



TESIS DOCTORAL

Modificación química de carbones activados con ácidos minerales

DELIA OMENAT MORÁN

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

Conformidad de los directores:

Fdo.: Dr. Carlos Javier Durán Valle Fdo.: Dr. Manuel Alejandro Martínez Cañas

2016

A mis padres

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primer lugar a los directores del presente trabajo, los doctores Carlos J. Durán Valle y Manuel A. Martínez Cañas por haberme guiado en este trabajo y porque sin su ayuda esto no habría sido posible. En especial tengo que mostrar mi agradecimiento al Dr. Carlos J. Durán Valle por su paciencia y por su asesoramiento y ayuda en todo momento desde el inicio hasta la finalización del presente trabajo.

Agradecer al Departamento de cultivos extensivos del Instituto de Investigaciones Agrarias Finca La Orden-Valdesequera del CICYTEX por la materia prima (kenaf) empleada en este trabajo de investigación.

Agradecer a la Junta de Extremadura la concesión de una beca de formación de tecnólogos (TEC07014) (DOE Nº 74 de 28 de Junio de 2007) y desarrollada en el Instituto del Corcho, la Madera y el Carbón Vegetal (ICMC) perteneciente al Centro de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de Extremadura (CICYTEX).

En este sentido quiero expresar un agradecimiento especial tanto a la dirección actual del ICMC, como a las anteriores, por poner a mi disposición todos los medios y equipos necesarios para la ejecución de esta Tesis Doctoral.

Por supuesto, agradecer también a mis compañeros del ICMC porque me han animado a continuar y me han ofrecido siempre su ayuda y apoyo. Tengo que agradecer en concreto a Belén Godoy por su compañía y disponibilidad para prestarme su ayuda siempre que la he necesitado.

Y no puedo olvidarme de agradecer a Almudena Botet por ofrecerme su amistad y experiencia desde el principio de todo esto.

Agradecer al Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Extremadura por poner a mi disposición también el equipamiento necesario para la ejecución de parte de este trabajo, a profesores y compañeros. A Regina Carvalho por su ayuda durante los trabajos realizados en dicho departamento.

Agradezco al área de Química Orgánica de la Universidad de Extremadura por permitir el uso del cromatógrafo de gases utilizado en los ensayos de catálisis.

Mis agradecimientos a la doctora Elena Pérez Mayoral de la Universidad Nacional de Educación a Distancia por su asesoramiento en el estudio de la reacción de síntesis de acetales.

A Estrella por empujarme hacía delante en el momento que más lo he necesitado.

A Kiko por su ayuda, paciencia y buenos consejos.

Y por supuesto a mi familia, en especial a mis padres, por confiar siempre en mí y por estar siempre a mi lado.

RESUMEN

Se han preparado carbón vegetal y carbones activados a partir de médula de kenaf (*Hibiscus cannabinus L.*). Los carbones activados han sido después químicamente modificados con ácidos minerales y también se ha realizado esta modificación sobre un carbón activado comercial microporoso. Los carbones así preparados han sido caracterizados y ensayados en diversas aplicaciones. Los obtenidos a partir de kenaf se caracterizan por ser macroporosos. El carbón comercial modificado ha actuado como catalizador en la síntesis de acetales, donde se han probado distintas condiciones experimentales. Los carbones activados se han empleado como adsorbentes de compuestos aromáticos modelo, como el fenol y el anisol. Además se han probado en la depuración de aguas de caldera de cocido de corcho simuladas y como adsorbentes de dióxido de carbono en fase gaseosa. Por último se han utilizado en aplicaciones médicas, como la eliminación de tóxicos ingeridos oralmente o existentes en el interior del organismo, así como para la liberación controlada de fármacos.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Carbón activado	3
1.1.1. Carbón vegetal. Proceso de carbonización	3
1.1.2. Carbón activado. Proceso de activación.....	7
1.1.3. La porosidad del carbón activado	8
1.1.4. Química superficial del carbón activado	10
1.1.5. El kenaf.....	12
1.2. Catálisis.....	14
1.2.1. Catálisis y productos de alto valor añadido.....	14
1.2.2. Uso del carbón activado como catalizador	15
1.2.3. Síntesis de acetales	17
1.3. Adsorción	20
1.3.1. Estudio cinético del proceso de adsorción en fase acuosa	23
1.3.2. Isotermas de adsorción en fase líquida	26
1.4. Aplicaciones del carbón activado como adsorbente	34
1.4.1. Depuración de aguas	34
1.4.2. Adsorción de dióxido de carbono.....	41
1.4.3. Aplicaciones médicas.....	42
1.4.4. Otras aplicaciones.....	45
1.5. Caracterización física de los carbones activados	47

1.5.1.	<i>Adsorción física de gas</i>	47
1.5.2.	<i>Porosimetría de mercurio. Volumen de meso y macroporos</i>	54
1.5.3.	<i>Microscopía electrónica de barrido</i>	55
1.5.4.	<i>Picnometría de Helio. Densidad real</i>	56
1.5.5.	<i>Índice de Yodo</i>	57
1.6.	Caracterización química de los carbones activados	57
1.6.1.	<i>Análisis elemental</i>	57
1.6.2.	<i>Análisis inmediato</i>	58
1.6.3.	<i>Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)</i>	59
1.6.4.	<i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i>	60
1.6.5.	<i>Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX)</i>	62
1.6.6.	<i>Punto de carga cero (pH_{PZC})</i>	62
1.6.7.	<i>Valoración de grupos ácidos y básicos</i>	63
2.	Objetivos	65
2.1.	Objetivos	67
3.	Materiales y métodos	69
3.1.	Tratamientos iniciales del kenaf	71
3.2.	Carbonización del kenaf.....	72
3.3.	Activación	73
3.4.	Tratamiento químico	75
3.5.	Caracterización física de los carbones activados	76

3.5.1.	<i>Adsorción física de gas</i>	76
3.5.2.	<i>Porosimetría de mercurio</i>	76
3.5.3.	<i>Microscopía electrónica de barrido</i>	76
3.5.4.	<i>Picnometría de Helio</i>	77
3.5.5.	<i>Índice de yodo</i>	77
3.6.	Caracterización química de los carbones activados	79
3.6.1.	<i>Análisis elemental</i>	79
3.6.2.	<i>Análisis inmediato</i>	79
3.6.3.	<i>Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)</i>	81
3.6.4.	<i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i>	81
3.6.5.	<i>Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX)</i>	82
3.6.6.	<i>Punto de carga cero</i>	82
3.6.7.	<i>Valoración de grupos ácidos y básicos</i>	82
3.7.	Síntesis de acetales	83
3.7.1.	<i>Sistema experimental</i>	83
3.7.2.	<i>Análisis mediante cromatografía de gases</i>	85
3.8.	Estudios de adsorción y desorción en fase líquida	86
3.8.1.	<i>Adsorción de fenol y anisol en discontinuo</i>	86
3.8.2.	<i>Adsorción en discontinuo de ibuprofeno en condiciones fisiológicas (proceso de intoxicación oral)</i>	87
3.8.3.	<i>Adsorción en continuo de ibuprofeno en condiciones fisiológicas (simulación del proceso de perfusión sanguínea)</i>	87

3.8.4.	<i>Desorción de ibuprofeno en modo discontinuo y en condiciones fisiológicas</i>	88
3.8.5.	<i>Desorción de ibuprofeno en modo continuo y en condiciones fisiológicas</i>	88
3.8.6.	<i>Depuración de las aguas residuales de la industria corchera</i>	89
3.9.	Captura de dióxido de carbono	90
4.	Resultados y discusión	91
4.1.	Preparación de adsorbentes/catalizadores	93
4.2.	Caracterización física de los carbones activados	94
4.2.1.	<i>Adsorción física de gas</i>	94
4.2.2.	<i>Porosimetría de mercurio</i>	101
4.2.3.	<i>Microscopía electrónica de barrido</i>	107
4.2.4.	<i>Picnometría de helio</i>	108
4.2.5.	<i>Índice de yodo</i>	110
4.3.	Caracterización química de los carbones activados	112
4.3.1.	<i>Análisis elemental</i>	112
4.3.2.	<i>Análisis inmediato</i>	114
4.3.3.	<i>Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)</i>	115
4.3.4.	<i>Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)</i>	118
4.3.5.	<i>Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX)</i>	123
4.3.6.	<i>Punto de carga cero (pH_{PZC})</i>	125
4.3.7.	<i>Valoración de grupos ácidos y básicos</i>	126
4.4.	Síntesis de acetales	128

4.4.1.	Reacciones.....	128
4.4.2.	Influencia del catalizador.....	130
4.4.3.	Influencia del alcohol.....	131
4.4.4.	Influencia de la cantidad de catalizador.....	132
4.4.5.	Influencia de la proporción molar cetona/alcohol.....	133
4.4.6.	Influencia de la temperatura.....	134
4.4.7.	Influencia de la cetona.....	135
4.4.8.	Reacciones con extracción de agua.....	136
4.4.9.	Reacciones con TEOF (ortoformiato de trietilo).....	137
4.5.	Adsorción de anisol y fenol en discontinuo.....	140
4.5.1.	Estudio cinético de la adsorción de anisol.....	140
4.5.2.	Estudio cinético de la adsorción de fenol.....	154
4.5.3.	Isotermas de adsorción de anisol.....	166
4.5.4.	Isotermas de adsorción de fenol.....	180
4.6.	Depuración de aguas residuales de la industria corchera.....	201
4.7.	Captura de CO ₂	207
4.8.	Adsorción y desorción de ibuprofeno.....	212
4.8.1.	Adsorción en discontinuo de ibuprofeno en condiciones fisiológicas (proceso de intoxicación oral).....	212
4.8.2.	Adsorción en continuo de ibuprofeno en condiciones fisiológicas (simulación del proceso de perfusión sanguínea).....	213
4.8.3.	Desorción de ibuprofeno en discontinuo.....	214

4.8.4.	<i>Desorción de ibuprofeno en modo continuo</i>	215
5.	Conclusiones	217
6.	Referencias bibliográficas	223

1. INTRODUCCIÓN

1.1. CARBÓN ACTIVADO

1.1.1. Carbón vegetal. Proceso de carbonización

El carbón vegetal es un material combustible sólido, frágil y poroso. Está compuesto químicamente por carbono, como componente principal, por algo de hidrógeno, oxígeno y cantidades mínimas de nitrógeno (Marcos, 2001).

Se considera como uno de los primeros materiales utilizados por el hombre y puede decirse que se utiliza desde el mismo momento en que se comienza a utilizar el fuego, debido a que los trozos de madera carbonizada que quedarían en algunas hogueras pueden considerarse un carbón vegetal rudimentario.

Se usa mayoritariamente como combustible, tanto en el ámbito doméstico (calefacción y cocción) como industrial. Esto es debido principalmente al aumento de poder calorífico que presenta el carbón vegetal frente al material de partida. Se puede decir en términos generales que mientras el poder calorífico superior de los carbones vegetales oscila entre 30-35 MJ kg⁻¹ (García et al., 2012; López et al., 2013), el de la biomasa de partida está comprendido entre 17-20 MJ kg⁻¹ (García et al., 2012; Demirbas, 1997).

Antes de la fabricación de los carbones activados, tal como los conocemos hoy día, los carbones vegetales ya se empleaban como adsorbentes. El primer uso como adsorbente puede datarse en el año 1550 a.C, ya que en Tebas se encontró un papiro datado en esta fecha en el que se mencionaba el uso de carbón vegetal en algunas prácticas médicas (Luna et al., 2007). En el año 450 a.C. los fenicios lo empleaban en el tratamiento de agua, ya que por ejemplo, los barcos fenicios almacenaban el agua para beber en barriles de madera parcialmente carbonizada en su cara interna. Además en el año 400 a.C. Hipócrates recomienda filtrar el agua con carbón vegetal con el fin de eliminar olores y sabores del agua y con ello prevenir algunas enfermedades. En cuanto a su empleo como adsorbente de gases no es hasta el año 1793 cuando el Dr. D. M. Kehl utiliza el carbón vegetal para mitigar los olores emanados por la gangrena (Menéndez, 2012).

La primera aplicación industrial como adsorbente tuvo lugar en el año 1794 en Inglaterra donde se utilizaba como decolorante en la industria del azúcar. Sin embargo en el caso de gases no fue hasta 1854, año en el que en Londres se instalaron filtros de carbón vegetal en los sistemas de ventilación de las cloacas.

También tiene un papel importante en la industria de la metalurgia del hierro donde, además de como combustible, el carbono reacciona con el hierro para dar lugar al acero. Su empleo en esta industria había desaparecido casi por completo pero en la actualidad ha resurgido otra vez en algunos países con el fin de minimizar el impacto ambiental. Otros usos industriales del carbón vegetal son, por ejemplo, su utilización en la industria del silicio, en la industria del sulfuro de carbono, en la fabricación de explosivos como componente de la pólvora, y en la pigmentación de tintas y pinturas.

El carbón vegetal se produce a partir de maderas y residuos vegetales mediante un proceso que se denomina pirolisis. La pirolisis es un proceso de descomposición térmica de materia orgánica en ausencia de un medio oxidante y en el que se producen: un producto sólido (carbón vegetal), gases no condensables y líquidos piroleñosos.

El rendimiento de carbón vegetal obtenido en el proceso puede variar dentro de límites muy amplios dependiendo de las condiciones en las que se realice el proceso. Las condiciones de operación que más influencia tienen son: la velocidad de calentamiento, el tiempo de residencia de los productos y la temperatura máxima final alcanzada. Según estos tres parámetros se distingue entre *pirolisis convencional*, *rápida* o *flash* según el producto de interés sea el carbón vegetal, los líquidos piroleñosos o los gases respectivamente. Dicha clasificación se muestra en la siguiente tabla (Tabla 1.1.1).

Tabla 1.1.1. Comparación de los procesos de pirolisis (Elías y Velo, 2012)

Proceso	T _{final} , °C	Velocidad de calentamiento, °C s ⁻¹	Tiempo de residencia, s	Producto mayoritario
Convencional	500	2	Gases, 5s Sólidos horas	Carbón y condensables
Rápida	400-800	>2	Gases <2s	A temperaturas moderadas, 500°C, condensables
Flash o instantánea	>600	>200	Gases <0,5s	Gases e hidrocarburos ligeros

El rendimiento de formación de carbón vegetal se ve favorecido por velocidades bajas de calentamiento, altos tiempos de residencia y temperaturas finales moderadas.

La pirolisis es un proceso termoquímico complejo donde se producen una serie de reacciones encadenadas. Por ello, es útil conocer el comportamiento de los componentes

del material biomásico. Los tres componentes mayoritarios de un material biomásico son: celulosa, hemicelulosa y lignina. La concentración en cada uno de estos componentes viene condicionado por: la especie, el tipo de tejido vegetal, el estado de crecimiento y las condiciones de crecimiento (Sebastián et al., 2012). De tal modo que muchos autores han estudiado el mecanismo de pirolisis de estos tres componentes mayoritarios por separado (Yang et al., 2007; Giudicianni et al., 2013).

De este modo, según lo que se desprende de dichos estudios se puede hablar de tres etapas diferenciadas (Yang et al., 2007):

-Descomposición térmica de la hemicelulosa que ocurre a temperaturas comprendidas entre los 220-315 °C y deja un residuo sólido de aproximadamente un 20% habiéndose alcanzado temperaturas de 900 °C.

-Descomposición térmica de la celulosa que se produce en un rango de temperatura comprendido entre 315-400 °C. Cuando la temperatura supera los 400 °C ésta deja un pequeño residuo sólido de aproximadamente un 7 % en peso.

-Descomposición térmica de la lignina. Éste es el componente que se degrada más lentamente y en un rango de temperaturas más amplio, que comprende desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 900 °C. También es el que deja un mayor residuo sólido, que puede llegar a ser de un 47 % en peso a una temperatura de 900 °C. De forma que si el material de partida tiene un mayor contenido en lignina mayor será su rendimiento en producto sólido final.

Haciendo una descripción general del proceso de pirolisis, ésta se puede dividir en cuatro etapas:

-Una primera etapa que comienza a temperatura ambiente y se puede dar por finalizada cuando se alcanza una temperatura de aproximadamente 120 °C. En esta etapa se elimina la humedad de la madera, siendo este un proceso reversible que se produce de forma endotérmica.

-La segunda etapa comprende desde los 120 °C hasta que se alcanzan temperaturas de aproximadamente 270-280 °C. Se produce la emisión de gases que está formada principalmente por N₂, CO₂ y CO, y de vapores condensables, mayoritariamente ácido acético y metanol.

-En el rango de temperaturas comprendidas entre los 280 y 350 °C tienen lugar una serie de reacciones exotérmicas que conducen a la formación de una mezcla de productos químicos, tales como aldehídos, cetonas, fenoles, ésteres, CO₂, CO, CH₄, C₂H₆ y H₂.

-La última etapa comienza a partir de 350 °C y termina a la temperatura final de calentamiento. Se eliminan las sustancias volátiles y se forma una gran cantidad de H₂ y CO₂ mientras que el residuo sólido que queda está formado por carbón vegetal y cenizas (González, 2009).

Los líquidos piroleñosos que se generan en el proceso de pirolisis se obtienen por condensación de los productos volátiles y son producto de la descomposición de los componentes iniciales de la biomasa y de reacciones secundarias entre los compuestos volátiles de la descomposición primaria (Manals et al., 2009). Estos líquidos están compuestos por dos fases: una fase acuosa que normalmente se denomina ácido piroleñoso y una no acuosa que se suele denominar alquitrán. Algunos de los compuestos encontrados en estos líquidos son: ácidos carboxílicos, alcoholes, ésteres, éteres, aldehídos, cetonas, fenoles, furanos, azúcares, guayacoles y siringoles (Janik et al., 2007; Zhang et al., 2007).

Respecto a los gases no condensables que se forman en el proceso de pirolisis, los componentes mayoritarios son CO₂ y CO y en menor cantidad CH₄, H₂, C₂H₂, C₂H₆ y C₂H₄ (Becidan et al., 2007).

Se pueden emplear diferentes tecnologías para llevar a cabo el proceso de carbonización, que se diferencian, por ejemplo, en las distintas formas de crear una barrera física que evite que el material entre en contacto con el aire, en la forma de calentar la biomasa de partida o en si el proceso se realiza de forma continua o discontinua.

Hasta principios del siglo XX la práctica totalidad del carbón vegetal se producía con métodos tradicionales. Uno de los más utilizados es la parva tradicional, que consiste en hacer montículos colocando en la parte inferior los trozos de madera grandes, de tal forma que se pueda producir circulación de aire, y encima de éstos trozos de madera de menor dimensión. Se tapa con paja y después con tierra, pero se deja al menos un hueco por donde pueda salir el humo. El proceso se controla abriendo o cerrando entradas de aire en determinados lugares del montículo.

La tendencia actual en la producción de carbón vegetal aspira a mejorar los efectos medioambientales manteniendo o elevando al mismo tiempo el rendimiento y la calidad del producto.

1.1.2. Carbón activado. Proceso de activación

El uso del carbón como adsorbente tiene gran importancia hoy día. La característica principal que lo hace un buen adsorbente es el área superficial que posee, un parámetro íntimamente relacionado con la cantidad de poros que presenta el carbón. Para aumentar de forma considerable esta área superficial interna se realiza el proceso de activación, generándose de esta forma los carbones activados.

Existen fundamentalmente dos tipos de activación:

-Activación térmica (o física):

Se lleva a cabo a continuación de la carbonización. Consiste en hacer reaccionar el material carbonizado con un oxidante que actúa como agente activante. Se realiza a temperaturas elevadas (800-1000°C), normalmente más altas que las alcanzadas en la carbonización. Los agentes activantes más empleados en este tipo de activación son: aire (Román et al., 2006; Gómez-Serrano et al., 1999), vapor de agua (Budinova et al., 2006; Pastor-Villegas y Durán-Valle, 2002; El-Sheikh et al., 2004) y CO₂ (El-Sheikh et al., 2004; Nabais et al., 2008; Pastor-Villegas y Durán-Valle, 2001; Pastor-Villegas y Durán-Valle, 2002).

