectancia = (reflectancia de la muestra/reflectancia del haluro metálico) x100.

El espectro puede expresarse como $\log(1/R)$, donde R es la reflectancia fraccional, o como (32, 34, 36):

$$f(R_{\infty}) = (1 - R_{\infty})^2 / 2R_{\infty} = K/S$$

R_{∞} es el espectro de reflectancia difusa, y representa la relación entre la reflectancia difusa de la muestra y la de la referencia; K es el coeficiente de absorción y S es el coeficiente de difracción según la teoría de Schuster-Kubelka-Munk (SKM). La función $f(R_{\infty})$ se conoce como la ecuación de SKM (32, 34, 36, 37). Para muestras diluidas en matrices poco o nada absorbentes, se cumple la relación $K = 2,303\epsilon c$, donde ϵ es el coeficiente de extinción y c la concentración. Las intensidades de las bandas en los espectros de reflectancia difusa dependen del coeficiente de extinción de la muestra, de la concentración y de la difusión, propiedades estas relacionadas por el tamaño de partícula y el índice de refracción de la muestra (36).

La espectroscopia infrarroja de reflectancia difusa, DRIFTS, es una técni-

ca útil para analizar muestras que son difíciles de tratar a causa de su naturaleza física o porque no pueden modificarse; permite el análisis de muchas muestras intratables con poca o ninguna preparación. Se usa principalmente para muestras pulverizadas, pero puede emplearse para cualquier muestra (32). El principal problema en el uso de haluros alcalinos como materiales de referencia para la reflectancia difusa en el infrarrojo medio es la presencia de agua adsorbida, la cual origina bandas hacia los 3300 y 1640 cm^{-1} . Estos haluros también tienen tendencia a absorber residuos orgánicos del aire cuando se dejan finamente pulverizados durante varias horas; esto ocasiona bandas alrededor de los 2950 cm^{-1} . En el presente estudio se pretende observar la formación de grupos funcionales superficiales sobre un carbón activado como consecuencia de su tratamiento oxidativo con óxido nítrico, y compararlo con otros tratamientos en fase gaseosa, mediante el análisis DRIFTS. El óxido nítrico es un gas oxidante fuerte, y en la literatura científica hay poca información sobre su reacción con el carbón activo (38). La modificación de la química superficial del carbón activado mediante la incorporación de grupos oxigenados o heteroátomos como el nitrógeno, o ambos, es de interés para su utilización como catalizador o soporte (3, 39-43).

PARTE EXPERIMENTAL

Se seleccionó un carbón activado comercial, Norit ROX 0.8, cuya forma es cilíndrica, con 0,8 mm de diámetro y una longitud de 4,7 mm, el cual se obtiene a partir de turba. En su proceso de

producción se lava con ácido y luego con agua, con lo cual se obtiene un carbón de gran pureza, con mínimos componentes indeseables como calcio, hierro y otros.

El carbón activado se sometió a tratamientos gaseosos en atmósferas de óxido nítrico, aire e hidrógeno, en un equipo que consta de un horno Termolab "split" vertical que puede operar hasta 1400°C, con controlador/programador de temperatura Eurotherm, un reactor de alúmina para tratamientos a temperaturas hasta 500°C, o de mullita para temperaturas superiores, portamuestras y controladores de flujo másico Bronkhorts High-Teck B. V (26, 44). En la tabla 1 se muestra la nomenclatura usada y los diferentes tratamientos gaseosos.

El tratamiento térmico en las diferentes atmósferas se efectuó a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, desde 25°C hasta la temperatura de tratamiento, en un flujo de 100 mL/min de nitrógeno. Una vez se alcanzó la temperatura, el carbón se mantuvo por el tiempo especificado en un flujo total de 100 mL/min para los tratamientos en 20% de $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ o 5% de O_2/N_2 , y en 150 mL/min con hidrógeno puro. Luego se dejó enfriar libremente en flujo de nitrógeno hasta temperatura ambiente.