Las reacciones químicas que se producen con los distintos oxidantes eliminan átomos de carbono generando óxidos de carbono. Esta eliminación de carbono da lugar a nuevos microporos, o bien ensancha el diámetro de los poros existentes en el carbonizado, aumentando su volumen, y por tanto, la porosidad. Las reacciones que se producen con los agentes activantes son las que se muestran a continuación:



El grado de porosidad desarrollado en el material dependerá del agente oxidante empleado. De tal forma que parece que la activación con CO_2 produce un volumen de microporos mayor en el material de partida si se compara con el generado con vapor de agua (Molina-Sabio et al., 1996) y el vapor de agua genera un ensanchamiento de la porosidad presente inicialmente en el carbón (Rodríguez-Reinoso et al., 1995). Por otro lado las reacciones que se producen con el oxígeno, cuando el agente es el aire, son exotérmicas de forma que no se controla bien la temperatura del proceso y podría quemarse en parte la superficie del carbón.

-Activación química:

En este tipo de activación el precursor se impregna con un agente químico activante y se somete a pirolisis. En la pirolisis se sucede una deshidratación del material lignocelulósico que da lugar a la carbonización y aromatización del esqueleto carbonoso y a la creación de la estructura porosa (Ubago, 2005). Después se debe lavar el carbón para eliminar los restos del agente químico utilizado. Este tipo de activación suele llevarse a cabo a temperaturas inferiores a las de la activación térmica, entre 450 y 900 °C.

Existen numerosos compuestos que podrían ser usados como agentes activantes, algunos de ellos son H_3PO_4 (Budinova et al., 2006; Gómez-Tamayo et al., 2008; Nakagawa et al., 2007), ZnCl_2 (Nakagawa et al., 2007; Azevedo et al., 2007), KOH (Michailof et al., 2008), NaOH , K_2S , CaCl_2 , MgCl_2 . Sin embargo, los más usados industrialmente son los tres primeros. La cualidad común de todos ellos es que son agentes deshidratantes que influyen en la pirolisis, reduciendo la formación de alquitranes y mejorando el rendimiento del carbón activado (Caturla et al., 1991).

Normalmente el H_3PO_4 y el ZnCl_2 se emplean en la activación de materiales lignocelulósicos que no han sido previamente carbonizados (Caturla et al., 1991; Rodríguez-Reinoso y Molina-Sabio, 1992), al contrario que el KOH (Michailof et al., 2008).

1.1.3. La porosidad del carbón activado

El carbón presenta una estructura que deriva de la del grafito. Esta estructura está formada por capas de grafeno que se solapan de forma irregular, al contrario que ocurre en la estructura del grafito. En el grafeno los átomos de carbono están formando una red

cristalina en forma de panal de abeja. Los carbonos están unidos mediante un enlace covalente a través de los orbitales híbridos sp^2 , de forma que tres electrones de valencia de cada átomo de carbono se encuentran ocupando los orbitales híbridos, formando el esqueleto de enlaces covalentes simples de la estructura, mientras que el electrón sobrante, se alojará en un orbital atómico de tipo p perpendicular al plano de los híbridos. El solapamiento lateral de dichos orbitales es lo que daría lugar a la formación de orbitales de tipo π .

Esta estructura se considera “no gráfica” porque no hay orden cristalográfico en la dirección perpendicular a las láminas y “no grafitizable” si no se puede convertir en gráfico mediante tratamiento térmico a temperaturas de hasta 3000°C a presiones atmosféricas o inferiores.

En la figura siguiente (Figura 1.1.1) se muestra una representación del ordenamiento al azar de las distintas capas.



Figura 1.1.1. Representación de la estructura del carbón activado (Stoeckli, 1990)

Esta estructura es la que contribuye a su propiedad más importante, su capacidad adsorbente, ya que constituye una estructura accesible y con elevada porosidad. La superficie específica así como el tamaño de poros dependen del material de partida y de los procesos de carbonización y activación utilizados (Luna et al., 2007).

La superficie específica de los carbones activados toma valores que pueden ir desde los 400 hasta los $2000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$. En cuanto al tamaño de poros, la clasificación más empleada es la establecida por la IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Sing et al., 1985) que establece tres tamaños de poros:

-Macroporos: cuando el diámetro es superior a 50nm.

-Mesoporos: cuando está comprendido entre 2 y 50 nm.

-Microporos: cuando es inferior a 2 nm.

Los macroporos actúan como poros de transporte, que permiten al adsorbato alcanzar los poros situados en el interior de las partículas de carbón (Martín, 1995). En éstos se pueden adsorber moléculas grandes como ácidos húmicos y fúlvicos, generados al descomponerse la materia orgánica, aunque no tienen mucha importancia en la adsorción ya que generalmente representan un pequeño porcentaje de la superficie específica total.

Los microporos, sin embargo, son los que contribuyen en mayor medida a la superficie total. Son los responsables de la mayor parte de la capacidad adsorbente de los carbones activados, siempre que las moléculas de adsorbato tengan las dimensiones adecuadas para poder penetrar en estos poros (Marcilla, 1982). Esto ocurre habitualmente con gases y moléculas de pequeño tamaño.

Los mesoporos, aunque al igual que los macroporos, normalmente no presentan una elevada superficie, son importantes tanto como vías de acceso de las moléculas a los poros más estrechos, como para la adsorción de moléculas de tamaño intermedio.

Es por todo ello que, no solo la superficie específica sino que también la distribución de poros es fundamental para predecir su aplicabilidad.

1.1.4. Química superficial del carbón activado

Además de por átomos de carbono, los carbones activados están formados por otros distintos a éste, de los cuales los más encontrados son N, O, S y H. Estos se encuentran unidos a la estructura gráfica del carbón formando distintos grupos superficiales. La presencia o ausencia de los grupos superficiales, así como el mayor o menor grado de deslocalización de los electrones, afecta a las interacciones del carbón con otros elementos o compuestos (Martínez de Yuso, 2012).

En general, los carbones presentan un carácter hidrófobo, aunque esto se puede modificar adicionando grupos superficiales polares. Normalmente, esto se consigue por

oxidación. Los grupos oxigenados son los más importantes y abundantes en la superficie del carbón (Rodríguez-Reinoso, 1998). Estos grupos se forman como consecuencia de la reacción química entre los átomos de carbono y el oxígeno, que puede estar en el material de partida o en algún agente oxidante presente en el medio de reacción. La cantidad y naturaleza de estos grupos varía en función del grado de oxidación (Radovic et al., 1997).

Estos grupos oxigenados dan lugar a centros primarios de adsorción de moléculas de agua que a su vez adsorberán nuevas moléculas por formación de puentes de hidrógeno, aumentando de ese modo el carácter hidrófilo de los carbones. El carácter hidrófilo beneficia la adsorción de compuestos inorgánicos en fase acuosa, pudiendo perjudicar, sin embargo, la adsorción de compuestos en fase gas (Fombuena y Valentín, 2010).

En la siguiente figura (Figura 1.1.2) se muestra una representación de los grupos superficiales oxigenados más comunes presentes en la superficie de carbones activados.

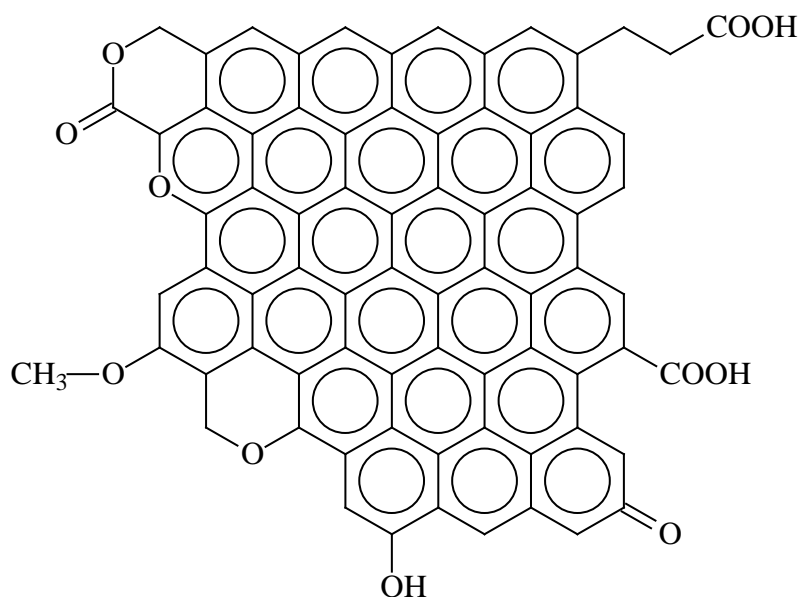


Figura 1.1.2. Representación esquemática de los grupos superficiales presentes en carbones activados.

Otro aspecto a destacar de la química superficial de los carbones es su carácter anfótero. Esto significa que en la superficie del carbón existen tanto grupos superficiales de carácter ácido como grupos superficiales de carácter básico. La concentración y la fuerza de estos grupos determinarán el carácter ácido o básico en un carbón. Por lo general, un

carbón ácido será preferible para la adsorción de compuestos básicos y viceversa. En medio básico los grupos ácidos que estén presentes en la superficie del carbón liberan protones mientras que los básicos los captan cuando se encuentran en un medio ácido.

El punto de carga cero (pH_{PZC}) se define como el valor de pH en el cuál el número de cargas positivas y negativas son iguales, de forma que la carga neta en la superficie del carbón es cero. Por lo que si el pH del medio es mayor que el punto de carga cero del carbón tendremos un predominio de las cargas negativas en la superficie del carbón; y por el contrario, si es menor, el carbón presenta una superficie cargada positivamente. Las condiciones en las que un carbón tenga una carga neta negativa serán preferibles para adsorber cationes y aquellas en las que presente una carga neta positiva lo serán para adsorber aniones.

1.1.5. El kenaf

El kenaf (*Hibiscus cannabinus L.*) es una dicotiledónea, perteneciente a la familia *Malvaceae*, sección *Furcaria*. Esta sección es la más diversa de las *Hibiscus* que contiene alrededor de cien especies. Es originaria de África. Las plantas de kenaf crecen en densidades altas y, en general, carecen de ramificaciones. En buenas condiciones pueden llegar a alcanzar alturas de 5 a 6 metros en un tiempo de 6 a 8 meses y producir alrededor de 30 toneladas de material seco por hectárea. La corteza externa del tallo contiene fibras blandas y largas y el centro del tallo está formado por fibras leñosas cortas (médula). Las fibras blandas representan entre un 20 y un 25 % del peso seco total del tallo. Las hojas son poliformas de 10 a 15 cm de longitud y las flores alcanzan de 8 a 15 cm de diámetro, pudiendo ser blancas, amarillas o púrpuras. El fruto es una cápsula que mide de 10 a 15 mm de diámetro en el que puede haber hasta seis semillas de unos 4 mm de tamaño (Rojo y González, 2005).

Este cultivo resulta útil en multitud de aplicaciones. Tradicionalmente se extraía fibra para confeccionar útiles artesanales: sacos, cuerdas, zapatos, etc. Actualmente las fibras pueden emplearse tanto para usos tradicionales, como textiles o cuerdas, como para usos más innovadores, como fabricación de papel, material adsorbente para aceites y líquidos, como aislante térmico y acústico, e incluso en el mundo del automóvil como parte de los paneles interiores de las puertas. Pero uno de los más importantes es la fabricación de papel, ya que resulta un papel más blanco, más resistente y con mejores propiedades de impresión. Además las fibras de kenaf contienen menos lignina que la

pulpa de madera de forma que facilita el proceso de producción, ya que requiere menos energía y productos químicos para su procesamiento (Nelson et al., 1962), lo cual le otorga ventajas económicas y ambientales. La semilla contiene 18-35% de aceite que puede emplearse para consumo humano debido a las buenas cualidades que presenta, como su contenido de ácidos grasos, fosfolípidos y esteroides (Mohamed et al., 1995). Otros usos de este aceite son en la industria cosmética, biodiesel, lubricantes, pinturas y barnices.

Esta planta puede emplearse además como alimento para rumiantes, ya que se ha reconocido como un cultivo con potencial forrajero que posee del 21-34% de proteína en las hojas, 10-12% en los tallos y 16-23% si se considera toda la planta (Swingle et al., 1978).

1.2. CATÁLISIS

1.2.1. Catálisis y productos de alto valor añadido

La humanidad ha usado los catalizadores desde hace más de dos mil años (Oyama y Somorjai, 1986). Los primeros catalizadores de los que se tiene conocimiento son los que se usaron en la elaboración de vino, queso y pan.

Un catalizador es una sustancia que afecta a la velocidad de una reacción pero no sufre cambios en el proceso (Fogler, 2001). Generalmente altera la velocidad de la reacción promoviendo un mecanismo diferente, por lo que puede afectar tanto al rendimiento (si no se ha llegado al equilibrio), como a la selectividad de la reacción. Estos son dos parámetros muy importantes en la economía de un proceso industrial que persigue obtener un compuesto determinado.

Los procesos catalíticos se clasifican en heterogéneos, en los que el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de los reactivos, y homogéneos, en los que los reactivos y el catalizador están en la misma fase. En este sentido, la utilización de catalizadores heterogéneos en lugar de catalizadores homogéneos, aporta grandes ventajas en las industrias, tales como una separación más fácil y mejor manejo del catalizador después de la reacción, así como su posterior regeneración.

Los catalizadores contribuyen en gran medida a lo que se conoce como “Química Verde”, que pretende minimizar la generación de residuos peligrosos en la industria química. De hecho, su empleo constituye uno de los doce principios que se han establecido para conseguir ese propósito (Anastas et al., 2000). El empleo de catalizadores tiene muchas ventajas medioambientales, tales como que aumenta la selectividad de la reacción, permite en algunos casos reducir el número de pasos necesarios en la síntesis de un producto, reduciendo así la generación de subproductos, y sustituye a reactivos que en muchos casos son tóxicos. Además, en el caso de catalizadores sólidos, pueden ser separados fácilmente de modo que pueden regenerarse y no se emiten al medio ambiente.

Esto toma especial relevancia en la industria que se dedica a los productos de alto valor añadido (química fina) que genera unos residuos mayores que la industria química a gran escala, si atendemos a los valores del factor E (el factor E relaciona el rendimiento de los procesos atendiendo a la relación de subproductos obtenidos frente a los productos

buscados en el proceso de fabricación y que suele expresarse como kg subproducto/kg producto) expuestos en la siguiente tabla (Tabla 1.2.1.).

Tabla 1.2.1. Valores del factor E por tipo de industria (Sheldon y Dakka, 1994)

Industria	Producción, (t)	Factor E, (kg subproducto /kg producto)
Química a gran escala	10^4 - 10^6	<1-5
Química fina	10^2 - 10^4	5-50
Farmacéutica	10 - 10^3	25->100

Por esta razón se está desarrollando ampliamente la investigación acerca de la preparación de nuevos catalizadores sólidos para la producción de sustancias químicas de alto valor añadido (Baiker, 2001; Sheldon y Downing, 1999; Hölderich y Heitmann, 1997).

Puesto que las reacciones catalíticas heterógenas ocurren en la interfase fluido-sólido, un área de interfase extensa resulta muy beneficiosa para alcanzar una velocidad de reacción significativa (Fogler, 2001). Un catalizador que posee un área extensa gracias a sus poros se denomina catalizador poroso, como son las arcillas, las zeolitas y el carbón activado. Pero no todos los catalizadores necesitan la superficie extensa que ofrece una superficie porosa, algunos son tan activos que no es necesario crear un catalizador poroso. Este es el caso de los catalizadores monolíticos, como por ejemplo los catalizadores de malla de platino. Otro tipo de catalizadores sólidos son aquellos que consisten en pequeñas partículas de un material activo disperso en un soporte, se le denomina catalizadores soportados.

1.2.2. Uso del carbón activado como catalizador

El carbón activado se emplea como catalizador en diversas reacciones, en su mayoría como soporte de la fase activa, pero también en otras ocasiones como catalizador propiamente dicho. Ello es debido a su elevada área superficial, su estructura microporosa y el alto grado de reactividad superficial. Estas propiedades se pueden

modificar en el proceso de preparación del carbón activado. Además posee las siguientes cualidades (Rodríguez-Reinoso, 1998):

- Su estructura es resistente tanto a medios ácidos como básicos.
- Es estable a altas temperaturas (incluso por encima de 700°C).
- La estructura porosa se puede controlar para obtener la distribución de poro necesaria para una determinada reacción.
- Puede ser preparado en diferentes formas físicas: pellet, polvo, granular, etc.
- Aunque generalmente es hidrófobo, la química superficial se puede modificar para aumentar su carácter hidrófilo.
- Las fases activas soportadas sobre carbón pueden ser fácilmente recuperadas mediante la combustión del carbón.
- El precio del carbón activo es menor que el de otros soportes como alúmina o sílice.

Algunas reacciones en las que se puede emplear el carbón activado como soporte de catalizadores metálicos son reacciones de hidrogenación (Sepúlveda, 1989), hidrodesulfuración, (Guerrero-Ruíz et al., 1992) e hidrodesnitrogenación (Guerrero-Ruíz et al., 1995).

En cuanto a las reacciones catalizadas por el carbón activo propiamente dicho, una de las más importantes a escala industrial es la de producción de cloruro de carbonilo (fosgeno). Han sido estudiadas también reacciones como la deshidrogenación oxidativa de etilbenceno para producir estireno (Grunewald y Drago, 1990), síntesis de nitrilos α,β -insaturados (Rubio-Gómez et al., 1999), N-alquilación de imidazoles (Durán-Valle et al., 2012) y síntesis de quinolinas (López-Sanz et al., 2013). En el año 2010 (Calvino-Casilda et al., 2010), se publicó una revisión sobre las más recientes aplicaciones del carbón activado en catálisis.

1.2.3. Síntesis de acetales

Los acetales son compuestos de fórmula $R_1R_2C(OR_3)_2$. La reacción general de formación de acetales es la que se produce entre un equivalente de un aldehído o cetona con dos equivalentes de un alcohol en presencia de un catalizador ácido.

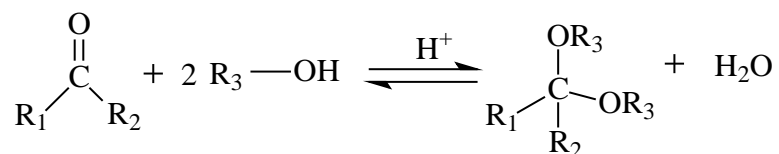
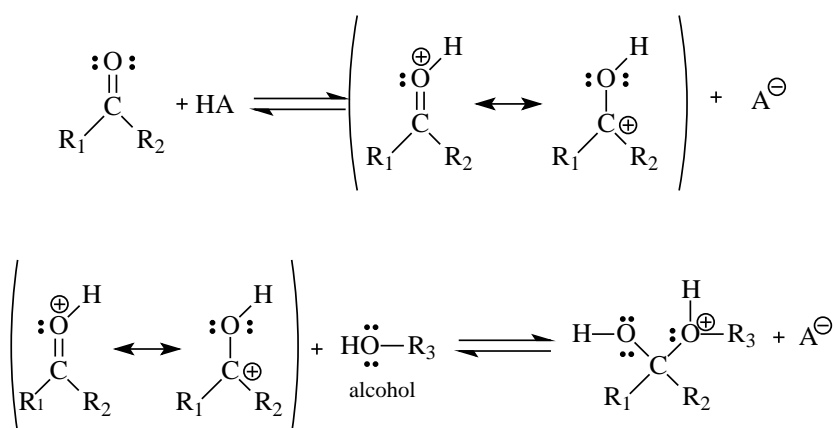


Figura 1.2.1. Representación de la reacción entre cetona o aldehído ($R_1=H$) con alcohol para formar un acetal

El alcohol actúa como nucleófilo (son aquellas moléculas con tendencia a ceder electrones), mientras que la cetona y el hemiacetal actúan como electrófilos (son aquellas moléculas con tendencia a captar electrones). Por un lado la reacción de la cetona con el alcohol es una reacción de adición nucleofílica y por otro, la reacción del hemiacetal con el alcohol es una reacción de sustitución nucleofílica.

Esto explica el hecho de que un ácido favorezca la reacción, ya que, mientras en medio neutro el grupo carbonilo es moderadamente electrofílico, cuando está protonado es fuertemente electrofílico debido a la carga positiva sobre el carbono. Esto se muestra en la siguiente figura (Figura 1.2.2) donde se refleja el mecanismo de formación de acetales:



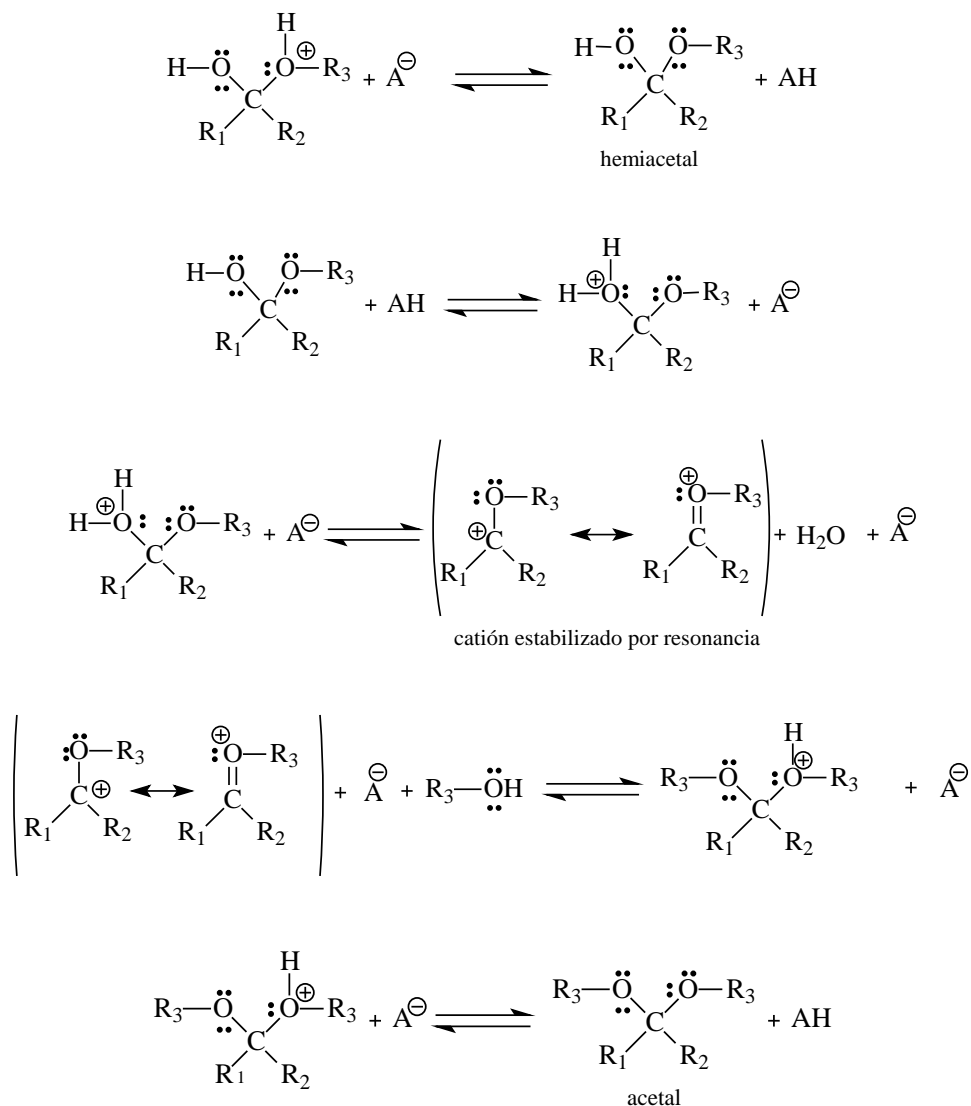


Figura 1.2.2. Mecanismo de la reacción de formación de acetales a partir de la reacción entre una cetona o aldehído ($R_1=H$) y un alcohol catalizada por un ácido.

Ya que todos los pasos en la formación del acetal son reversibles la reacción se puede dirigir bien hacia la formación del acetal, reacción directa, bien hacia la formación de la cetona, reacción inversa, dependiendo de las condiciones de reacción. La reacción directa se ve favorecida por aquellas condiciones en las que se elimina agua del medio. La reacción inversa se favorece tratando el acetal con un exceso de ácido acuoso.

La formación del acetal se emplea en algunas ocasiones como protección del grupo carbonilo frente a reacciones con bases fuertes, reactivo de Grignard, oxidantes fuertes o reactivos de esterificación (Green y Wuts, 1991). De forma que una vez se ha producido

la reacción con alguno de éstos, mediante hidrólisis ácida vuelve a reestablecerse el grupo carbonilo.

Además, los acetales tienen diversas aplicaciones como son la fabricación de fragancias y cosméticos (Bauer et al., 1990; Climent et al., 2004; Climent et al., 2000), en la industria farmacéutica en alimentos y aditivos de bebidas (Clode, 1979), aditivos para combustible diésel (Agirre et al., 2011; Agirre et al., 2013) y también en la producción de polímeros (Chetri y Dass, 1997; Gousse y Gandini, 1997).

En algunas ocasiones para la síntesis de dimetil o dietil acetales se emplea como reactivo de acetalización sustituyendo al alcohol o mezclado con éste, trimetil o trietil ortoformiato respectivamente, (Bronstein et al., 1956; Pérez-Mayoral et al., 2009; Smith y Graham, 2006), porque se generan menos subproductos (Thomas et al., 2005).

Tradicionalmente las reacciones de formación de acetales se han llevado a cabo mediante catálisis homogénea, donde algunos de los catalizadores ácidos empleados son ácidos minerales como ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido fosfórico (H_3PO_4), ácido clorhídrico (HCl), ácido fluorhídrico (HF), ácido p-toluensulfónico (p-TsOH) (Ciceri y Demnitz, 1997), cloruro de hierro ($FeCl_3$) (Bronstein et al., 1956; Karamé et al., 2011), trimetilsilil trifluorometanosulfonato (TMS-OTf) (Tsunoda et al., 1980), cloruro de cobalto ($CoCl_2$) (Velusamy y Punniyamurthy, 2004). Pero el empleo de estos ácidos presenta problemas como su elevada corrosividad, la difícil separación y por consiguiente, su posible reutilización, así como la generación de residuos contaminantes.

Es por ello que cada vez son más empleados los catalizadores heterogéneos tales como: trifluorometanosulfonato de indio (III) ($In(OTf)_3$) (Smith y Graham, 2006), acetato de hierro (III) ($Fe(CH_3CO_2)_3$) y trifluorometanosulfonato de hierro (III) ($Fe(OTf)_3$) (Adibi y Jafari, 2007), $TiSiW_{12}O_{40}/TiO_2$ (Yang et al., 2006), zeolitas (Climent et al., 2004; Thomas et al., 2005), aluminosilicatos mesoporosos (Climent et al., 1996; Robinson y Graham, 2007; Pérez-Mayoral et al., 2009) o ácido sulfónico sobre sílice (HSO_3/SiO_2) (Shimizu et al., 2004).

1.3. ADSORCIÓN

La adsorción es un proceso físico o químico por el cual átomos, iones o moléculas (adsorbato), son retenidos en la superficie de un material sólido (adsorbente). Este es un fenómeno de superficie y no hay que confundirlo con el proceso de absorción, en el cuál, estos pasan de una primera fase a la otra incorporándose al volumen de la segunda.

En el proceso de adsorción, líquido-sólido, pueden diferenciarse tres etapas:

-*Difusión externa*: transferencia del adsorbato por difusión o convección desde el seno del líquido a la superficie externa de las partículas sólidas.

-*Difusión interna*: difusión del adsorbato desde las bocas de los poros de la partícula adsorbente hasta los centros activos de la superficie del adsorbente donde quedarán retenidos.

-Por último el proceso de *adsorción* propiamente dicho.

La velocidad global del proceso vendrá determinada por la etapa más lenta que será la etapa controlante. Habitualmente suele darse un control difusional, es decir la adsorción es más rápida que las otras etapas, debido a que el carbón activado presenta una estructura de poros compleja que suele dificultar el transporte del adsorbato hasta los centros de adsorción.

Según las interacciones entre adsorbato y adsorbente sean de tipo físico o químico se distingue entre fisisorción y quimisorción.

-Fisisorción: las fuerzas de adsorción son débiles, normalmente de tipo Van der Waals. No se produce reacción, de forma que se mantiene la individualidad de adsorbato y adsorbente. Es un proceso reversible, no es específico y se pueden producir multicapas. Las energías de activación son pequeñas, del orden de $5-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Ozcan y Ozcan, 2004; Nollet et al., 2003). Los calores de adsorción son bajos, normalmente inferiores a 83 kJ mol^{-1} (Ovín, 2003).

-Quimisorción: se produce una auténtica reacción entre adsorbato y adsorbente, y se produce sólo en determinadas zonas del sólido, de forma que el proceso es específico, normalmente irreversible y se produce en monocapa. Las energías de activación

requeridas son mayores, del orden de 40-800 kJ mol⁻¹ (Ozcan y Ozcan, 2004; Nollet et al., 2003), por lo que suele necesitar temperaturas más altas que la fisisorción. Dado que se producen enlaces químicos, en este caso los calores de adsorción serán de los mismos ordenes de magnitud que los de un enlace, en torno a 83-420 kJ mol⁻¹ (Ovín, 2003).

A pesar de que la anterior clasificación es ampliamente utilizada, en la realidad, y más concretamente en los sistemas líquidos-sólidos las interacciones que se producen son sumamente complejas. Así se habla también de “adsorción específica” (Mattson et al., 1969), en el caso de la adsorción de compuestos aromáticos con grupos nitro o hidroxilo sobre carbones activados.

Son muchos los factores que intervienen en el proceso de adsorción, más concretamente en procesos de adsorción en fase líquida sobre un adsorbente sólido, se pueden destacar los siguientes:

-Relativos al sólido adsorbente: la química superficial tiene una influencia directa en los enlaces e interacciones que pueden producirse entre adsorbato y adsorbente y los parámetros estructurales, superficie específica, volumen de poros y tamaño de partícula, influirán tanto en la cantidad de adsorbato total retenida como en la velocidad del proceso (Walker et al., 1988).

-Relativos al adsorbato: solubilidad del adsorbato en el disolvente, estructura, tamaño molecular y naturaleza iónica.

En cuanto a la solubilidad en la mayoría de los casos se cumple que cuanto menor es la solubilidad del adsorbato en el disolvente en el que se encuentra, mayor es la adsorción (Oda et al., 1981). Esto es lo que se conoce como regla de Lundelius (Weber, 1979). Relacionado con esto se puede decir que la adsorción de una serie homóloga de compuestos orgánicos disueltos en agua aumenta al aumentar la longitud de la cadena apolar ya que disminuye su solubilidad.

En cuanto al tamaño molecular del adsorbato en los casos en que la etapa limitante de la velocidad es el transporte intrapartícula, la velocidad de adsorción se verá favorecida por un menor tamaño del adsorbato (Weber y Morris, 1963).

La carga neta del adsorbato puede facilitar o dificultar la adsorción según la carga que presente el sólido en su superficie.

-Relativos al disolvente: pH, temperatura y fuerza iónica.

El pH tiene influencia sobre el grado de disociación de los compuestos y esto puede afectar notablemente a la adsorción. Por ejemplo en muchos casos la adsorción de compuestos fenólicos en carbones activos y en medio acuoso, decrece al aumentar el pH (Lazo-Cannata et al., 2011; Muller et al., 1985; Blanco-Martínez et al., 2009; Yang et al., 2014).

Aunque generalmente se define la adsorción como un proceso exotérmico que se ve afectado negativamente por la temperatura, y esto ocurre en algunos casos (Kennedy et al., 2007), lo cierto es que en la bibliografía se encuentran muchos ejemplos en los que un aumento de la temperatura favorece el proceso de adsorción (Al-Degs et al., 2008; Seidel et al., 1985; Mahmoodi et al., 2011). Algunos autores hablan de dos posibles motivos por lo que ocurre esto, el primero es que se favorece la difusión intrapartícula del adsorbato (Guo et al., 2002) y el segundo que se favorece el proceso de quimisorción a temperaturas más elevadas (Li et al., 2009; Marinovic et al., 2005).

Respecto a la fuerza iónica, teóricamente cuando las fuerzas electrostáticas entre la superficie del adsorbente y los iones del adsorbato son atractivas, ocurre que un aumento de la fuerza iónica desfavorece el proceso de adsorción según algunos autores (Al-Degs et al., 2008). Pero según otros autores, lo que se observa es que un aumento de la fuerza iónica produce un aumento de la adsorción (Newcombe y Drikas, 1997; Lazo-Cannata et al., 2011; Al-Degs et al., 2008), si bien es cierto que el aumento es mayor en las condiciones en que la carga de la superficie del adsorbente y el adsorbato son opuestas (Newcombe y Drikas, 1997).

-Competencia entre adsorbatos:

Cuando hay una mezcla de varios compuestos, éstos pueden incrementar de forma conjunta el proceso de adsorción, pueden actuar de forma independiente o bien pueden interferirse mutuamente (Weber, 1979). Son muchos los autores que han estudiado este fenómeno (Fritz y Schlunder, 1981; Sotelo et al., 2014; Sulaymon et al., 2008). Un ejemplo en el que se producen dos de estos fenómenos simultáneamente es la adsorción de colorante AB25 y diversos cationes (Tovar-Gómez et al., 2012).

La cantidad de colorante adsorbida es independiente de la presencia o no de cationes, pero la adsorción de estos puede aumentar hasta seis veces en presencia del colorante.

1.3.1. Estudio cinético del proceso de adsorción en fase acuosa

El estudio cinético de los procesos de adsorción es aquel que nos permite relacionar la cantidad adsorbida de adsorbato por cada gramo de adsorbente (q) con el tiempo transcurrido de contacto entre adsorbente y adsorbato.

Los modelos matemáticos que se han aplicado a los datos experimentales obtenidos han sido los siguientes:

-Modelo de pseudo-primer orden:

La ecuación que describe este modelo matemático se conoce como ecuación de Lagergren (Lagergren, 1898) y es una de las más empleadas.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad [1.3.1]$$

Donde q_e y q_t (mg g^{-1}) se corresponden con la cantidad de adsorbato adsorbida cuando se llega al equilibrio y en un tiempo t determinado, respectivamente, y k_1 (h^{-1}), es la constante de velocidad de pseudo-primer orden.

Integrando la ecuación anterior, tomando como límites de integración $t=0$ $q=0$ y $t=t$ $q_t=q_t$, se obtiene la siguiente ecuación:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad [1.3.2]$$

Mayoritariamente se aplica en su forma lineal (Ec 1.3.3), de forma que haciendo un ajuste lineal de la representación de $\ln(q_e - q_t)$ frente al tiempo, es posible obtener los parámetros k_1 y q_e .

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad [1.3.3]$$

Para poder aplicar esta ecuación es necesario conocer el valor de q_e .

-Modelo de pseudo-segundo orden:

Este modelo queda descrito por la siguiente ecuación diferencial (Ho y McKay, 1998):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad [1.3.4]$$

Donde q_e y q_t (mg g^{-1}) se corresponden con la cantidad adsorbida cuando se llega al equilibrio y en un tiempo t determinado, respectivamente y k_2 (h^{-1}), es la constante de velocidad de pseudo-segundo orden. Integrando la ecuación anterior tomando como límites de integración $t=0$ $q=0$ y $t=t$ $q_t=q_t$, se obtiene la siguiente ecuación:

$$q_t = \frac{k_2 t q_e^2}{q_e k_2 t + 1} \quad [1.3.5]$$

Una de las formas lineales más utilizadas en la bibliografía (Ho y McKay, 1999; Hameed y Rahman, 2008) es la que se escribe a continuación:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad [1.3.6]$$

De forma que representando t/q_t frente al tiempo y haciendo un ajuste lineal, se obtienen los parámetros q_e y k_2 .

-Ecuación de Elovich:

Esta ecuación se empleaba inicialmente en el estudio de la cinética de procesos de quimisorción de gases en sólidos (Low, 1960) aunque actualmente es empleada por muchos autores en cinéticas de adsorción en fase líquida. La ecuación de Elovich se expresa generalmente mediante la siguiente ecuación (Ec 1.3.7).

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-bq_t) \quad [1.3.7]$$

Donde q_t (mg g^{-1}) se corresponde con la cantidad adsorbida en un tiempo t determinado, a ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1}$) es una constante que se corresponde con la velocidad de adsorción inicial y b (g mg^{-1}) es la constante de desorción.

De forma que integrando la ecuación anterior tomando como límites de integración $t=0$ $q=0$ y $t=t$ $q_t=q_t$, y asumiendo la simplificación de que $abt \gg 1$, propuesta por Chien y Clayton (Chien y Clayton, 1980) queda de la forma siguiente:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad [1.3.8]$$

De forma que los valores de las constantes a y b se pueden obtener mediante un ajuste lineal de la representación de q_t frente a $\ln(t)$.

-Modelo de Natarajan y Khalaf:

Natarajan y Khalaf (Kannan y Vanangamudi, 1991) proponen un modelo que relaciona la concentración inicial del adsorbato (C_i), con su concentración a distintos tiempos (C_t).

$$\log \frac{C_i}{C_t} = \frac{k}{2,303} t \quad [1.3.9]$$

Donde C_i y C_t (mg L^{-1}), son las concentraciones inicial y a un tiempo t , respectivamente y k es la constante (h^{-1}).

-Modelo de Bhattacharya y Venkobachar:

El modelo propuesto por Bhattacharya y Venkobachar (Bhattacharya y Venkobachar, 1984), se describe en la siguiente ecuación (Ec 1.3.10).

$$\log \left[1 - \frac{C_i - C_t}{C_i - C_e} \right] = - \frac{k t}{2,303} \quad [1.3.10]$$

Donde C_i , C_t y C_e , (mg L^{-1}), son la concentración del adsorbato en el tiempo inicial, en un tiempo cualquiera t y en el equilibrio, respectivamente, y k es la constante (h^{-1}).

-Modelo de Bangham:

Este modelo permite analizar si la difusión del adsorbato a través de los poros es la etapa que controla la velocidad global del proceso. Este modelo se aplica en la forma siguiente (Aharoni et al., 1979).

$$\log\log\left(\frac{C_0}{C_0 - q_t m}\right) = \log\left(\frac{k m}{2,303 V}\right) + a \log(t) \quad [1.3.11]$$

Donde C_0 (mg L^{-1}) y q_t (mg g^{-1}), tienen el mismo significado que ya se ha descrito, m (g L^{-1}) son los gramos de adsorbente empleados por litro de disolución, V (mL), es el volumen de disolución y k y a (<1) son dos constantes.

Si los datos experimentales se ajustan a este modelo se dice que la difusión del adsorbato en los poros es la etapa que controla el proceso (Tutem et al., 1998).

-Modelo de difusión intrapartícula:

Este modelo propuesto por Weber y Morris (Weber y Morris, 1963) permite conocer si el paso limitante del proceso de adsorción es la difusión intraparticular.

$$q_t = k t^{\frac{1}{2}} \quad [1.3.12]$$

Donde k ($\text{mg g}^{-1} \text{h}^{-1/2}$) es la constante de velocidad de difusión intrapartícula.