Para el análisis se utilizó un espectrómetro Nicolet 510P equipado con un colector de reflectancia difusa (DRIFTS), asociado con un sistema de control y adquisición de datos PC/IR, e instalado en un ambiente con temperatura controlada. Las muestras se molieron

Tabla 1. Tratamientos gaseosos

Muestra	Tratamiento	Pérdidas de peso, % ^(a)
CJ1	Carbón ROX 0.8 sin tratamiento	
CJ2A	Carbón CJ1, 20% N ₂ O, 500°C, 180 min.	10,06
CJ3A	Carbón CJ1, 20% N ₂ O, 500°C, 360 min.	12,83
CJ4A	Carbón CJ1, 20% N ₂ O, 500°C, 600 min.	22,50
CJ7	Carbón CJ1, 20% N ₂ O, 500°C, 360 min, y N ₂ , 1100°C, 60 min.	21,39
CJ9	Carbón CJ1, 5% O ₂ , 425°C, 600 min.	19,19
CJ11	Carbón CJ1, 150 mL/min de H ₂ , 950°C, 360 min.	7,09

^(a) Base seca.

finamente en un mortero, se mezclaron con bromuro de potasio en una proporción de 1 a 30 y se secaron a 100°C durante una noche antes de registrar los espectros. Las muestras se colocaron en un desecador, y la operación de carga al equipo se realizó rápidamente para evitar la posible contaminación con agua. Se utilizó como referencia la muestra CJ7, tratada a 1100°C, en la que todos los grupos superficiales fueron removidos, para dar así una buena línea base. Las muestras secas se colocaron en el portamuestras de la celda de DRIFTS y se nivelaron con espátula. Una vez cargada la muestra, se purgó con nitrógeno durante cinco minutos y se recogieron los espectros en el intervalo de 4000-800 cm⁻¹, con una resolución de 8 cm⁻¹ y 128 barrimientos. Los espectros fueron tratados mediante el programa OMNIC 5.1.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La interpretación de los espectros DRIFTS es difícil por los solapamientos y superposiciones que se presentan en las diferentes bandas que corresponden a los diversos grupos funcionales presentes en la superficie del carbón. Sin embargo, se han realizado grandes esfuerzos para asignar las respectivas bandas a grupos determinados (12, 13, 28, 29). En el presente trabajo, únicamente se hará un análisis cualitativo, dado que el procedimiento utilizado para la recolección y tratamiento de los espectros no permite realizar un análisis cuantitativo. Para evitar interpretaciones erróneas por la corrección de la línea base, que podría generar picos fantasmas positivos en la función SKM debido al término que está al cuadrado, se miraron los picos tanto en absorbancia como en esta función, y se compara-

ron. Para los casos estudiados, tanto la intensidad como la posición de los picos fue cercanamente idéntica, por lo cual se tiene un soporte adicional para el uso de la función SKF. Además, no se analiza la zona entre 4000 y 2400 cm^{-1} , por cuanto en ella la relación señal a ruido es muy mala para carbones activados. Por lo tanto, no se enfatiza ninguna interpretación. La comparación de las intensidades relativas de las diferentes bandas y su presencia o ausencia indican las estructuras que pueden haberse formado sobre la superficie del carbón (12, 24, 25); su asignación se hará con base en los datos presentados en la literatura. Al mirar los diferentes espectros, se observan varias bandas de absorción, lo cual indica una gran variedad de especies superficiales en los carbones; las bandas con un cierto nivel de desarrollo aparecen cuando se someten a un tratamiento oxidativo severo. Se consideró trabajar con las bandas que aparecen en todos los espectros, así su intensidad fuese muy baja, y con aquellas que definitivamente no aparecían para los otros tratamientos,

pero que fuesen importantes desde el punto de vista de la química superficial del carbón activado.

La figura 1 muestra el espectro para la muestra CJ1, tomando como referencia la muestra CJ7. Pueden observarse bandas con intensidad media en 1599 cm^{-1} y en 1035 cm^{-1} . También una banda a 2154 cm^{-1} con un codo a la derecha, y otra banda a 869 cm^{-1} , con un codo a la izquierda alrededor de 927 cm^{-1} . Alrededor de los 1235 cm^{-1} se presenta solapamiento y superposición de bandas, con un pico visible a 1182 cm^{-1} . A 1726 cm^{-1} se observa una banda muy débil.