-Modelo de difusión en la película líquida:

La ecuación empleada para conocer la velocidad de transferencia de masa a través de la película líquida fue propuesta por Boyd (Boyd et al., 1947).

$$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = -kt \quad [1.3.13]$$

Donde k (h^{-1}), es la constante de velocidad de difusión en la película líquida y q_e y q_t (mg g^{-1}) tienen el mismo significado ya descrito.

1.3.2. Isotermas de adsorción en fase líquida

Una isoterma de adsorción es una representación de la cantidad de adsorbato que se adsorbe por unidad de masa de adsorbente, frente a la concentración de dicho adsorbato en la fase líquida en la que se encuentra, llevándose a cabo el proceso a una temperatura constante. Esta representación puede adoptar distintas formas que serán características del sistema adsorbato-adsorbente que se esté estudiando. La clasificación más aceptada de las isotermas de adsorción en fase líquida es la propuesta por Giles y

colaboradores (Giles et al., 1960). En esta se distinguen cuatro grupos (S, L, H y C), que difieren en la forma inicial de la isoterma y varios subgrupos.

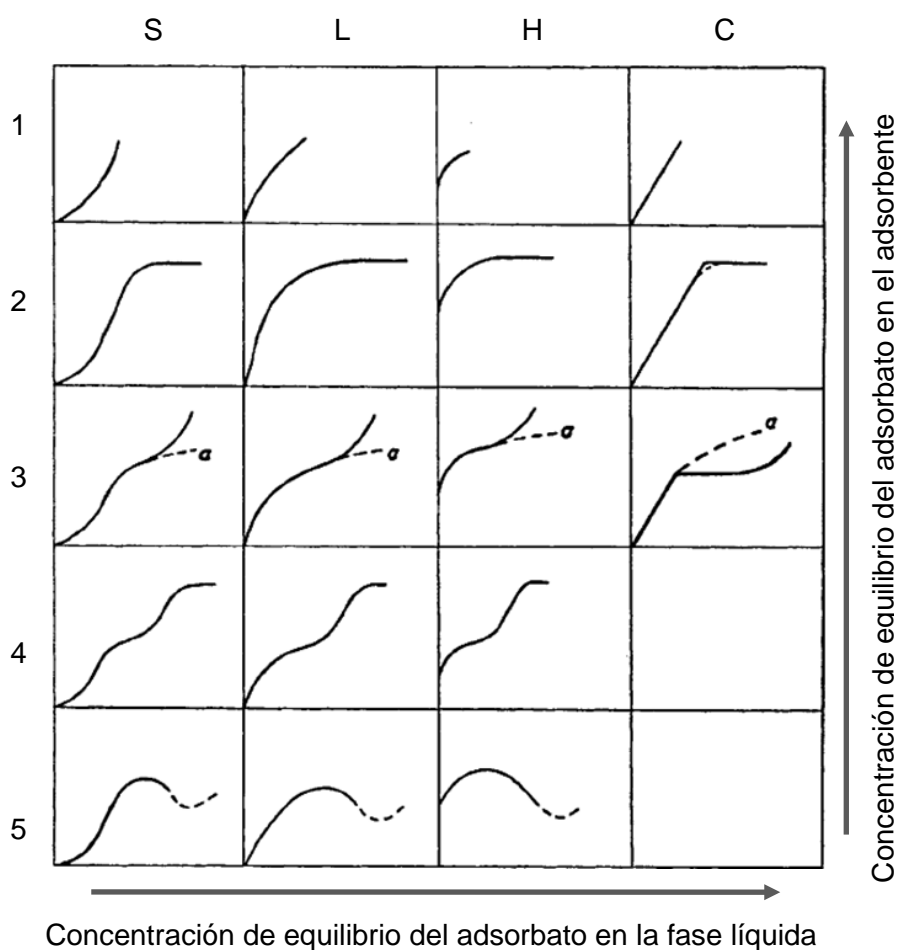


Figura 1.3.1. Clasificación de las isotermas de adsorción (Giles et al., 1960).

Isotermas tipo S: son cóncavas respecto al eje de ordenadas de forma que la adsorción se produce en mayor medida al aumentar la concentración del adsorbato en la disolución. Suelen aparecer cuando se cumplen tres condiciones: la molécula de adsorbato es monofuncional, existe una atracción intermolecular moderada y existe una competencia de los sitios activos por moléculas del disolvente o de otras especies adsorbidas.

Isotermas tipo L: en este tipo de isotermas la pendiente no se ve incrementada al aumentar la concentración de adsorbato en la fase líquida, llegando a un punto en que tiene dificultades para encontrar un centro vacante. Esto implica que las moléculas no se adsorben orientadas verticalmente o que no hay competencia con el disolvente por los centros activos.

Isotermas tipo H: este es un caso especial de las isotermas tipo L. Estas presentan una gran pendiente inicial, lo que sugiere una gran afinidad entre adsorbente y adsorbato.

Isotermas tipo C: este tipo de isotermas presentan una pendiente inicial que se mantiene constante con la concentración de adsorbato hasta alcanzar la capacidad máxima de adsorción donde aparece un tramo horizontal.

Las condiciones que favorecen este tipo de isotermas son: un adsorbente poroso con moléculas flexibles y regiones con distinto grado de cristalinidad, y un adsorbato con una alta afinidad por el adsorbente, mayor que la que presenta el disolvente, y con un gran poder de penetración, debido a la forma geométrica en las regiones cristalinas del adsorbente.

Además cada uno de estos grupos se divide a su vez en varios subgrupos que hacen referencia al mecanismo de adsorción. El subgrupo 1 es propio de un proceso en el que no se ha completado la monocapa. En el subgrupo 2 se aprecia una meseta que se corresponde con el “primer grado de saturación” donde los centros posibles están ocupados. En los subgrupos 3 y 4 ya se ha superado la meseta y se atribuyen a la formación de una nueva superficie que es susceptible de que ocurra el proceso de adsorción. Esta nueva superficie puede ser parte de la primera capa adsorbida o parte del sólido que es ahora accesible al adsorbato. En algunas ocasiones se produce una caída en la isoterma (subgrupo mx) que probablemente se debe a que a medida que aumenta la concentración de soluto en la fase líquida, la atracción soluto-soluto se incrementa mucho más rápido que la de soluto-adsorbente.

Las isotermas pueden ser explicadas mediante distintos modelos, cada uno de los cuales representa una relación matemática entre la concentración de equilibrio del adsorbato en la disolución (C_e) y la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente (q_e).

A continuación se describen los modelos que se han aplicado:

-Isoterma de Langmuir:

El modelo de isoterma propuesto por Langmuir (Langmuir, 1918) se basa en las siguientes suposiciones:

-La superficie del sólido es homogénea, de tal forma que la energía de adsorción es la misma para todos los centros activos.

-En cada centro activo se adsorbe una única molécula de adsorbato.

-Las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí.

Siendo la ecuación que describe este modelo:

$$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e} \quad [1.3.14]$$

Donde K_L ($L \text{ mg}^{-1}$), es la constante de Langmuir, q_m (mg g^{-1}) es la capacidad de adsorción de una monocapa sobre el adsorbente, C_e (mg L^{-1}) es la concentración de equilibrio del adsorbato en la disolución y q_e (mg g^{-1}) la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente.

Se puede hacer un ajuste lineal para determinar el valor de los parámetros K_L y q_m , utilizando la ecuación en su forma lineal:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad [1.3.15]$$

Se define además una constante adimensional, R_L , que se puede calcular mediante la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad [1.3.16]$$

Donde C_0 (mg L^{-1}) es la concentración inicial de adsorbato.

De forma que la adsorción se considera irreversible cuando $R_L=0$, favorable cuando $0 < R_L < 1$, lineal cuando $R_L=1$ y desfavorable cuando $R_L > 1$ (Liu et al., 2010).

-Isoterma de Freundlich:

La isoterma de Freundlich (Freundlich, 1906) surge de forma empírica. Este modelo es aplicable a la adsorción en superficies heterogéneas con una distribución de energía uniforme y adsorción reversible. Sugiere que la energía libre de adsorción disminuye de

forma logarítmica a medida que se cubre la superficie con el adsorbato. Siendo la ecuación que describe esta isoterma la siguiente:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad [1.3.17]$$

Donde C_e (mg L^{-1}) es la concentración de equilibrio del adsorbato en la disolución, q_e (mg g^{-1}) la cantidad adsorbida por unidad de masa de adsorbente y K_F ($\text{L}^{1/n} \text{mg}^{1-1/n} \text{g}^{-1}$) y n son dos parámetros característicos del sistema adsorbato-adsorbente estudiado a una temperatura dada. De tal forma que cuanto mayor es K_F , mayor es la capacidad del adsorbente, y si $n > 1$ se dice que la adsorción es favorable.

Suele emplearse en su forma lineal:

$$\log(q_e) = \log(K_F) + \frac{1}{n} \log C_e \quad [1.3.18]$$

De forma que representando $\log(q_e)$, frente a $\log(C_e)$ se pueden calcular los valores de K_F y n .

-Isoterma de Dubinin-Radushkevich:

En el modelo propuesto por Dubinin y colaboradores (Dubinin et al., 1947) se asume que los potenciales de adsorción siguen una distribución gaussiana, siendo la ecuación general, en el caso de adsorción en medio líquido, la siguiente:

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad [1.3.19]$$

Quedando en su forma lineal como:

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2 \quad [1.3.20]$$

Donde q_m (mg g^{-1}) es la capacidad máxima de adsorción, ε es el potencial de Polanyi y β ($\text{mol}^2 \text{J}^{-2}$), es la constante de la isoterma de Dubinin-Radushkevich (D-R), cuyo valor se puede obtener mediante la representación de $\ln C_e$ frente a ε^2 . A su vez ε se calcula como:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad [1.3.21]$$

Donde R es la constante de los gases, que tiene un valor de 8,314 (J mol⁻¹ K⁻¹), T es la temperatura absoluta (K) y C_e (mg L⁻¹), la concentración del adsorbato en el equilibrio.

Además la energía media de adsorción E (J mol⁻¹), se puede calcular a partir del valor de β mediante la siguiente expresión (Hobson, 1969):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad [1.3.22]$$

-Isoterma de Dubinin-Astakhov:

Esta teoría surge a partir de la teoría de Dubinin para tratar de generalizarla, de forma que pasa a tener tres variables en lugar de dos. Siendo la ecuación de Dubinin-Astakhov (D-A) para adsorción en fase líquida:

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^n) \quad [1.3.23]$$

Donde el significado de los parámetros ya se ha descrito anteriormente.

-Isoterma de Temkin:

En este modelo se asume una superficie energéticamente heterogénea y que el calor de adsorción del proceso disminuye de forma lineal con el aumento de la superficie cubierta por el adsorbato. Generalmente se aplica en la siguiente forma (Isik, 2008):

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) = B \ln(K_T C_e) \quad [1.3.24]$$

Donde b (J mol⁻¹) es una constante relacionada con el calor de adsorción y K_T es la constante de equilibrio de Temkin (L g⁻¹), R es la constante de los gases, que tiene un valor de 8,314 (J mol⁻¹ K⁻¹) y T es la temperatura absoluta (K).

De forma que B y K_T se pueden calcular aplicando la forma lineal de la ecuación anterior:

$$q_e = B \ln(K_T) + B \ln(C_e) \quad [1.3.25]$$

-Isoterma de Redlich-Peterson:

Es un modelo empírico de tres parámetros que combina elementos de las isothermas de Freundlich y Langmuir resultando un híbrido que no contempla la adsorción en monocapa. La ecuación propuesta por Redlich (Redlich y Peterson, 1959) es la siguiente:

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + \alpha_R C_e^\beta} \quad [1.3.26]$$

Donde K_R ($L g^{-1}$) y α_R ($mg L^{-1}$)^{- β} son constantes y β es un exponente que vale entre 0 y 1. Cuando $\beta=1$ se transforma en la ecuación de Langmuir.

-Isoterma de Radke-Prausnitz:

Es un modelo empírico de tres parámetros propuesto por Radke y Prausnitz (Radke y Prausnitz, 1972) para el caso de adsorción de compuestos orgánicos en disolución acuosa. Siendo la ecuación que representa a este modelo:

$$q_e = \frac{K_{RP} q_m C_e}{1 + K_{RP} C_e^{m_{RP}}} \quad [1.3.27]$$

Donde q_m ($mg g^{-1}$) es la capacidad máxima de adsorción, K_{RP} es la constante de equilibrio de Radke-Prausnitz y m_{RP} el exponente del modelo.

-Isoterma de Toth:

Toth modifica la ecuación de Langmuir para reducir la diferencia entre los datos experimentales y los valores predichos por la isoterma. La aplicación de esta ecuación resulta adecuada para la adsorción en multicapa (Khan et al., 1997), siendo la ecuación que se emplea en el caso de adsorción sólido-líquido la siguiente (Sathishkumar et al., 2008):

$$q_e = \frac{K_T C_e}{(A_T + C_e^\zeta)^{\frac{1}{\zeta}}} \quad [1.3.28]$$

Donde K_T ($mg g^{-1}$), es la constante de equilibrio de Toth y ζ el exponente del modelo.

-Isoterma de BET:

La ecuación de BET (Brunauer et al, 1938) fue aplicada inicialmente para el caso de adsorción de gases sobre sólidos en multicapas. Sin embargo se aplica además para el caso de adsorción sólido-líquido en la forma siguiente (Ebadi et al., 2009).

$$q_e = \frac{q_m B C_e}{(C_s - C_e) \left(1 + (B - 1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right)} \quad [1.3.29]$$

Donde q_m (mg g^{-1}) tiene el mismo significado ya descrito, B (L mg^{-1}) es una constante relativa a la energía de interacción de la superficie, C_e (mg L^{-1}) es la concentración del adsorbato en el equilibrio y C_s (mg L^{-1}) la concentración de saturación del adsorbato.

-Modelo Multicapa:

Se describe en la bibliografía un modelo de aplicación en el caso de la adsorción en multicapa. La ecuación que describe este modelo es la siguiente (Wang et al., 1998):

$$q_e = \frac{q_m K_1 C_e}{(1 - K_2 C_e)(1 + (K_1 - K_2) C_e)} \quad [1.3.30]$$

Donde q_m (mg g^{-1}) es la capacidad de adsorción de la monocapa, C_e (mg L^{-1}) es la concentración de adsorbato en el equilibrio y K_n (L mg^{-1}) es la constante del equilibrio de adsorción de la capa n .

Para el caso de una adsorción ideal en monocapa K_2 será cero y la ecuación se reduce a la de Langmuir.

1.4. APLICACIONES DEL CARBÓN ACTIVADO COMO ADSORBENTE

1.4.1. Depuración de aguas

El uso de carbones activados en el tratamiento de aguas es una de las tecnologías más antiguas y que más literatura acumulada tiene a su respecto (Radovic et al., 2001).

El carbón activado adsorbe preferentemente moléculas orgánicas, y dentro de éstas mejor aquellas apolares y de alto volumen molecular (hidrocarburos, fenoles colorantes, etc), aunque también es capaz de adsorber compuestos inorgánicos, como cloro libre o metales pesados (Guo et al., 2002; Gabaldón et al., 1996), incluso simultáneamente ambos tipos de compuestos (Tovar-Gómez et al., 2012).

El empleo de los carbones activados en el tratamiento de aguas se centra en la eliminación de contaminantes orgánicos. Estos se pueden clasificar en tres grupos:

-Materia orgánica natural (MON): su origen es natural y provienen principalmente del arrastre de materias orgánicas de los suelos circundantes y de reacciones biológicas, químicas y fotoquímicas, que sufren los subproductos orgánicos derivados de la descomposición de plantas y animales en el medio acuoso. Son muchos los compuestos que pueden englobarse en este grupo, como ácidos hidrófilos de bajo peso molecular, carbohidratos, proteínas, aminoácidos y compuestos de gran peso molecular, como los ácidos húmicos y fúlvicos (Rodríguez, 2003). Algunos de estos compuestos son solubles en agua y otros están presentes en forma coloidal. El carbón activado puede adsorber de manera eficiente la fracción volátil de la MON y la fracción húmica se adsorbe débilmente (Groso, 1997).

-Compuestos orgánicos sintéticos: estos compuestos no están presentes en la naturaleza sino que han sido sintetizados. Aparecen en el agua como consecuencia de vertidos de agua residual industrial o municipal. Algunos de ellos son: aceites, benceno y tolueno, fenoles y clorofenoles, triclorometano, tetracloruro de carbono, detergentes, pesticidas, tintes y surfactantes (Marsh y Rodríguez-Reinoso, 2006). Se sospecha que la ingestión de algunas de estas sustancias puede causar cáncer o defectos congénitos. El carbón activo es un adsorbente bastante eficaz para este tipo de compuestos.

-Subproductos de la desinfección del agua: los trihalometanos son el grupo de compuestos más importantes que se pueden encontrar en el agua como subproductos

del proceso de desinfección (Nieuwenhuijsen et al., 2000). Se forman como consecuencia de la reacción del desinfectante empleado, generalmente cloro, y la materia orgánica presente en el agua. Los más importantes son: cloroformo (CHCl_3), bromodiclorometano (CHBrCl_2), dibromoclorometano (CHBr_2Cl) y bromoformo (CHBr_3). Estos se adsorben de forma eficaz en el carbón activado (Gierak, 1995).

Se pueden distinguir tres aplicaciones posibles del carbón activado en el tratamiento de aguas, éstas son:

-En procesos de potabilización: un agua potable debe cumplir con los parámetros microbiológicos establecidos, que actualmente están regulados en España por el Real Decreto 140/2003 de 7 de febrero por el que se establecen los criterios sanitarios de la calidad del agua de consumo humano.

Normalmente el tratamiento con carbón activo en las estaciones de tratamiento de agua potable (ETAP) se realiza con carbón activado granular en columnas a través de las cuales se hace pasar el agua, siendo el último tratamiento antes de la desinfección. Otra alternativa, cuando hay problemas de contaminación en momentos puntuales, es la aplicación de carbón activado granular, que se aplica generalmente antes de la etapa de coagulación-floculación.

-En el tratamiento de aguas de servicios y de procesos: además de los procesos en los que se requiere potabilizar, el carbón activado se utiliza en gran medida para declorar. El cloro libre residual debe eliminarse, por ejemplo en las industrias de elaboración de bebidas, ya que afecta a diversos procesos y equipos industriales.

Otros elementos a eliminar pueden ser aceites y grasas disueltos en los condensados de las calderas, u orgánicos en agua bidestilada para análisis químicos, clínicos o para preparar soluciones intravenosas (Groso, 1997).

-En el tratamiento de aguas residuales: el tratamiento con carbón activado puede estar presente en dos etapas. Como pre-tratamiento de ciertas aguas residuales industriales, con carácter previo al tratamiento secundario, para retener elementos tóxicos que hacen que el agua no sea biodegradable. Y además como tratamiento terciario, para eliminar compuestos orgánicos que no hayan sido oxidados con el tratamiento biológico anterior, como sustancias orgánicas halogenadas y metales acomplejados con moléculas orgánicas.

Las aguas residuales de la industria corchera

El corcho es la corteza exterior del alcornoque *Quercus suber L.* Los países con mayor superficie de alcornocal en el mundo son: Portugal, España, Argelia, Marruecos, Francia, Túnez e Italia. El corcho se extrae del árbol para su comercialización de forma periódica, cada 9 años en nuestra zona geográfica. La comunidad autónoma de Extremadura presenta una de las mayores producciones de corcho en España (casi el 50% de la producción de España y más del 10% de la producción mundial).

La composición química del corcho es sustancialmente diferente del resto de las partes del árbol, como la madera. Los componentes del corcho son, por orden de importancia relativa, suberina (que representa alrededor del 50 % del total de material), lignina (que representa un 20-25 %), polisacáridos, que son celulosa y hemicelulosa (representan aproximadamente un 20%), sustancias extraíbles, que incluyen mayoritariamente sustancias lipídicas y fenólicas (14-18 %), y por último componentes inorgánicos (1-2 %) (Pereira, 2007).

Las características únicas del corcho como baja densidad (de 0,13 a 0,25 kg dm⁻³), alta compresibilidad, (Anjos et al., 2014; Rosa y Fortes, 1988), gran impermeabilidad a líquidos y gases, elasticidad, alto coeficiente de fricción (Vaz y Fortes, 1998), estabilidad química y durabilidad lo convierten en una de las materias primas naturales más versátil.

La adaptación del corcho para su uso conlleva una primera etapa que tiene lugar en las industrias de preparación. El producto resultante de esta primera etapa es el corcho en plancha que será la materia prima para las industrias de transformación de corcho natural o de aglomerados, según sea la calidad del mismo. El proceso de preparación consta de las siguientes etapas: recepción del corcho, estabilización del mismo durante al menos seis meses, hervido, reposo en bodega, recorte (preparación para las siguientes operaciones), calibrado (selección por calibre de las planchas), escogido (clasificación según la calidad) y por último prensado y enfardado (Ávila et al., 1998).



Figura 1.4.1. Esquema del proceso de preparación de corcho en plancha (Ávila et al., 1998)

De estas etapas, la que tiene relación con esta tesis es la de la cocción o hervido. El cocido del corcho se realiza en agua calentada a una temperatura cercana a 100°C durante al menos una hora. Esta práctica es obligatoria y recogida por el Código Internacional de Prácticas Taponeras (C. E. Liège, 2015). Tiene como finalidad darle elasticidad, aumentar su espesor, disminuir su densidad, ablandar la raspa y eliminar sustancias solubles en agua y microorganismos (Ávila et al., 1998). Además, por regla general, antes de comenzar el proceso de fabricación de tapones, el corcho debe pasar un segundo hervido que dura al menos 30 minutos y se realiza a una temperatura cercana a los 100°C (C. E. Liège, 2015) y que tiene como finalidad aumentar el contenido de agua en el corcho facilitando las siguientes etapas.

El proceso de cocido de corcho genera normalmente alrededor de 400 litros de agua por tonelada de corcho tratado (Mendoça et al., 2004). Las empresas de preparación

habitualmente realizan tareas de hervido de corcho entre 4 y 5 días a la semana y cambiando el agua de la caldera por agua limpia entre una y dos veces por semana. El volumen de agua residual generado por este tipo de empresas no es constante a lo largo de todo el año debido a que su actividad se concentra en los meses comprendidos entre octubre y mayo. Según un estudio realizado por la empresa de consultoría ECA (Entidad Colaboradora de la Administración, S.L), (ECA, 2006) se estima que en San Vicente de Alcántara, zona de mayor concentración de industrias corcheras en Extremadura, las empresas preparadoras de corcho en plancha y las de transformación de corcho natural generan alrededor de 21.000 m³ anuales.

Durante el cocido del corcho muchas de las sustancias contenidas en él son disueltas en el agua, dando lugar a un efluente con una alta concentración de materia orgánica (compuestos fenólicos principalmente), así como pH ácido, materias en suspensión y baja biodegradabilidad. Es por ello que estas aguas se caracterizan por altos valores de demanda química de oxígeno (DQO), demanda biológica de oxígeno (DBO) y contenido de polifenoles totales (PT). Algunos compuestos fenólicos encontrados en este tipo de aguas son: ácidos gálico, protocatéquico, vainíllico, siríngico, ferúlico, tánico y elálgico (Minhalma y de Pinho, 2001; Santos et al., 2013). No se puede hablar de valores concretos de contaminación, por lo que en la siguiente tabla se muestran algunos de los parámetros de caracterización de este tipo de aguas obtenidos por distintos autores.

Tabla 1.4.1. Caracterización de aguas de caldera de cocido de corcho

	pH	DBO ₅ , mgO ₂ L ⁻¹	DQO, mgO ₂ L ⁻¹	PT, mg L ⁻¹	STS, mg L ⁻¹
Domínguez et al., 2007	4,6	1035	3047	381	2890
Sanchez, 2007	5,5	1376	3242	567	4000
Benitez et al., 2003	5,4	1150	1900	290	-
Silva et al., 2004	4,5	1950	5100	-	100
Benítez et al., 2006	4,7	1750	4290	-	280
Vilar et al., 2009	7,5	750	1748	740	124
Peres et al., 2004	5,0	802	4250	994	-
De Torres-Socías et al., 2013	7,2	161	1240	-	290

PT (polifenoles totales): expresado en mg de ác. cafeico
STS (sólidos totales en suspensión)

Numerosos estudios realizados en aguas de caldera de cocido de corcho demuestran el aumento de parámetros tales como DQO, DBO, sólidos totales y fenoles totales con la cantidad de corcho cocido (Domínguez et al., 2007; Sánchez, 2007; Jiménez, 2011).

Por tanto, la industria dedicada a la preparación de corcho genera grandes volúmenes de agua contaminada que deben ser tratados antes de su vertido a un cauce público como cualquier otra agua residual.

Los métodos de depuración biológica, tanto aerobia como anaerobia, se emplean con frecuencia en el tratamiento de aguas residuales urbanas. Sin embargo, su aplicación en este tipo de aguas puede presentar problemas debidos a su toxicidad (Mendoza et al., 2007), ya que se puede producir una inhibición parcial de la biodegradación, debido a que algunos microorganismos son sensibles a la materia orgánica presente, especialmente a compuestos fenólicos. El tratamiento con lodos activos elimina sólo entre un 13-37% de DQO (Benítez et al., 2003). Es por ello que se plantean diversas técnicas alternativas de depuración, tales como procesos de micro, ultra y nanofiltración (Benítez et al., 2006; Benítez et al., 2008; Bernardo et al., 2011), y combinada con floculación/flotación (Minhalma y de Pinho, 2001). Además se han propuesto con éxito procesos de oxidación avanzada tales como: ozonización (Benítez et al., 2003; Benitez et al., 2008b; Minhalma et al., 2006; Santos et al., 2013), oxidación con reactivo Fenton (Guedes et al., 2003; Peres et al., 2004) y oxidación fotocatalítica (Vilar et al., 2009; Silva et al., 2004), llegando a eliminaciones del 87 % (Guedes et al., 2003) y del 99% de polifenoles totales (Peres et al., 2004).

El tratamiento con carbón activado debería emplearse tras un proceso anterior de oxidación. Se han obtenido resultados satisfactorios en la depuración de este tipo de aguas después de tratamientos de coagulación/floculación, oxidación con reactivo Fenton y ozonización (Sanchez, 2007).

La mayor parte del trabajo de esta tesis doctoral se ha realizado en las instalaciones del Instituto del Corcho, la Madera y el Carbón Vegetal (ICMC), perteneciente al Centro de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de Extremadura (CICYTEX). En el citado instituto se han llevado a cabo investigaciones durante los últimos años con el objetivo de evitar en lo posible la contaminación debida a las aguas de cocido de corcho. Se han realizado numerosos ensayos en laboratorio y en planta piloto, empleando diversos métodos de depuración de aguas.

En esta tesis doctoral también se ha intentado colaborar con esta línea de investigación, por lo que se han realizado algunos ensayos de adsorción con carbón activado sobre

muestras que simulaban el agua de cocido de corcho en las condiciones en las que es más probable que tuviera que emplearse este método.

Compuestos aromáticos contaminantes. Fenol y anisol.

Los contaminantes orgánicos representan un importante problema medioambiental. Si bien algunos están presentes de forma natural, la mayor parte tienen su origen en la actividad humana. Además, en los últimos años, se está tomando una mayor conciencia sobre este problema por la gran amenaza que supone para la salud humana y para el medio ambiente, existiendo una legislación ambiental cada vez más exigente.

En concreto los fenoles son compuestos aromáticos que se caracterizan por estar presentes en una baja concentración que puede ser peligrosa, debido a su elevada toxicidad. Son, además, poco biodegradables y si reaccionan con el cloro, utilizado en los procesos de potabilización, dan lugar a la formación de clorofenoles, compuestos altamente tóxicos, cancerígenos y muy difíciles de eliminar, lo que hace necesaria su eliminación antes de su vertido.

La contaminación por fenoles está causada principalmente por la descarga de aguas residuales industriales, tales como las industrias petroquímica, de manufactura de compuestos químicos, farmacéutica, papelera, de desinfectantes, etc.

En este aspecto el carbón activado representa una buena alternativa para la eliminación de estos compuestos, existiendo numerosas referencias al respecto.

En este trabajo, se ha elegido en concreto, el fenol como un compuesto aromático modelo de contaminante a eliminar, ya que es una sustancia presente en un gran número de aguas residuales de origen muy diverso. El fenol es un producto altamente tóxico que se adsorbe a través de la piel produciendo graves quemaduras y pudiendo llegar a causar la muerte.

Existen otras muchas sustancias aromáticas similares (nitrofenoles, clorofenoles anilinas, ácidos, etc.) que también son contaminantes habituales. Con el objeto de ampliar este estudio a otros compuestos aromáticos se ha seleccionado el anisol, ya que es un compuesto aromático que se diferencia del fenol solamente en un factor: la ausencia de grupo hidroxilo que pueda comportarse como ácido o bien formar puentes de hidrógeno.

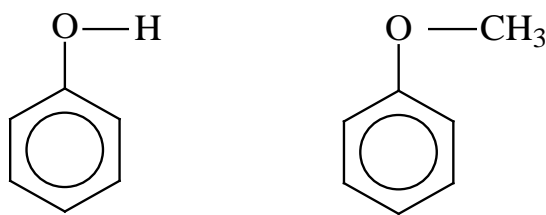


Figura 1.4.2. Moléculas de fenol (izquierda) y anisol (derecha)

1.4.2. Adsorción de dióxido de carbono

Uno de los principales problemas (Silvestre-Albero et al., 2014) que afronta la sociedad moderna en el campo de la química medioambiental es reducir las grandes emisiones de CO₂ que se realizan a la atmósfera y que producen el denominado efecto invernadero. Estos gases provienen principalmente de la combustión de combustibles fósiles. Existen otras fuentes de emisión de CO₂ pero las centrales energéticas son de las más importantes, por lo que una de las estrategias que se pueden seguir de forma rápida para mitigar el cambio climático es la captura selectiva de este gas y su almacenamiento.

Para capturar este gas, se han empleado métodos basados en el uso de aminas, pero su elevado coste energético y la difícil regeneración del adsorbente ha provocado que se vuelva la mirada hacia los materiales porosos, capaces de adsorber gases en grandes cantidades. Entre estos materiales se encuentra el carbón activado.

El carbón activado presenta varias ventajas (Silvestre-Albero et al., 2014) sobre otros materiales porosos como las zeolitas y los sólidos híbridos metal-orgánicos (o MOFs, del inglés Metal Organic Frameworks): mayor porosidad y superficie específica respecto a las zeolitas, mejor adsorción en base volumétrica, superficie hidrófoba que permite su uso en presencia de humedad, y baja entalpía de adsorción. Este último parámetro, que provoca que a bajas presiones no sea un buen adsorbente, favorece el proceso de desorción y con ello la regeneración del adsorbente.

Una característica generalmente buscada en los carbones activados orientados a esta aplicación es la basicidad (Shafeeyan et al., 2010) ya que el dióxido de carbono está considerado como un compuesto ácido. Los dos métodos más habituales para conseguir

esta basicidad son el tratamiento térmico en condiciones no oxidantes y la reacción con compuestos nitrogenados, especialmente amoníaco (Shafeeyan et al., 2010).

1.4.3. Aplicaciones médicas

Además de la depuración de aire, agua o alimentos con tóxicos que deben ser eliminados antes de su ingestión, el carbón activado tiene varias posibles aplicaciones en el ámbito de las aplicaciones médicas:

Como adsorbente en aplicaciones médicas: Este se utiliza para la adsorción de fármacos o sustancias tóxicas en casos de intoxicación o sobredosis. El carbón activado tiene dos posibles ámbitos de aplicación:

- *Dentro del cuerpo del propio paciente:*

El carbón activado es empleado en toxicología clínica, dentro del cuerpo del paciente, con dos fines: prevenir la adsorción sistémica de agentes tóxicos desde la región gastrointestinal, y mejorar la eliminación de agentes tóxicos en el caso de que ya hayan sido adsorbidos. Esto segundo se conoce como “*diálisis gastrointestinal*” (Levy, 1982).

Hay estudios que demuestran que el carbón activado es efectivo para reducir la concentración de muchos fármacos como: acetaminofeno, antiarrítmicos, anticonvulsivos, antidepresivos, antiinflamatorios no esteroideos, inmunosupresivos, antibióticos y teofilina, (Campbell y Chyka, 1992; Chyka et al., 1995; Decker et al., 1968; Toyoguchi et al., 2005; Neuvonen y Elonen, 1980). Sin embargo no funciona con otras sustancias como, etanol, ácidos y bases fuertes, hierro y litio (Decker et al., 1968).

Cuando lo que se quiere es evitar la adsorción, generalmente se aplica una única dosis de carbón. El carbón debe estar en contacto directo con el compuesto y debe administrarse lo antes posible después de que se haya producido la ingestión (Chyka y Seger, 2005). Son muchos los factores que influyen en la eficacia de la adsorción, como el tiempo transcurrido desde la ingestión, las propiedades físicas y farmacológicas de las sustancias ingeridas, el volumen y pH de los fluidos gástricos e intestinales o la presencia de alimento. La dosis óptima no se conoce pero la habitual administrada es de 1-2 g kg⁻¹, y se pueden suministrar varias dosis en casos de envenenamiento agudo (Abe y Otsuka, 2012).

En el caso de la “*diálisis gastrointestinal*” el carbón activado actúa sobre los fármacos que ya han sido adsorbidos interrumpiendo la circulación enteroéptica y en algunos casos, la circulación enterohepática y gastrointestinal (Brent et al., 1999) causando su expulsión posterior con las heces. En este caso se emplean dosis múltiples del carbón activado. Se recomienda comenzar con una dosis de 50-100 g en adultos que se deben administrar a un ritmo no inferior a 12,5 g h⁻¹ (Brent et al., 1999). Está indicado para sustancias con una vida media de eliminación prolongada y un pequeño volumen de distribución.

- *Exterior al cuerpo del paciente:*

El carbón activado puede ser empleado en los procesos de hemoperfusión en casos de intoxicación grave. La hemoperfusión es un procedimiento basado en una circulación extracorpórea, en el que la sangre pasa a través de una sustancia adsorbente y se libera a la sangre de la sustancia tóxica (Ortega-Suarez et al., 1982). El empleo del carbón activado en lugar de otros adsorbentes tiene una serie de ventajas como que es un material rígido que no se hincha en agua u otros disolventes, es fácil mantener estable el flujo de un fluido biológico pasando a través de una columna empaquetada con gránulos de carbón activado y es químicamente inerte en comparación con otros polímeros ya que no contiene ningún plastificante, catalizador o monómero que pueda pasar a la corriente sanguínea (Mikhalovsky, 2003). Se ha demostrado su eficacia con muchos fármacos tales como: fenitoina (Kawasaki et al., 2000), teofilina (Gallagher et al., 1987), carbamazepina (Martín-Echevarría et al., 2006) y acetaminofén (Winchester et al., 1975).

- *Como material soporte para la liberación controlada de fármacos:*

El empleo de determinados fármacos presenta algunos efectos secundarios negativos como que pueden alcanzar gran variedad de sitios en los cuales puede que se encuentren fuera de su intervalo terapéutico, que sean inactivos, o que su acción sea indeseada o nociva (Sáez et al., 2003). Para evitar efectos negativos se presenta como una alternativa la liberación controlada de fármacos.

La liberación controlada de fármacos pretende poder aplicar durante más tiempo y de forma localizada, la dosis terapéutica, sin tener por ello que emplear unas dosis superiores iniciales. Para ello el agente bioactivo se incorpora a un soporte. La velocidad de liberación del agente dependerá de distintos factores, como la estructura del soporte,

el tipo de enlace entre el fármaco y el soporte y en caso de que exista, el mecanismo de degradación del soporte.

En función de esto los dispositivos empleados como soporte se pueden clasificar:

-Controlados por difusión: cuando el soporte no es biodegradable, o se rodea por una membrana a través de la cual debe difundir. En este caso la cinética de liberación del fármaco depende sólo del proceso de difusión desde el soporte o a través de la membrana hacia el exterior.

-Controlados por procesos químicos: cuando el soporte es biodegradable. La cinética de liberación del fármaco está ligada a la degradación de la matriz.

-Controlados externamente/electrónicamente.

Muchos materiales pueden ser empleados como soporte para la liberación controlada de un fármaco como polímeros (Cammis et al., 1997) y silicatos mesoporosos (Doadrio et al., 2004; Qu et al., 2006).

Se ha estudiado también el empleo de nanopartículas de carbono como negro de carbono (Zhang y Olin., 2012), óxidos de grafeno (Zhang y Olin., 2012; Liu et al., 2008), y nanotubos de carbono que son los que más interés despiertan (Boncel et al., 2013; Vashist et al., 2013; Pastorin et al., 2006).

Fármacos. Ibuprofeno

El ibuprofeno (ácido 2-[4-(2-metilpropil)fenil]propanoico) es uno de los antiinflamatorios más utilizados y está especialmente prescrito para el tratamiento de la fiebre, migraña, dolor muscular y artritis. Se estima que se sintetizan varias kilotoneladas de ibuprofeno en todo el mundo cada año (Buser et al., 1999). Habitualmente se emplea en forma de sal sódica, ya que ésta es más soluble que el ácido, que solamente tiene una solubilidad de 21 mg L⁻¹.

De hecho, el ibuprofeno se ha detectado en concentraciones de entre 12,13 y 373,11 µg L⁻¹ y entre 0,78 y 48,24 µg L⁻¹ en el agua de entrada y de salida, respectivamente, de las plantas de tratamiento de aguas residuales (Santos et al., 2007), posiblemente presentando un potencial peligro para el ecosistema. En los últimos años se ha

investigado exhaustivamente el uso de carbón activado para eliminar fármacos de aguas residuales y evitar así la contaminación del medio ambiente (Mestre et al., 2007; Sellaoui et al., 2015). En esta tesis doctoral se ha preferido estudiar otras aplicaciones del carbón activado como adsorbente, relacionadas con la medicina y que previamente se han citado.

Se ha considerado que el ibuprofeno puede ser un buen compuesto modelo para realizar un estudio inicial de la acción de los carbones activados usados en esta tesis en casos de intoxicación, ya que posee propiedades similares a otros fármacos potencialmente más peligrosos: tamaño de molécula medio, carácter de ácido débil y presencia de electrones π al poseer un anillo aromático y además es un compuesto de fácil acceso.

1.4.4. Otras aplicaciones

Las aplicaciones del carbón activado se basan fundamentalmente en sus buenas propiedades adsorbentes (elevada superficie y porosidad), y su escasa especificidad frente a procesos de adsorción. Es por ello que tiene múltiples aplicaciones industriales, de las cuales podemos destacar las siguientes (Groso, 1997):

- *Aplicaciones en fase líquida:*

-En la eliminación de impurezas que causan color, olor y sabor en líquidos de procesos alimenticios (zumos, vinos, vinagres), y líquidos de procesos químicos (solventes y fármacos).

-En la eliminación de sustancias que dan color o de precursores que pueden causar color, por ejemplo en el jarabe de glucosa (Mudoga et al., 2008).

-Eliminación de sustancias que interfieren en la cristalización (industria química o azucarera).

-Eliminación de impurezas que causan turbidez o son precursores de la misma (tequila, ron, ginebra).

-Eliminación de sustancias que causan espuma (tratamiento de monoetanolamina y dietanolamina utilizados para la desulfuración de gas natural, dióxido de carbono y otros gases).