En la figura 2 se observan los espectros de las muestras tratadas en óxido nítrico a diferentes tiempos de residencia. Como rasgo principal, se observa para las tres muestras una banda fuerte alrededor de los 1590 cm^{-1} , cuya intensidad aumenta al incrementarse el tiempo de residencia o, lo que es lo mismo, el grado de oxidación (tabla 1). Esta banda presenta un codo a la derecha a 1539 cm^{-1} , que prácticamente desaparece a

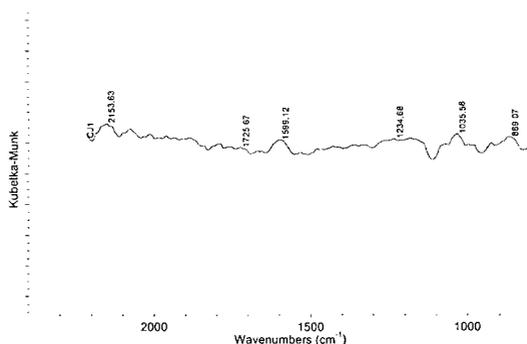


Figura 1. Espectro para la muestra CJ1, carbón original.

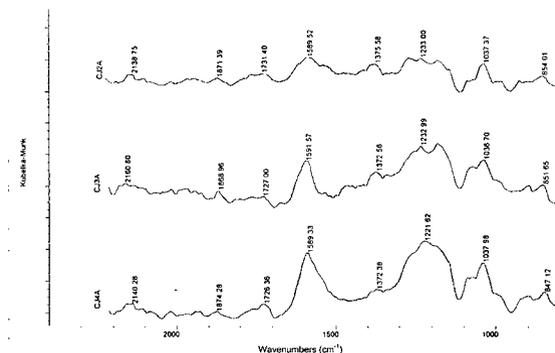


Figura 2. Espectros de las muestras tratadas con óxido nitroso.

mayor porcentaje de quemado. Existen también unas bandas de intensidad media a 1037 cm^{-1} y alrededor de los 1230 cm^{-1} , con solapamiento de bandas y rasgos visibles a la izquierda en 1269 cm^{-1} y a la derecha en 1180 cm^{-1} , las cuales se convierten en codos muy leves a medida que el tratamiento oxidativo se hace mas riguroso en la muestra CJ4A. Se obser-

va una banda débil a 1375 cm^{-1} , la cual desaparece igualmente en la muestra CJ4A tratada en óxido nitroso durante 10 horas. De la misma manera, se ven bandas débiles alrededor de los 2150 , 1870 , 1730 y 850 cm^{-1} .

Quando se comparan los diferentes tratamientos y el carbón original (figura 3), se observa que la banda intensa alre-

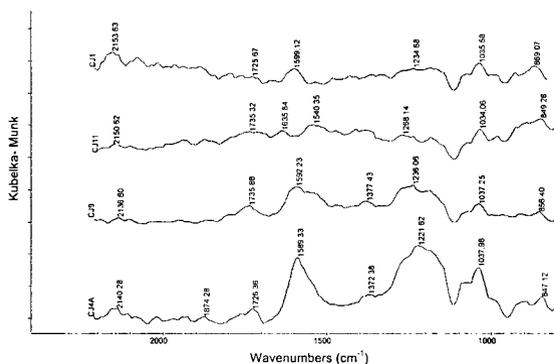


Figura 3. Comparación entre los espectros para diferentes tratamientos.

dedor de los 1590 cm^{-1} se presenta en todos los carbones, menos en el carbón activado tratado en hidrógeno. Es importante notar que la banda es limpia para el carbón tratado en óxido nitroso, mientras que presenta solapamientos para el tratado en oxígeno. La banda fuerte alrededor de los 1230 cm^{-1} para los carbones con mayor grado de oxidación se vuelve débil y con solapamientos para el carbón original y el tratado en hidrógeno. En todos los carbones se observa la banda alrededor de los 1035 cm^{-1} y 2145 cm^{-1} . Para los carbones oxidados en óxido nitroso y 5% de oxígeno, se observan bandas débiles alrededor de los 850 y 1730 cm^{-1} , y para el tratado en óxido nitroso, alrededor de los 1870 cm^{-1} .