-Recuperación de productos de alto valor, como la recuperación de oro.

- *Aplicaciones en gases o vapores:*

-Eliminación de olores, generados en lugares de habitación o esparcimiento, en procesos industriales o en bodegas o en transportes.

-Retención de compuestos tóxicos que va a respirar el ser humano de forma inmediata (mascarillas de protección, boquillas de cigarrillos, vapores de gasolina, etc).

-Vapores de ácidos, álcalis u otros compuestos que no son adsorbibles directamente en el carbón. Para ello se impregna con un compuesto que reaccione con el contaminante que quiere adsorberse. Por ejemplo para retener sulfuro de hidrógeno se impregna con potasa.

-Como purificador de gases industriales, reteniendo contaminantes orgánicos contenidos en ellos, por ejemplo para purificar el CO₂ empleado en bebidas gaseosas.

-Retención de etileno desprendido por frutas y vegetales en espacios cerrados para retrasar la maduración de las mismas.

1.5. CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS CARBONES ACTIVADOS

1.5.1. Adsorción física de gas

Esta técnica permite conocer la porosidad de un material sólido. El fundamento de esta técnica es que cuando un material poroso se pone en contacto con un gas en un recipiente cerrado a una presión dada, el gas se adsorbe sobre la superficie de dicho material. A medida que se adsorbe el gas, a una temperatura constante, se produce un aumento de peso del material adsorbente y un descenso de la presión. Hasta que transcurrido un tiempo la presión se hace constante y el peso del adsorbente deja de aumentar. De forma que la cantidad adsorbida de gas dependerá de la presión, la temperatura, la superficie específica y porosidad del adsorbente, y de la naturaleza del sistema gas-sólido (Martín, 1990). Así para un sistema dado gas-sólido y una temperatura la cantidad adsorbida de gas únicamente será función de la presión.

Durante el proceso la temperatura se mantiene constante e inferior a la temperatura crítica del gas, de forma que se hace referencia a la presión relativa p/p_0 , siendo p_0 la presión de saturación del gas a la temperatura de adsorción. De forma que lo que se obtiene es una **isoterma de adsorción**, que es la representación del volumen adsorbido de gas (eje y) frente a la presión relativa (eje x).

La forma de esta isoterma de adsorción nos da información acerca del tipo de porosidad presente en el sólido estudiado. Aunque se han propuesto diversas clasificaciones de las isotermas de adsorción (Dollimore et al., 1976), la más aceptada actualmente es la propuesta por Brunauer y colaboradores (Brunauer et al., 1940) y que es conocida como clasificación BDDT. Esta clasificación sólo contenía cinco tipos de isotermas, aunque posteriormente se añadió una sexta.

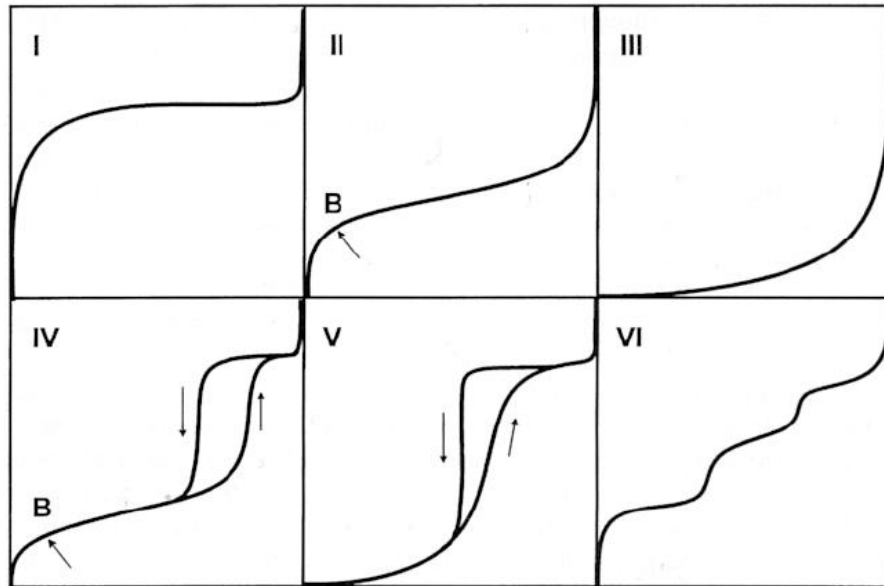


Figura 1.5.1. Clasificación de las isothermas de adsorción aceptada por la IUPAC (Sing et al., 1985).

Tipo I: En este caso la isoterma tiene forma cóncava respecto al eje de abscisas y la cantidad de gas adsorbida aumenta muy rápidamente a bajos valores de presión relativa, para después mantenerse en un valor constante. Este tipo de isothermas son características de sólidos microporosos, ya que la alta energía de adsorción de los microporos provoca que el gas se adsorba a bajas presiones.

Tipo II: este tipo de isothermas se caracterizan por ser cóncavas a presiones bajas, después tener un aumento lineal y finalmente ser convexas, respecto al eje de abscisas. Además se superponen perfectamente la isoterma de adsorción y la de desorción.

Son características de sólidos no porosos o macroporosos. Representa una adsorción en mono-multicapa y se estudia matemáticamente mediante el modelo B.E.T. Se llama punto B, al punto donde comienza la parte lineal, y se asume que en este punto se ha completado la formación de una monocapa y empieza la formación de multicapas. De forma que la ordenada en este punto B, es la cantidad de gas requerido para cubrir la superficie del sólido.

Tipo III: esta isoterma es convexa respecto al eje de abscisas en todo el rango de presiones relativas. Es característica de procesos de adsorción en sólidos no porosos en los que la interacción gas/sólido es débil, y es por ello que su estudio resulta complicado.

Tipo IV: a bajas presiones la forma de esta isoterma es parecida a la de tipo II pero al aumentar la presión se observa la presencia de ciclos de histéresis. Estos son producidos por el fenómeno de condensación capilar que tiene lugar cuando hay mesoporos en el sólido.

Tipo V: tiene una forma parecida a la del tipo III, de forma que también la afinidad gas/sólido es baja, aunque la histéresis nos indica en este caso llenado de poros. Es poco usual encontrarse con este tipo de isotermas y su estudio resulta complicado.

Tipo VI: es la menos común de todas las isotermas. Se asocia con la adsorción en multicapa sobre una superficie altamente homogénea. Cada una de las primeras capas se adsorbe dentro de un cierto rango de presiones correspondiendo cada escalón al llenado de una capa, hasta un total de 2 ó 3 capas. Se trata de procesos de adsorción cooperativos que contribuyen a que cada capa actúe positivamente a la formación de la siguiente mediante interacciones laterales de las propias moléculas (Martín, 1990).

Pueden emplearse dos tipos de medida para la determinación de la cantidad de gas adsorbido:

-Volumétrica: donde la cantidad de gas adsorbido se mide por cambios de presión en un volumen determinado.

-Gravimétrica: donde la cantidad de gas adsorbido se mide por cambios de masa con ultrabalanzas de alta precisión.

En la mayoría de los casos la técnica empleada es la volumétrica de tal forma que el volumen de gas adsorbido se obtiene por la diferencia entre los valores de presión antes y después de la adsorción.

Ecuación de Brunauer, Emmet y Teller (B.E.T.). Superficie específica.

La ecuación de B.E.T (Brunauer et al., 1938) es utilizada ampliamente en la determinación de la superficie específica de sólidos porosos. Para ello se determina el volumen de gas adsorbido que corresponde a la formación de la monocapa, a partir del cual se obtiene el valor de superficie de la monocapa y que es la superficie específica. Esta ecuación sólo es aplicable en procesos de adsorción física y se asumen una serie de premisas iniciales.

-Todos los centros de adsorción son equivalentes. La capacidad de adsorción de un centro no depende de la ocupación del resto de centros activos.

-Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas, siendo el número de capas infinito.

-El calor de adsorción es igual en las capas sucesivas, excepto en la primera, e igual al calor latente de condensación.

-No hay interacciones entre las moléculas de gas adsorbidas.

Con esta serie de premisas se llega a la conocida como ecuación de B.E.T y que en su forma lineal queda de la siguiente forma (Brunauer et al., 1938):

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_0} \quad [1.5.1]$$

Donde: p es la presión del gas, p_0 es la presión de saturación del gas, V es el volumen de gas adsorbido, V_m es el volumen de gas adsorbido en la monocapa y C una constante relacionada con el calor de la adsorción de la primera capa según la siguiente ecuación.

$$C = A \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad [1.5.2]$$

Donde: A es una constante, E_1 es el calor medio de adsorción en la primera capa y E_L es el calor de condensación del adsorbato.

De la ecuación [1.5.1] se deduce que si se representa $p/V(p_0-p)$ frente a p/p_0 se obtiene una línea recta ($y=ax+b$) a partir de cuyos valores de pendiente (a) y ordenada en el origen (b) se pueden deducir los valores de V_m y C .

$$a = \frac{C-1}{V_m C} \quad [1.5.3]$$

$$b = \frac{1}{V_m C} \quad [1.5.4]$$

A partir del dato de V_m y conociendo el valor del área proyectada por la molécula del gas empleado, normalmente nitrógeno, se deduce el valor de superficie específica ($m^2 g^{-1}$), mediante la siguiente ecuación:

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m N_A A_m}{M_V} \quad [1.5.5]$$

Donde: N_A es el número de Avogadro, A_m es el área ocupada por cada molécula de gas adsorbida ($0,162 \text{ nm}^2$ para el nitrógeno) y M_V el volumen molar del gas.

El modelo es aplicable a presiones relativas comprendidas entre 0,05 y 0,30 (Rouquerol et al., 1994). Además de forma estricta esta ecuación es aplicable únicamente en isothermas del tipo II aunque hoy día su empleo está generalizado sobre todo porque se emplea como una herramienta comparativa entre distintos sólidos.

Modelo de Dubinin-Radushkevich. Volumen de microporos

El modelo de Dubini-Radushkevich (D-R) se basa en la teoría de potencial propuesta por Polanyi (Polanyi, 1914). Esta teoría asume que las moléculas del adsorbato son comprimidas por fuerzas de atracción que actúan entre la superficie del adsorbente y las moléculas, de forma que éstas son menores cuanto mayor es la distancia hasta la superficie. Así los puntos a una misma distancia de la superficie tendrán el mismo potencial, y se puede hablar de superficies equipotenciales, a cada una de las cuales le corresponde un potencial de adsorción y un volumen de adsorción. La relación entre el potencial de adsorción y el volumen se denomina curva característica. El postulado fundamental de esta teoría es la invarianza de la curva característica con la temperatura, lo que significa que dicha curva es la misma para un sistema gas-adsorbato dado, independientemente de la temperatura a la que ocurra el proceso.

El potencial de adsorción se define como el trabajo necesario para transferir una molécula de adsorbato desde la superficie hasta una distancia dada de ella o lo que es lo mismo como el trabajo necesario para comprimir el adsorbato desde su presión de vapor de equilibrio p_1 hasta la presión del adsorbato comprimido, p_2 .

$$E = RT \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \quad [1.5.6]$$

Dado que lo que ocurre normalmente es que la temperatura de adsorción es menor que la temperatura crítica del gas, se puede suponer que la densidad del vapor adsorbido es igual a la del líquido, de forma que el volumen de llenado de adsorción se puede obtener según la siguiente ecuación:

$$W = \frac{nM}{\rho_{liq}} \quad [1.5.7]$$

Donde n, son los moles adsorbidos, M es el peso molecular del adsorbato y ρ_{liq} , es la densidad del adsorbato en estado líquido.

El modelo de Dubinin-Radushkevich (D-R) asume la teoría de Polanyi, y además afirma que para dos vapores que se adsorban sobre el mismo sólido, ocupando el mismo volumen de adsorción, existe una relación constante entre ambos potenciales de adsorción. Dicha relación viene dada por β , que es la constante de afinidad. Asume también que los potenciales de adsorción siguen una distribución gaussiana. De forma que:

$$\frac{W}{W_0} = \exp \left[- \left(\frac{E}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad [1.5.8]$$

Donde E_0 es la energía característica de adsorción y β es el coeficiente de afinidad.

Llegando finalmente a la conocida como ecuación de Dubinin-Radushkevich (Dubinin et al., 1947):

$$\frac{W}{W_0} = \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 \left(\frac{p_0}{p} \right) \right] \quad [1.5.9]$$

Donde, W es la fracción del volumen de microporos que se ha llenado a la presión p/p_0 , W_0 es el volumen total de microporos, β es el factor de afinidad, y B una constante relacionada con la energía característica de adsorción, E_0 .

$$B = \left(2,303 \frac{R}{E_0} \right)^2 \quad [1.5.10]$$

Lo más común es emplearla en su forma logarítmica:

$$\log W = \log W_0 - D \log^2 \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad [1.5.11]$$

Siendo el parámetro D:

$$D = B \left(\frac{T}{\beta} \right)^2 \quad [1.5.12]$$

De forma que una representación de $\log W$ frente a $\log^2(p_0/p)$ será una línea recta de cuya ordenada en el origen se puede obtener el valor del volumen de microporos (W_0). Además a partir de la pendiente se determina el valor de D que constituye una medida del tamaño medio de los poros del adsorbente, de forma que cuanto mayor es D menos microporoso es el sólido estudiado.

Así este método nos permite calcular el volumen de microporos de un sólido poroso en la región de bajas presiones de la isoterma. A pesar de que Dubinin establece que la ecuación es aplicable hasta valores de presiones relativas de 10^{-3} , en la práctica el rango de aplicabilidad son las presiones relativas comprendidas entre 10^{-5} y 0,2-0,4 para carbones activados (Martín, 1990). La ecuación no es válida por debajo de valores de presiones relativas de 10^{-5} por el efecto de microporos de muy pequeño tamaño (Dubinin y Zaverina, 1949) ni por encima de valores de 0,2-0,4 porque ocurre el llenado de mesoporos (Radushkevich, 1949).

Además se han propuesto varias ecuaciones que relacionan E_0 con la anchura media de los microporos (L_0), aunque la más empleada es la propuesta por Stoeckli (Stoeckli et al., 1990).

$$L_0 = \frac{10,8}{E_0 - 11,4} \quad [1.5.13]$$

Ecuación de Dubinin-Astakhov. Volumen de microporos.

Aunque la ecuación D-R es útil en la mayoría de los sólidos microporosos, en aquellos que presentan una distribución heterogénea de poros, la linealización de los datos no es adecuada. Por ello, Dubinin y Astakhov propusieron (Stoeckli, 1995) una ecuación con tres parámetros (ecuación D-A), que en su forma logarítmica queda:

$$\log W = \log W_0 - D \log^n \left(\frac{p_0}{p} \right) \quad [1.5.14]$$

La única diferencia con la ecuación de D-R es que el exponente n sustituye al exponente cuadrático. El parámetro n es ajustable y toma valores entre 1 y 3, por lo que la ecuación no es lineal. Indica la homogeneidad de la distribución de microporos, de tal forma que un

valor cercano a 3 indica un rango estrecho de anchuras de poro, mientras que valores inferiores a 2 indican una distribución muy amplia de tamaños de poro.

Teoría del funcional de la densidad (DFT). Distribución de porosidad.

Este método está basado en simulaciones moleculares (McEnaney, 2002). Se supone que existe un conjunto de isothermas individuales $\theta(p,d)$ en función de la presión (p) para cada anchura de poro (d). Estas isothermas son obtenidas a partir de simulaciones moleculares usando el método DFT. La diferencia de este método con respecto a otros anteriormente utilizados (Dinámica Molecular o Monte Carlo) es que no utiliza moléculas individuales, sino que en su lugar emplea un modelo de campo, con lo cual se consigue un considerable ahorro de tiempo de cálculo que puede ser invertido en una mayor exactitud.

Se asume que la isoterma experimental $\Theta(p)$ es la suma de las contribuciones de todas las isothermas individuales:

$$\Theta(p) = \int_{d_{\min}}^{d_{\max}} \theta(p, d) f(d) d(d) \quad [1.5.15]$$

A partir de esta integral, se puede deducir la función $f(d)$, que es la distribución de porosidad.

1.5.2. Porosimetría de mercurio. Volumen de meso y macroporos

Esta técnica se basa en hacer penetrar mercurio en los poros del sólido. El mercurio es considerado un líquido que “no moja” ya que posee un ángulo de contacto superior a 90° , es por ello que para que se introduzca en los poros se debe aplicar presión sobre él. De modo que a presiones bajas el mercurio penetra en los poros más grandes y el cambio de volumen normalmente es pequeño. Al ir aumentando la presión aplicada accede a poros más pequeños y el cambio de volumen es mayor.

Para relacionar los valores de presión con el tamaño de poros a los que accede el mercurio se emplea la ecuación de Washburn (Washburn, 1921) en la que se asume que todos los poros son cilíndricos.

$$r = \frac{-2\gamma \cos \theta}{p} \quad [1.5.16]$$

Donde r es el radio de poro, γ es la tensión superficial del mercurio, θ es el ángulo de contacto del mercurio con la superficie del sólido y P es la presión aplicada. La tensión superficial del mercurio a 20 °C es 0,476 N m⁻¹ y θ se toma normalmente igual a 140°.

De forma que se calcula el volumen de macroporos del sólido poroso como el volumen de mercurio introducido en aquellos poros cuyo diámetro sea superior a 50 nm y el volumen de mesoporos, como la diferencia entre el volumen de mercurio introducido para un tamaño de radio de poro de 2 nm y el volumen de macroporos calculado anteriormente. En algunas ocasiones la sensibilidad del equipo no permite tener el valor correspondiente a 2 nm y se debe tomar en esos casos el más pequeño proporcionado por el equipo.

1.5.3. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se basa en hacer incidir un haz de electrones sobre la materia. Al incidir el haz de electrones pueden tener lugar varios fenómenos:

- El electrón atraviesa la muestra sin interactuar con sus átomos.
- El electrón sufre una desviación en su trayectoria pero no una pérdida de energía (dispersión elástica), de modo que se generan *electrones retrodispersados*.
- El electrón sufre una desviación en su trayectoria y una pérdida de energía (dispersión inelástica). Cuando el electrón incidente proporciona la suficiente energía a un electrón del sólido como para expulsarlo se emiten *electrones secundarios*. Esto provoca que los átomos del material queden en estado excitado y busquen el estado de equilibrio dando lugar a la emisión de rayos X o a la expulsión de electrones (*electrones Auger*).

En la técnica SEM, como se ha comentado antes, se hace incidir el haz de electrones sobre la muestra objeto de estudio y según el tipo de detector que tenga el equipo en cuestión se puede obtener un tipo de información distinta de la muestra:

- Detector de electrones secundarios (SE): se obtiene una imagen topográfica de la muestra.
- Detector de electrones retrodispersados (BSE): se obtiene una imagen en la que se pueden distinguir fases de un material de distinta composición química.

-Detector de rayos X emitidos: permite la aplicación de la técnica de espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDX) que permite conocer de forma cualitativa un análisis elemental de la superficie de la muestra analizada.

En el caso de muestras no conductoras, es necesario tratar la muestra. Normalmente se recubre con una capa muy fina de oro, que le otorga propiedades conductoras, proceso que se conoce como “*pulverización catódica o sputtering*”.

1.5.4. Picnometría de Helio. Densidad real

Según establece la IUPAC en sus recomendaciones para la caracterización de sólidos porosos (Rouquerol et al., 1994) en estos se pueden distinguir tres tipos de densidades:

-Densidad real: es aquella en la que en el volumen se excluyen tanto los poros como los espacios interpartícula.

-Densidad aparente o densidad de partícula: aquella en la que se incluye el volumen de los poros pero no los huecos interpartícula.

-Densidad del lecho o densidad bruta: en la que se incluyen los poros y los espacios interpartícula.