El rasgo espectral más notorio en los diferentes carbones es la banda alrededor de los 1590 cm^{-1} , la cual muestra un leve desplazamiento a la izquierda para el carbón original, y está ausente en el carbón tratado en hidrógeno. Esta banda es de las más difíciles de evaluar debido a diferentes asignaciones que se hacen en la literatura (28). Por ejemplo, en el trabajo de Figueiredo *et al.* (29) para carbones oxidados en aire, esta banda fue asociada con grupos quinona y ceto-enol, asignación que presentan otros investigadores (13, 14, 19, 22, 24, 33, 45); pero también pueden estar presentes estructuras tipo carbonato y carboxil carbonatos (12-14, 17, 24, 30), o haber estiramiento del enlace $\text{C} = \text{C}$ aromático (11-13, 17, 22, 24, 33, 46), o presentarse estructuras como piridina o amidas cíclicas tipo lactama (11, 24, 47).

De manera general, las bandas de absorción a $1700\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ pueden

atribuirse a vibraciones de estiramiento de $\text{C} = \text{O}$ en ácidos carboxílicos, anhídridos, ésteres, sales carboxílicas, carboxil-carbonatos, lactonas, quinonas e hidroxiquinonas, y en conjugados, como dicetonas, cetoéster y cetoenol, solapadas con vibraciones de anillos aromáticos y dobles enlaces carbón-carbón (19, 28).

La banda alrededor de los 1730 cm^{-1} observada para todos los carbones, excepto para el tratado en hidrógeno, está asociada con anhídridos carboxílicos y lactonas (12, 13, 17, 19, 22, 24, 29, 31, 33).

Otra banda común a todos los carbones se encuentra alrededor de los 1035 cm^{-1} , la cual Gómez Serrano *et al.* (20) atribuyen a la presencia de una alta concentración de grupos hidroxilos primarios, o a alcoholes, como también lo señalan Moreno Castilla *et al.* (45).

En la región entre 1300 y 1000 cm^{-1} se presentan diferentes picos y solapamiento de picos que pueden asignarse a éteres, epióxidos, alcoholes y estructuras fenólicas (11-14, 16, 17, 19, 22, 24, 29, 31, 33), o a especies de nitrógeno terciario (estiramiento C-N) (24), a piridinas, piridina-N-óxido o piridonas [24].

Es importante notar que el codo cercano a los 1260 cm^{-1} que se presenta a la izquierda de la banda alrededor de los 1230 cm^{-1} para los carbones tratados en óxido nitroso, y que es más visible en el carbón con menor grado de oxidación, disminuye a medida que aumenta la severidad de la oxidación, mientras que la intensidad de la banda de los 1590 cm^{-1} aumenta con un mayor tiempo de tratamiento. Esto también fue observado por

Vinke *et al.* (25) para un carbón tratado en amoníaco, y explicado como la aparición de amidas y aminas que producen el leve incremento en la banda de los 1600 cm^{-1} donde se piensa que el sistema de anillos aromáticos y los grupos que contienen nitrógeno absorben (25); ello concordaría con lo mencionado por Biniak *et al.* (24) y Bansal *et al.* (11) sobre estructuras como piridina o amidas cíclicas tipo lactama que absorben en esta región.

La banda a 2150 cm^{-1} que se observa para todos los carbones también fue mostrada por Dandekar *et al.* (28) para carbones activados oxidados en ácido nítrico; estos autores mencionan que puede deberse a estiramiento del triple enlace carbono-carbono o a cetenos (13, 28).

La banda a 850 cm^{-1} puede deberse a compuestos cíclicos con enlaces conjugados $\text{C} = \text{C}$ o $\text{C} = \text{N}$ (24), o puede presentarse penta, tetra y trisustitución (33).

La banda débil alrededor de los 1870 cm^{-1} que se observa clara para los carbones tratados en óxido nítrico puede deberse a NO, N_2O_3 , N_2O_2 , o a anhídridos cíclicos conjugados (48).

CONCLUSIONES

El tratamiento en óxido nítrico muestra cambios en la química superficial del carbón de intensidad mayor que los que ocasiona el tratamiento en oxígeno o hidrógeno. Estos cambios podrían estar asociados con la incorporación de nitrógeno a la matriz del carbón; para confirmarlo, se esperan los resultados de más

estudios, mediante TPD y XPS, que ya están en curso.

Para los diferentes tratamientos, podría decirse que los principales grupos superficiales presentes son grupos oxigenados, como lactonas, quinonas, fenoles y carboxilatos, y anhídridos carboxílicos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en el marco del proyecto ALR/B7-3011/94.04-6.0108.9, CATÁLISE-ALFA, en el Laboratório de Catálise e Materiais, Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, Portugal. J. Díaz agradece a la Universidad Nacional de Colombia por la comisión de estudios otorgada.

BIBLIOGRAFÍA

1. Rodríguez-Reinoso, F. (1998). The Role of Carbon Materials in Heterogeneous Catalysis. *Carbon* 36 (3) 159.
2. Rodríguez-Reinoso, F. (1995). Porosity in Carbons: Characterization and Applications. Ed. J. W. De Patrick. Londres: Edward Arnold.
3. Radovic, L. R.; Sudhakar, C. (1997). Carbon as a Catalyst Support: Production, Properties and Applications. En: *Introduction to Carbon Technologies*. Eds. H. Marsh, E. A. Heintz y F. Rodríguez-Reinoso. Alicante (España): Secretariado de Publicaciones, Universidad de Alicante, pp. 103- 166.
4. Phillips, J.; Weigle, J.; Herskowitz, M.; Kogan, S. (1998). Metal Parti-

- cle Structure: Contrasting the Influences of Carbons and Refractory Oxides. *Applied Catalysis A: General* **173** 273.
5. Juntgen, H. (1986). Activated Carbon as Catalyst Support. *Fuel* **65** 1436.
 6. Guerrero-Ruiz, A.; Badenes, P.; Rodríguez-Ramos, I. (1998). Study of Some Factors Affecting the Ru and Pt Dispersions Over High Surface Area Graphite-Supported Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **173** 313.
 7. Silva, I. F.; Vital, J.; Ramos, A. M.; Valente, H.; Boltelho do Rego, A. M.; Reis, M.J. (1998). Oxidehydrogenation of Cyclohexanol Over Carbon Catalysts. *Carbon* **36** (7-8) 1159.
 8. Auer, E.; Freund, A.; Pietsch, J.; Tacke, T. (1998). Carbons as Supports for Industrial Precious Metal Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **173** 259.
 9. Radovic, L. R.; Rodríguez-Reinoso, F. (1997). Carbon Materials in Catalysis. En: *Chemistry and Physics of Carbon*. Vol. 25. Ed. P. A. Thrower. Nueva York: Marcel Dekker, pp. 243-363.
 10. León y León, C. A.; Radovic, L. R. (1996). Interfacial Chemistry and Electrochemistry of Carbon Surfaces. En: *Chemistry and Physics of Carbon*. Vol 34. Ed. P. Thrower. Nueva York: Marcel Dekker, pp. 213-310.
 11. Bansal, R. Ch.; Donnet, J. B.; Stoeckli F. (1988). *Active Carbon*. Nueva York: Marcel Dekker.
 12. Zawadzki, J. (1988). Infrared Spectroscopy in Surface Chemistry of Carbons. En: *Chemistry and Physics of Carbon*. Vol. 21. Ed. P. A. Thrower. Nueva York: Marcel Dekker, pp. 147-386.
 13. Fanning, P. E.; Vannice, M. A. (1993). A DRIFTS Study of the Formation of Surface Groups on Carbon by Oxidation. *Carbon* **31** (5) 721.
 14. Ishizaki, C.; Marti, I. (1981). Surface Oxide Structures on a Commercial Activated Carbon. *Carbon* **19** (6) 409.
 15. Mattson J. M., Lee L., Mark H. B., Weber W. J. (1970). Surface Oxides of Activated Carbon: Internal Reflectance Spectroscopy Examination of Activated Sugar Carbons. *Journal of Colloids and Interfaces Science* **33** (2) 284.
 16. Mattson, J.S.; Mark, H. B.; Weber, W. J. (1969). Identification of Surface Functional Groups on Active Carbon by Infrared Internal Reflection Spectrophotometric. *Analytical Chemistry* **41** (2) 355.
 17. Marsh, H.; Foord, A. D.; Mattson, J. S.; Thomas, J. M.; Evans E. L. (1974). Surface Oxygen Complexes on Carbons From Atomic Oxygen: An Infrared, High Energy Photoelectron Spectroscopy and Thermal Stability Study. *Journal of Colloid and Interface Science*. **49** (3) 368.