Por tanto el cálculo de la densidad real será el cociente entre la masa del sólido y el volumen ocupado por esa masa excluyendo el volumen debido a los poros y al espacio entre las partículas. Es necesario entonces un fluido que sea capaz de penetrar en los poros del sólido de forma que se pueda determinar dicho volumen y poder calcular así la densidad real.

El Helio es el fluido más empleado hoy en día para este fin, ya que es inerte y su molécula tiene un tamaño pequeño. Aunque se han observado algunas limitaciones para su empleo, como que a temperatura ambiente no penetra en tamaños de poros inferiores a 0,42 nm (Walker et al., 1988).

1.5.5. Índice de Yodo

El índice de yodo se define como los miligramos de yodo adsorbidos por cada gramo de carbón activado, cuando la concentración residual de yodo en una disolución acuosa es 0,01M (0,02N). Este índice es indicativo del área superficial de un carbón, ya que el yodo se adsorbe en forma de monocapa y es una molécula de pequeño tamaño, lo que permite llegar incluso hasta los microporos. Es utilizado como una medida de la capacidad de adsorción de un carbón (Bernardo et al., 1997).

Algunos autores hacen referencia a que el valor de este índice es aproximadamente igual al obtenido mediante adsorción física con nitrógeno según el método B.E.T (Groso, 1997), pero en la mayoría de los casos esto no ocurre (El-Hendawy et al., 2001; Aygün et al., 2003; Bernardo et al., 1997).

1.6. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS CARBONES ACTIVADOS

1.6.1. Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C. Los diferentes productos de combustión CO₂, H₂O y N₂, son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que proporciona una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

Esta técnica no proporciona información detallada acerca de los grupos funcionales presentes en la muestra pero ofrece información acerca de la estructura química (Chingombe et al., 2005), según se recoge en la siguiente tabla, y del tamaño de las moléculas de grafeno (Durán-Valle, 2006).

Tabla 1.6.1. Información proporcionada por el análisis elemental (Durán-Valle, 2012)

	Contenido bajo	Contenido alto
C	Bajo poder calorífico superior Bajo grado de grafitización	Alto poder calorífico superior Alto grado de grafitización Pocos grupos funcionales Probablemente superficie no polar (bajo contenido de O y N) Probablemente superficie básica (bajo contenido de O)
H	Alto grado de grafitización	Bajo grado de grafitización
O	Pocos grupos funcionales oxigenados	Gran cantidad de grupos funcionales Superficie polar Superficie ácida
N	----	Superficie polar Superficie básica

1.6.2. Análisis inmediato

El análisis inmediato es el conjunto de ensayos mediante los cuales se determinan los porcentajes de humedad, materias volátiles, cenizas y carbono fijo.

El análisis inmediato se ha determinado mediante termogravimetría. La termogravimetría es una técnica mediante la cual se registra el peso de la muestra frente al tiempo o la temperatura, mientras se somete a la muestra a un programa de temperatura concreto en una atmósfera controlada. A partir de la variación en el peso de la muestra se determinan los resultados.

Generalmente a medida que se incrementa la temperatura van disminuyendo las materias volátiles. De esa forma se produce un incremento en el contenido en cenizas y carbono fijo como consecuencia de un aumento de la fracción inorgánica y de carbono en la muestra de carbón (Durán-Valle et al., 2006).

Esta técnica no proporciona información detallada acerca de los grupos funcionales presentes en la muestra pero puede ofrecer información acerca de la estructura química, según se recoge en la siguiente tabla (Tabla 1.6.2).

Tabla 1.6.2. Información proporcionada por el análisis inmediato (Durán-Valle, 2012)

Elemento	Contenido bajo	Contenido alto
Humedad	Alto poder calorífico superior	Bajo poder calorífico superior
Materias volátiles	Alto grado de grafitización (si el contenido en carbono fijo es elevado) Baja cantidad de grupos funcionales	Alto poder calorífico superior Alta cantidad de grupos funcionales
Carbono fijo	Bajo grado de grafitización Alta cantidad de grupos funcionales	Alto grado de grafitización Baja cantidad de grupos funcionales
Cenizas	----	Bajo poder calorífico superior

1.6.3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

La técnica de espectroscopía infrarroja se basa en la adsorción de la radiación correspondiente a la zona del infrarrojo ($12800-10\text{ cm}^{-1}$) por las moléculas en vibración, de forma que provoca cambios en el estado vibracional de dichas moléculas. Las bandas vibracionales de muchos grupos funcionales aparecen en longitudes de onda características, de forma que el espectro de infrarrojo (IR) se puede usar como una huella dactilar para la identificación, mediante la comparación con espectros de referencia.

Una molécula presentará absorción en el IR si posee un momento dipolar permanente, de manera que las moléculas diatómicas homonucleares no presentan adsorción en el IR y los enlaces no polares en moléculas simétricas tendrán poca o nula adsorción.

Hoy en día los espectrofotómetros más empleados son aquellos que trabajan con la transformada de Fourier (FTIR), ya que ofrecen la medida simultánea de todas las frecuencias, un aumento de la relación señal/ruido y mayor rapidez en la obtención de espectros frente a los dispersivos. Básicamente estos equipos constan de las siguientes partes: una fuente de radiación, un interferómetro de Michelson y un detector. En este tipo de aparatos el haz proveniente de la fuente incide sobre el divisor del interferómetro de forma que se divide en dos haces perpendiculares de igual energía. Uno de ellos incide sobre un espejo móvil y el otro sobre uno fijo, de forma que son reflejados por ambos espejos y se recombinan de nuevo en el divisor. Esto da lugar a una interferencia que dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto al fijo, puede ser destructiva o constructiva. Este haz resultante pasa a través de la muestra, que

adsorberá una parte, y llegará al detector. Así se obtiene el interferograma (intensidad en función del tiempo), al que después de aplicarle la función Transformada de Fourier se transforma en el espectro de infrarrojo (transmitancia frente a frecuencia).

Mediante el empleo de esta técnica es posible conocer los grupos funcionales presentes en la superficie de la muestra de carbón activado. Así se ha empleado para estudiar la modificación de la química superficial tras procesos de oxidación (Chingombe et al., 2005; Moreno-Castilla et al., 2000), de reacciones con bases (Lillo-Ródenas et al., 2003) y de los procesos de carbonización y activación (Gómez-Serrano et al., 1999; Pastor-Villegas et al., 1999).

En los espectros de IR de carbones activados lo que se observan son bandas anchas formadas por el solapamiento de bandas individuales correspondientes a distintos grupos funcionales.

1.6.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Esta técnica se basa en que al hacer incidir fotones con energía $h\nu$ sobre la materia, estos proporcionan la suficiente energía a algunos electrones del sólido como para expulsarlos. El átomo del material queda en estado excitado y busca el estado de equilibrio dando lugar a la emisión de un fotón o a la expulsión de un electrón externo (electrones Auger). De forma que:

$$BE = h\nu - E_c - \Phi \quad [1.6.1]$$

Donde, E_c es la energía cinética del electrón expulsado, Φ la función de trabajo del espectrómetro y BE la energía de ligadura.

Todos los parámetros se obtienen experimentalmente, excepto BE , que se puede calcular a partir del resto y que identifica al electrón de forma específica en términos del elemento y nivel atómico. Pero además BE , depende del estado de oxidación y del número de coordinación de forma que esta técnica puede proporcionar información acerca de la composición elemental, excepto de los elementos hidrógeno y helio, y de los grupos funcionales presentes en la muestra.

La información obtenida mediante esta técnica se limita únicamente a la parte más superficial de la muestra estudiada, como mucho llega a los 10 nm, lo que hace también que sea muy sensible a posibles contaminaciones.

Muchos autores emplean esta técnica en la caracterización de carbones para el conocimiento de los grupos funcionales presentes en su superficie (Moreno-Castilla et al., 2000; Chingombe et al., 2005).

Para poder cuantificar las distintas especies normalmente se recurre a la deconvolución de los picos mediante su ajuste a funciones gaussianas o gaussianas/lorentzianas (Ishitani, 1981; Kozłowski y Sherwood, 1987) teniendo en cuenta las contribuciones que se reflejan en la tabla siguiente:

Tabla 1.6.3. Grupos asignados a los picos obtenidos mediante XPS (Terzyk, 2001)

Elemento	Pico (eV)	Grupo superficial	Asignación
C 1s	284,2-284,9	C	Carbono grafitico
	285,4-286,3	C-O	Fenol, alcohol, éter
	287,2-287,9	C=O	Carbonilo o quinona
	288,7-289,3	COO	Carboxilo o éster
	290,2-290,8	C=O/C=C	Carbonato, CO ocluido, electrones π en anillos aromáticos
	291,0-291,6	π - π transición	Transición debida a conjugación
O 1s	530,1-530,6	Oxígeno/OH-	Óxidos metálicos, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃
	531,7-532,4	C=O	Oxígeno enlazado doblemente a carbono
	533,2-533,8	C-O	Oxígeno enlazado con enlace simple a carbono en anillo aromático, en fenol o en éter
	536,2-536,8	C=O	CO ocluido o CO ₂
N 1s	399,6-400,4	C-N-C	Nitrógeno pirrólico, piridonas o una mezcla de ambos
	401,0-401,7	C-N ⁺ H-C	Formas de nitrógeno cuaternario, iones de amonio o piridinio protonados, átomos de nitrógeno reemplazando a carbono en grafeno
	402-405-406,1	C-N ⁺ O-C, o -NO ₂	Grupos funcionales de nitrógeno unido a oxígeno

1.6.5. Espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDX)

Como se ha citado anteriormente en el apartado de microscopía electrónica, una de las consecuencias de la irradiación de una muestra mediante electrones es la emisión de fotones de rayos X. Estos provienen de la transición de electrones desde un orbital de un átomo hacia orbitales más internos, transformándose la diferencia de energía entre ambos orbitales en el fotón emitido.

Debido a que la energía de los orbitales es característica para cada átomo, esta técnica puede emplearse para realizar un análisis elemental de la muestra, como sucede con otras técnicas espectroscópicas de rayos X. Al igual que éstas, no es apropiada para analizar hidrógeno o helio.

1.6.6. Punto de carga cero (pH_{PZC})

Se define el punto de carga cero (pH_{PZC}) como aquel pH donde la densidad de carga de la superficie del sólido es nula (IUPAC, 1997) cuando esta depende de la acidez o basicidad.

Lo que ocurre es que los grupos ácidos presentes en la superficie del sólido, en medio básico liberan protones, cargándose la superficie negativamente, mientras que los básicos los captan en medio ácido, cargándose positivamente. De forma que, si el pH del medio en el que se encuentra el sólido es mayor que el pH_{PZC} la superficie tendrá una carga predominantemente negativa, y de forma contraria, si es menor, la tendrá positiva. La carga superficial que presente el carbón puede ser determinante en el proceso de adsorción, de ahí la importancia del conocimiento del pH_{PZC} .

Se determina habitualmente mediante el método de valoración másica (Noh y Schwarz, 1989; Zalac y Kallay, 1992). Se basa en medir el pH de una disolución que se pone en contacto con distintas concentraciones del sólido una vez que se ha llegado al equilibrio. Se observa que si se representa el pH de la disolución final frente a la relación masa sólido/volumen, éste varía (aumentando o disminuyendo, según el caso), hasta llegar a un valor determinado de esa relación (5-10 %), a partir del cual el pH se mantiene en un valor constante e independiente del pH inicial. Este valor se corresponde con el pH_{PZC} (Valente-Nabais y Carrot, 2006).

1.6.7. Valoración de grupos ácidos y básicos

Es posible identificar los grupos ácidos y básicos presentes en la superficie de un carbón activado mediante neutralización y posterior valoración con ácidos o bases de distinta fortaleza.

El carácter ácido de un carbón se ha explicado por la existencia de grupos funcionales ácidos, principalmente ácidos carboxílicos y fenoles, que pueden ser valorados con un álcali.

Por otra parte, el comportamiento básico se ha relacionado con otros grupos oxigenados tales como estructuras tipo cromeno y pirona (Boehm, 2002) y con la presencia de electrones π deslocalizados sobre el plano basal de la superficie del carbón activado (León y León et al., 1992) y pueden determinarse mediante su neutralización con ácidos. Además, hay que tener en cuenta que la modificación química de un carbón puede crear nuevos grupos ácidos (como los ácidos sulfónicos) o básicos (como las aminas) o bien dar lugar a sustancias adsorbidas que tienen su propio carácter ácido/base.

2. Objetivos

2.1. OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis doctoral es optimizar la preparación de carbón activado a partir de la madera de kenaf, y estudiar su uso como adsorbentes en la depuración de aguas residuales relacionadas con la industria corchera.

Como objetivos específicos se pueden indicar los siguientes:

- Estudiar el efecto de dos agentes activantes, aire y CO₂.
- Estudiar el efecto de la modificación de la superficie del carbón activado con ácidos minerales empleando para ello distintos ácidos y condiciones.
- Realizar este estudio sobre un carbón microporoso comercial, con objeto de comparación.
- Investigar la capacidad de adsorción de dos compuestos aromáticos modelo, fenol y anisol, sobre los carbones activados preparados.
- Estudiar la cinética del proceso de adsorción citado.
- Investigar el comportamiento de estos adsorbentes al emplear disoluciones que simulan el agua de cocido del corcho y en condiciones similares a las reales.

Como objetivos complementarios, para mejorar la formación del doctorando, se han establecido los siguientes:

- Emplear carbones activados químicamente modificados en una reacción de obtención de productos de alto valor añadido.
- Utilizar los carbones activados preparados en la adsorción de un gas contaminante.
- Usar estos materiales adsorbentes en aplicaciones médicas del carbón activado.

3. Materiales y métodos

3.1. TRATAMIENTOS INICIALES DEL KENAF

Se ha utilizado kenaf (*Hibiscus cannabinus L.*) procedente de un cultivo experimental de del Instituto de Investigación Agraria Finca La Orden-Valdesequera, perteneciente al Centro de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de Extremadura (CICYTEX).

Su preparación ha consistido en tomar la parte de la fibra corta (médula) y triturarla, de forma que se obtienen varios tamaños entre los cuales se ha seleccionado la fracción cuyo tamaño está comprendido entre 1 y 3 mm.



Figura 3.1.1. Fibra corta de kenaf de tamaño 1-3 mm

Durante la realización de esta tesis doctoral, se han publicado trabajos en los que se obtenía carbón vegetal a partir de la fibra larga de la corteza (Cuerda-Correa et al., 2008) o bien de toda la planta de kenaf (Valente-Nabais et al., 2009). Dado que algunos de estos trabajos se han realizado en grupos de investigación cercanos al nuestro, se ha optado por seleccionar solamente la médula o fibra corta del kenaf como material de partida. Para diferenciarlo de la corteza, se le denominará “madera de kenaf” a lo largo de esta memoria.

3.2. CARBONIZACIÓN DEL KENAF

El proceso de carbonización se ha llevado a cabo en un horno cilíndrico vertical provisto de un reactor metálico en el que se introduce la muestra. Este horno está conectado a dos controladores, uno de caudal del gas de entrada al reactor y otro de temperatura del proceso, de forma que la programación se realiza a través de un ordenador y la carbonización se puede llevar a cabo bajo condiciones controladas.

La entrada del gas empleado en la carbonización se realiza por la parte superior del reactor y se dirige mediante un tubo de acero inoxidable al fondo del reactor. La salida de los gases generados se produce por la parte superior, y son enviados a una trampa de agua. Se emplean dos sondas de temperatura, una situada en el interior del reactor y otra situada entre el reactor y el horno y que sirve de control para regular el proceso.

Las muestras de kenaf previamente secadas en estufa, durante 24 horas a 105 °C, se introducen en el reactor el cuál se coloca a su vez en el interior del horno. El proceso de carbonización comienza con un calentamiento a una velocidad de 10 °C min⁻¹ hasta alcanzar una temperatura de 600 °C y después se mantiene dos horas a la temperatura de 600 °C. Por último se deja enfriar a temperatura ambiente. Durante todo el proceso se alimentó una corriente de nitrógeno con un caudal de 200 mL min⁻¹ para evitar la entrada de oxígeno que pudiera provocar la combustión del material, y para que además arrastrase los gases formados durante el proceso de carbonización.

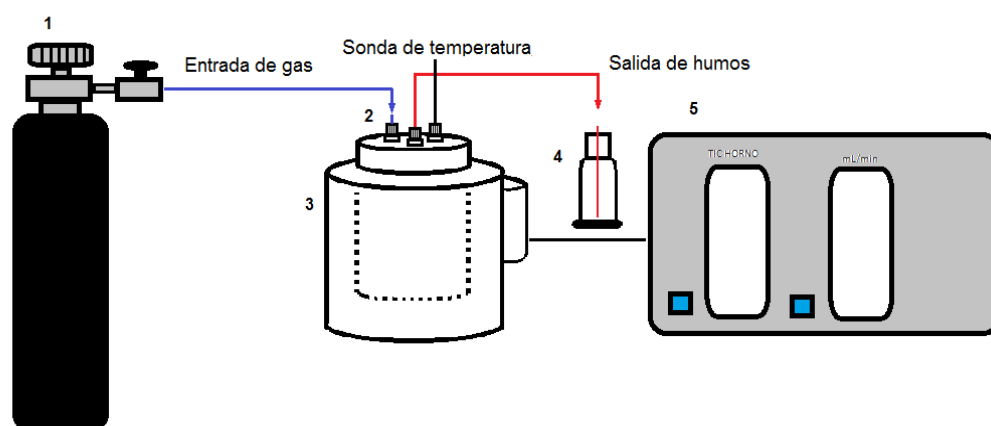


Figura 3.2.1. Esquema de la instalación experimental empleada para los procesos de carbonización y activación. 1-Botella de gas, 2- Reactor, 3- Horno, 4-Trampa de agua, 5- Controlador de caudal y temperatura

3.3. ACTIVACIÓN

Para la activación del carbón se ha utilizado el mismo equipamiento empleado para la carbonización.

Para ello se varía el gas de entrada realizando dos activaciones diferentes:

-Activación con CO₂:

En el caso de la activación utilizando CO₂, el carbón de kenaf introducido en el reactor es calentado hasta una temperatura de 750 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹. Una vez que se alcanzan los 750 °C se mantiene a esa misma temperatura durante 2 horas y luego se deja enfriar a temperatura ambiente.

Durante todo el proceso se mantiene un flujo de CO₂ con un caudal de 200 mL min⁻¹ para conseguir la activación del material.

-Activación con aire:

En el caso de la activación utilizando aire, el carbón de kenaf es calentado hasta 600 °C a una velocidad de 10 °C min⁻¹, manteniéndose después durante dos horas a esa temperatura.

Durante el proceso se introduce un caudal de aire de 200 mL min⁻¹ al reactor.

Se muestra a continuación un esquema (Figura 3.3.1) de los procesos de carbonización y activación realizados.