18. Koch, A.; Krzton, A.; Finqueneisel, G.; Heintz, O.; Weber, J. C.; Zimny, T. (1998). A Study of Carbonaceous Char Oxidation in Air by Semi-Quantitative FTIR Spectroscopy. *Fuel* **77** (6) 563.
19. Buczek, B.; Biniak, S.; Swiatkowski, A. (1999). Oxygen Distribution within Oxidized Active Carbon Granules. *Fuel* **78** 1443.
20. Gómez Serrano, V.; Piriz Almeida, F.; Durán Valle, C. J.; Pastor Villegas, J. (1999). Formation of Oxygen Structures by Air Activation: A Study by FT-IR Spectroscopy. *Carbon* **37** 1517.
21. Gómez Serrano, V.; Piriz Almeida, F.; Durán Valle, C. J.; Pastor Villegas, J. (1998). Formation of Oxygen Surface Groups by Air Activation: A Study by FTIR Spectroscopy. *Eurocarbon, Science and Technology of Carbon, Extended Abstracts*. Vol. I. Strasbourg, Francia. pp. 419-420.
22. Gómez Serrano, V.; Acedo Ramos, M.; López Peinado, A. J.; Valenzuela Calahorro, C. (1994). Oxidation of Activated Carbon by Hydrogen Peroxide: Study of Surface Functional Groups by FT-IR. *Fuel* **73** (3) 387.
23. Andrés, J. M.; Ferrando, A. C.; Ferrer, P.; González, J. F. (2000). Prediction of Coal Properties Using Infrared Spectroscopy. *Eurocarbon 2000, 1st World Conference on Carbon, Abstracts and Programme*. Berlin, Alemania, pp. 363-364.
24. Biniak, S.; Szymáński, G.; Siedlewski, J.; Swiatkowski, J. (1997). The Characterization of Activated Carbons with Oxygen and Nitrogen Surface Groups. *Carbon* **35** (12) 1799.
25. Vinke, P.; Van der Eijk, M.; Verbee, M.; Voskamp, A. F.; Van Bekkum, H. (1994). Modification of the Surfaces of a Gas-Activated Carbon and Chemically Activated Carbon with Nitric Acid, Hypochlorite, and Ammonia. *Carbon* **32** (4) 675.
26. Freitas, M. M. (1998). Preparação de Peneiros Moleculares de Carbono. Tesis de doctorado, Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Porto, Portugal.
27. Fuller, M. P.; Hamadeh, I. M.; Griffiths, P. R.; Lowenhaupt, D. E. (1982). Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy of Powdered Coals. *Fuel* **61** 529.
28. Dandekar, A.; Baker, R. T.; Vannice, M. A. (1998). Characterization of Activated Carbon: Graphitized Carbon Fibers and Synthetic Diamond Powder Using TPD and DRIFTS. *Carbon* **36** (12) 1821.
29. Figueiredo, J. L.; Freitas, M. M.; Pereira, M. F.; Orfao, J. J. (1999). Modification of the Surface Chemistry of Activated Carbons. *Carbon* **37** 1379.
30. Krzton, A.; Kock, A.; Weber, J. V. (2000). In situ FT-IR Study of Activated Carbon Oxidation. *Eurocarbon 2000, 1st World Conference on*

- Carbon, Abstracts and Programme*. Berlin, Alemania, pp. 153.
31. Venter, J. J.; Vannice, M. A. (1988). Applicability of DRIFTS for the Characterization of Carbon-Supported Metal Catalysts and Carbon Surfaces. *Carbon* **26** (6) 889.
 32. Fuller M. (1990). Diffuse Reflectance Infrared Analysis: A Brief Review of Theory and Applications, Nicolet FT-IR Spectral Lines, Spring/Summer 15.
 33. Koch, A.; Krzton, A.; Azambre, B.; Heintz, O.; Weber, J. V. (1998). Oxidation Studies of Chars Using in Situ FTIR Spectroscopy. *Eurocarbon, Science and Technology of Carbon, Extended Abstracts*. Vol. I. Strasbourg, Francia, pp. 179.
 34. Brimmer, P. J.; Griffiths, P. R. (1996). Effect of Absorbing Matrices on Diffuse Reflectance Infrared Spectra. *Analytical Chemistry* **58** 2179.
 35. Fuller, E. I.; Smyrl, N. R. (1990). Chemistry and Structure of Coals: Hydrogen Bonding Structures Evaluated by Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy. *Applied Spectroscopy* **44** (3) 451.
 36. Carmona, P. Técnicas de reflectancia en espectroscopia FTIR. Madrid: Instituto de Óptica "Daza de Valdés", CSIC, pp. 292-315.
 37. Kubelka, P. (1948). New Contributions to the Optics of Intensely Light Scattering Materials. Parte I. *Journal of The Optical Society of America* **38** (5) 448.
 38. Zhu, Z. H.; Radovic, L.R.; Lu, G. Q. (2000). Effects of Acid Treatments of Carbon on N₂O and NO Reduction by Carbon-Supported Copper Catalysts. *Carbon* **38** 451.
 39. Lahaye, J.; Nanse, G.; Bagreev, A.; Strelko, V. (1999). Porous Structure and Surface Chemistry of Nitrogen Containing Carbons from Polymers. *Carbon* **37** 585.
 40. Raymundo Piñero, E.; Carzola Amorós, D.; Salinas Martínez de Lecea; Linares Solano, A. (2000). Factors Controlling the SO₂ Removal by Porous Carbons: Relevance of the SO₂ Oxidation. *Carbon* **38** 335.
 41. Raymundo Piñero, E.; Carzola Amorós, D.; Linares Solano, A.; Find, J.; Wild, U.; Schlogl, R. (2000). Preparation and Structural Characterization of N-containing Activated Carbon Fibers from a Low Softening Point Petroleum Pitch. *Eurocarbon 2000, 1st World Conference on Carbon, Abstracts and Programme*. Berlín, Alemania, p. 801.
 42. Mang, D.; Boehm, H. P.; Stanczyk, K.; Marsh, H. (1992). Inhibiting Effect of Incorporated Nitrogen on the Oxidation of Microcrystalline Carbons. *Carbon* **30** (3) 391.
 43. Boehm, H. P. (1994). Some Aspects of the Surface Chemistry of Carbon Blacks and other Carbons. *Carbon* **32** (5) 759.

44. Pereira, M. F. (1998). Deshidrogenao Oxidativa do Etilbenceno. Tesis de doctorado, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Porto, Portugal.
45. Moreno Castilla, C.; López Ramón, M.; Carrasco Marín, F. (2000). Changes in Surface Chemistry of Activated Carbons by Wet Oxidation. *Carbon* **38** (14) 1995.
46. Pradhan, B. K.; Sandle, N. K. (1999). Effect of Different Oxidizing Agent Treatments on the Surface Properties of Activated Carbons. *Carbon* **37** 1323.
47. Jansen R., J. J.; Bekum, H. (1994). Amination and Ammoxidation of Activated Carbons. *Carbon* **32** 1507.
48. Nakamoto, K.(1970). *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. 2^{da} edición. Nueva York: Wiley Interscience.