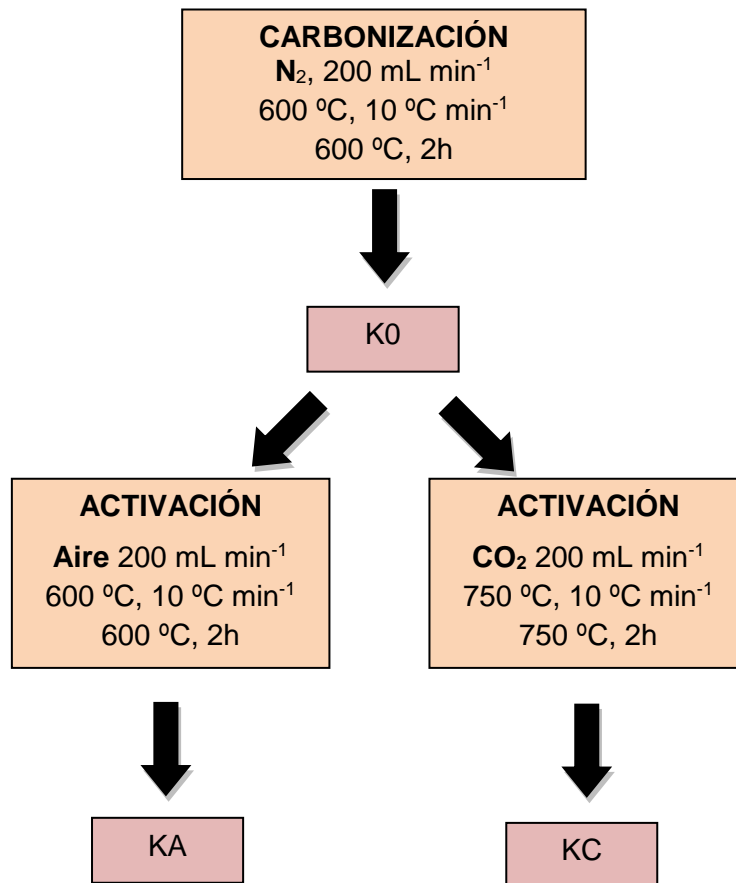


Figura 3.3.1. Esquema de los procesos de carbonización y activación de las muestras de kenaf

3.4. TRATAMIENTO QUÍMICO

Como materias primas para el tratamiento químico con ácidos se ha partido, por un lado, de un carbón activado comercial Merck (M0) y, por otro, de los carbones de kenaf activados mediante los procedimientos descritos anteriormente, KC y KA.

El carbón activado Merck es un carbón activado granular (aprox 1,5 mm) de calidad para alimentos comercializado por Merck.

El carbón de partida se pone en contacto con un ácido, en un agitador orbital durante 90 minutos, tras lo cuales, se filtra la mezcla. El carbón se lava en Soxhlet dentro de cartuchos de celulosa durante varios días, hasta que el pH del agua resultante queda comprendido entre 6-8. Por último se seca en estufa a 110°C durante al menos 12 horas.

Se han empleado distintas metodologías para este tratamiento, variando los siguientes parámetros: el ácido utilizado, la concentración de dicho ácido, la relación masa de carbón/volumen de ácido y la temperatura a la que se lleva a cabo el proceso.

En la siguiente tabla se muestran las distintas metodologías empleadas y la nomenclatura utilizada para las muestras.

Tabla 3.4.1. Tratamientos químicos ácidos empleados

Inicial	Nombre	Ácido	g mL⁻¹	Temperatura	Concentración
M0	MN1	Ác. Nítrico	0,05	Ambiente	Comercial, 65%
	MN2	Ác. Nítrico	0,25	Ambiente	Comercial, 65%
	MN3	Ác. Nítrico	0,05	Ambiente	5 M
	MS1	Ác. Sulfúrico	0,05	Ambiente	Comercial, 98%
	MS2	Ác. Sulfúrico	0,25	Ambiente	Comercial, 98%
	MS3	Ác. Sulfúrico	0,25	80°C	Comercial, 98%
KA	KAN3	Ác. Nítrico	0,05	Ambiente	5 M
	KAS1	Ác. Sulfúrico	0,05	Ambiente	Comercial, 98%
KC	KCN3	Ác. Nítrico	0,05	Ambiente	5 M
	KCS1	Ác. Sulfúrico	0,05	Ambiente	Comercial, 98%

3.5. CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS CARBONES ACTIVADOS

3.5.1. Adsorción física de gas

Se lleva a cabo la adsorción de N₂ a 77 K mediante un equipo Autosorb 1 de Quantachrome. La muestra se desgasifica previamente mediante aplicación de vacío durante 24 h a 110 °C, con el fin de eliminar contaminantes adsorbidos, principalmente humedad, que pudiera contener la muestra.

Mediante esta técnica se obtienen las curvas de adsorción y desorción, donde se representa el volumen de nitrógeno adsorbido frente a la presión relativa, **isoterma de adsorción**, en un intervalo de presiones relativas que van desde 10⁻⁷ hasta 0,99.

A partir de la isoterma de adsorción se ha calculado la superficie específica mediante la aplicación de la ecuación de BET, el volumen de microporos mediante aplicación de la ecuación de Dubinin-Radushkevich y Dubinin-Astakhov, así como la distribución de tamaño de poro mediante el método DFT.

3.5.2. Porosimetría de mercurio

La porosimetría de mercurio se ha llevado a cabo empleando un equipo Poremaster 60 de Quantachrome. Este equipo consta de dos estaciones, una de baja presión, para trabajar entre 0,1 y 50 psi (6,89·10² y 3,45·10⁵ Pa), y una de alta presión, para trabajar a presiones de hasta 60000 psi (4,14·10⁸ Pa) y permite analizar tamaños diámetro de poro que van desde los 950 μm hasta los 3,6 nm. La muestra se seca en estufa a 110-120 °C antes de llevarse a cabo el análisis con el fin de eliminar posibles contaminantes adsorbidos.

Se calcula el volumen de macroporos como el volumen de mercurio correspondiente a poros con un diámetro de 50 nm o superior y el volumen de mesoporos como la diferencia entre el volumen total medido por esta técnica (puede variar según la sensibilidad del equipo empleado) y el volumen de macroporos.

3.5.3. Microscopía electrónica de barrido

Para la observación de la morfología de la superficie de las muestras de carbón estudiadas se han realizado fotografías mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con detector de electrones secundarios, de forma que se obtienen imágenes de

alta resolución. Se ha empleado un equipo Hitachi S-4800 II, que trabaja en alto vacío y se ha empleado un voltaje de aceleración de 10 kv para las imágenes.

3.5.4. Picnometría de Helio

El equipo utilizado ha sido un estereopicnómetro modelo SPY-D160–E de Quantachrome. Previamente al análisis la muestra se seca en estufa a 80 °C durante 24h y además una vez pesada la muestra y colocada en la celda se pasa una corriente de He durante 20 minutos para eliminar impurezas que pudieran estar adsorbidas.

La determinación de la densidad mediante esta técnica se basa en el cálculo del volumen (V_m) de una cantidad conocida de muestra. Para ello se mide la caída de presión producida cuando al He sometido a una presión conocida (P_1) en el interior de una cámara de volumen conocido (V_c) junto con la muestra estudiada, se le permite acceder a otra cámara de expansión de volumen también conocido (V_a).

De tal forma que siendo P_2 la presión ejercida por el gas cuando ocupa también este volumen adicional, V_m se calcula según la siguiente ecuación:

$$V_m = V_C + \frac{V_a}{1 - \frac{P_2}{P_1}} \quad [3.5.1]$$

3.5.5. Índice de yodo

El índice de yodo (IE) se define como los miligramos de yodo adsorbidos por cada gramo de carbón cuando la concentración residual de yodo en una disolución acuosa es 0,01 M (0,02 N).

Para su determinación se preparan disoluciones de yodo (I_2) 0,05 M, tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) 0,1 M y ácido clorhídrico (HCl) al 5% en peso. Las muestras de carbón a analizar se trituran hasta alcanzar un tamaño de partícula menor a 1 mm y se secan en estufa hasta peso constante. Se pesan cuatro cantidades de carbón, de forma que estas cantidades se calculan para tener valores de concentración de yodo residual entre 0,005 y 0,0175 N, para un determinado valor de IE que se supone inicialmente. El cálculo de cada una de estas cantidades es el siguiente:

$$M_{0,005} = \frac{285}{IE} \quad [3.5.2]$$

$$M_{0,0075} = \frac{270}{IE} \quad [3.5.3]$$

$$M_{0,0125} = \frac{238}{IE} \quad [3.5.4]$$

$$M_{0,0175} = \frac{206}{IE} \quad [3.5.5]$$

A cada una de estas cantidades de carbón se le agregan 10 mL de la disolución de HCl y se agita, de forma que todo el carbón se humedezca. Posteriormente se ponen a hervir en placa calefactora durante 30 segundos, y una vez se hayan enfriado se añaden 25 mL de la disolución de yodo agitándose durante un minuto. Pasado este tiempo se filtra por gravedad y se transfieren 17,5 mL del filtrado a un matraz erlenmeyer, valorándose con la disolución de tiosulfato de sodio.

Así para cada uno de los cuatro casos se calculan los miligramos de yodo adsorbidos por gramo de carbón (X/M) y la concentración residual de yodo (Ci). Si el valor de Ci no está comprendido entre los valores de 0,004 y 0,02 M se repite el proceso empleando distintas cantidades de carbón.

El valor de IE se obtiene mediante la recta calculada para la representación del logaritmo de X/M frente al logaritmo de Ci, cuando Ci es igual a 0,01 M.

3.6. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS CARBONES ACTIVADOS

3.6.1. Análisis elemental

Esta técnica permite conocer el porcentaje de C, H, N y S presente en la muestra y se calcula el de O por diferencia, una vez excluidas la humedad y las cenizas.

La medida se ha realizado en un equipo LECO CHNS-932. En este caso los productos de la combustión son arrastrados hasta unos sensores individuales y selectivos para CO₂, H₂O y SO₂ por celdas de infrarrojos. Estos gases son eliminados posteriormente para medir el N₂ por termoconductividad diferencial.

3.6.2. Análisis inmediato

La determinación del análisis inmediato de la muestras (% de humedad, sustancias volátiles, cenizas y carbono fijo) se ha realizado mediante termogravimetría.

Se ha utilizado una termobalanza Mettler Toledo TGA/SDTA 851e y se emplean unos 20 mg de muestra que se someten a un proceso de calentamiento progresivo hasta llegar a su incineración.

En la tabla siguiente (Tabla 3.6.1) se describe el programa utilizado en la termobalanza.

Tabla 3.6.1. Programa de termogravimetría empleado

T_{inicial}, °C	T_{final}, °C	Velocidad, °C min⁻¹	Tiempo, min	Gas
45	105	10	6	N ₂
105	105	-	10	N ₂
105	600	25	19,8	N ₂
600	900	35	8,6	N ₂
900	900	-	7	N ₂
900	900	-	27	Aire

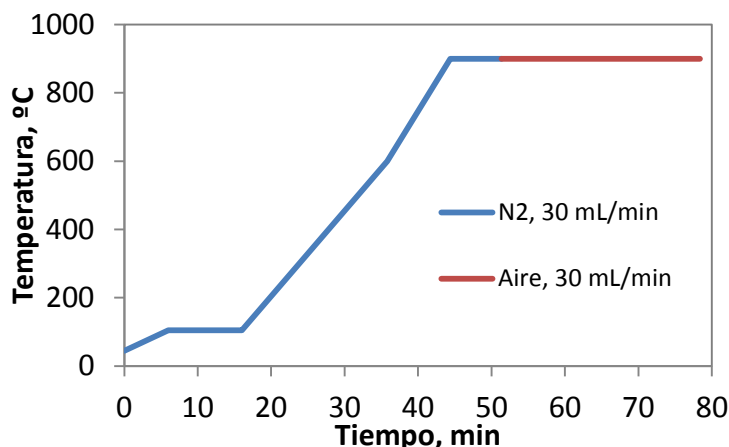


Figura 3.6.1. Representación del calentamiento progresivo al que se somete a la muestra

La muestra se calienta inicialmente hasta los 105 °C y se mantiene a esa temperatura durante algunos minutos, por lo que el peso perdido en esta etapa corresponde a la humedad inicial del carbón. Después se aumenta la temperatura hasta llegar a los 900 °C donde el peso perdido corresponde al contenido en volátiles de la muestra. Y por último, se mantiene la muestra a 900 °C hasta que la masa se mantiene constante, de forma que, la masa que queda al final se corresponde con el contenido en cenizas que contiene la muestra.

Durante las dos primeras etapas se hace pasar una corriente de nitrógeno para arrastrar los gases que se desprenden y en la etapa de calcinación se sustituye el nitrógeno por aire para quemar la muestra. En ambos casos el caudal de gas empleado es de 30 mL min⁻¹.

Al final de todo el proceso se obtiene un termograma donde se representa la pérdida de peso que sufre la muestra durante el proceso (Figura 3.6.2).

Los resultados que se obtienen a partir del termograma están expresados en base húmeda. Para el cambio a base seca se emplea el valor de humedad que se obtiene en la determinación termogravimétrica.

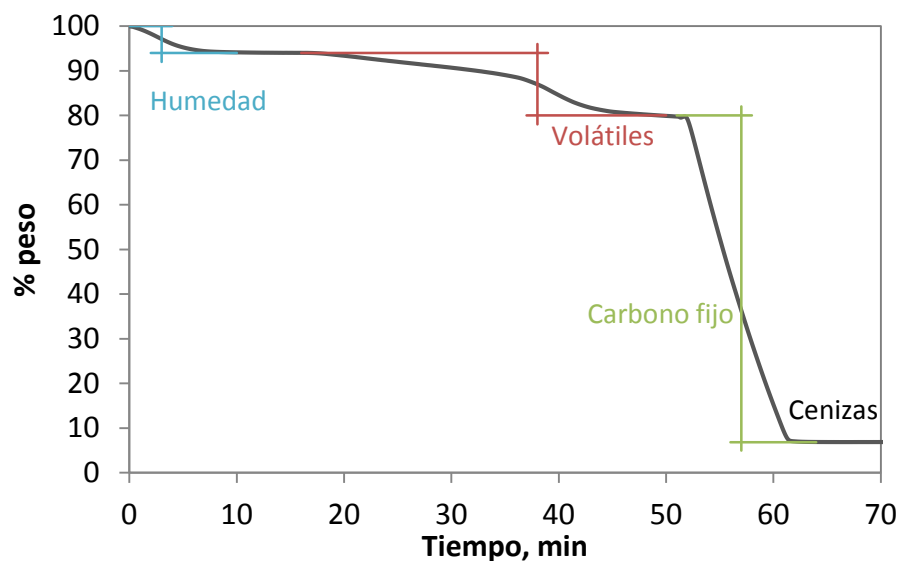


Figura 3.6.2. Modelo termograma obtenido en muestras de carbón

3.6.3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Para conocer los grupos funcionales presentes en la superficie de las distintas muestras de carbón activado se ha realizado un análisis de espectroscopia infrarroja. Para ello se hace uso de un espectrómetro FT-IR modelo Nicolet de Thermo Scientific con detector DTGS/KBr que permite medir en el rango que va desde 4000 a 400 cm^{-1} .

La preparación de la muestra sólida para su análisis consiste en mezclar 10 mg de la muestra con 400 mg de KBr, se mezcla y tritura en mortero y se lleva a un molde que se somete a presión hasta conseguir una pastilla que es la que se analiza en el espectrómetro.

3.6.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Se ha determinado mediante equipo K-Alpha de Thermo Scientific, empleando radiación monocromática $K\alpha$ del Al a 1486.68 eV con voltaje de 12 kV y la fuente situada con una inclinación de 30 ° respecto a la horizontal de la muestra.

Se ha utilizado un dispositivo de compensación de carga mediante Flood Gun de ultra baja energía y el análisis realizado ha sido de polvo por punto.

3.6.5. Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX)

Se ha empleado un equipo Hitachi S-4800 II, que trabaja en alto vacío empleando detector por deriva de silicio (SDD) XFlash 5010 de Bruker para EDX y un voltaje de aceleración de 20 kv. Con esta técnica se ha realizado un análisis elemental de la muestra como método alternativo y complementario a XPS y análisis elemental.

3.6.6. Punto de carga cero

Siguiendo el método propuesto por Valente Nabais y Carrot (Valente-Nabais y Carrot, 2006), se prepara una disolución 0,1 M de nitrato de sodio (NaNO_3) y se le añade un 7% de su peso en carbón, manteniéndolo en agitación durante 48 horas a 25 °C en baño termostático con agitación. Posteriormente se filtra y se mide el pH de la disolución filtrada con pHmetro, siendo este valor de pH el punto de carga cero.

3.6.7. Valoración de grupos ácidos y básicos

La determinación de la cantidad de grupos ácidos y básicos presentes en las distintas muestras se lleva a cabo mediante valoración ácido-base. De tal forma que para la determinación de los grupos ácidos, se ponen en contacto 0,15 g de la muestra con 30 mL de NaOH 0,01 M, durante 24 h a 25 °C en baño termostático con agitación, y se valoran 20 mL del filtrado con HNO_3 0,01 M. Por otro lado, para la determinación de los grupos básicos, se ponen en contacto también 0,15 g de la muestra con 30 mL de HNO_3 0,01 M durante 24 h a 25 °C y se valoran 20 mL del filtrado con NaOH 0,01 M. En la valoración ácido-base se emplea fenolftaleína como indicador.

A partir de los volúmenes obtenidos en las valoraciones se calculan los meq g^{-1} de sitios ácidos y básicos.

3.7. SÍNTESIS DE ACETALES

3.7.1. Sistema experimental

Las reacciones se llevaron a cabo de forma discontinua en un reactor de vidrio, provisto de un sistema de reflujo. Este se sumerge en un baño de silicona y la agitación y el control de temperatura se realiza mediante agitador magnético con calefacción.

El matraz tiene dos bocas, una conectada al refrigerante y otra que queda libre para la toma de muestras. Se introduce la mezcla de cetona, alcohol y catalizador y se agita a 700 r.p.m., dándose por comenzada la reacción a partir de ese momento. Las muestras se toman periódicamente, a tiempos predeterminados. Al principio cada 30 minutos y después se va alargando el tiempo de toma de muestra, hasta llegar a transcurrir en algunos casos hasta ocho horas desde el comienzo de la reacción. Las muestras tomadas se filtran mediante una jeringa provista de filtro de tamaño de poro de 0,45 μm , y se diluyen con acetato de etilo para su posterior análisis.

Las cetonas que se han utilizado en las reacciones han sido 2-pentanona, benzofenona y ciclohexanona, mientras que los alcoholes utilizados han sido metanol, etanol y butanol.

La relación molar cetona/alcohol ha sido para la mayoría de los casos 1/2, aunque en algunos casos se ha empleado 1/4 y 1/6.

Respecto a la proporción de carbón empleado, como condición estándar se tomó un valor del 2 % pero también se utilizaron otros valores: 0,5, 1, y 5 %. Se ha tomado la opción de mantener la relación g carbón/moles cetona constante para todas las reacciones aunque los reactivos empleados fueran distintos. De tal forma que en todas las reacciones en que se quería mantener la proporción del 2% se han puesto 3,80 g de carbón por mol de cetona. En el caso de emplear un 5% la cantidad de carbón añadida ha sido 9,52 g de carbón por mol de cetona, en el de un 1%, 1,90 g de carbón por mol de cetona y en el caso de 0,5%, 0,95 g de carbón por mol de cetona. Estas relaciones gramos de carbón-mol de cetona resultan del cálculo del porcentaje real en peso de la reacción estándar ciclohexanona-etanol.

Por último en cuanto a las condiciones de temperatura empleadas en las reacciones, la temperatura para la mayoría de los experimentos ha sido de 60 °C, aunque también se han estudiado algunas reacciones a 100 °C. Adicionalmente se han realizado reacciones

con destilación del agua generada en la reacción. Otra variación probada ha sido emplear ortoformiato de trietilo (TEOF, por su nombre en inglés triethyl orthoformate) para mejorar el rendimiento de la reacción

La instalación experimental es la que se muestra en la siguiente figura (Figura 3.7.1):

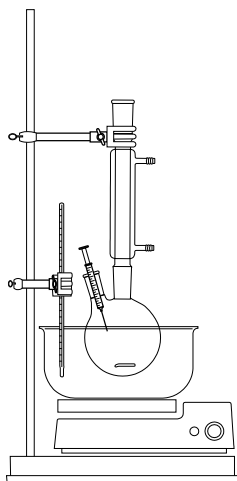


Figura 3.7.1. Representación de la instalación experimental del proceso.

En los casos en los que se emplea destilación de agua, el matraz se encuentra conectado a un refrigerante y este a un matraz colector. En la siguiente figura (Figura 3.7.2) se muestra la instalación experimental para este caso:

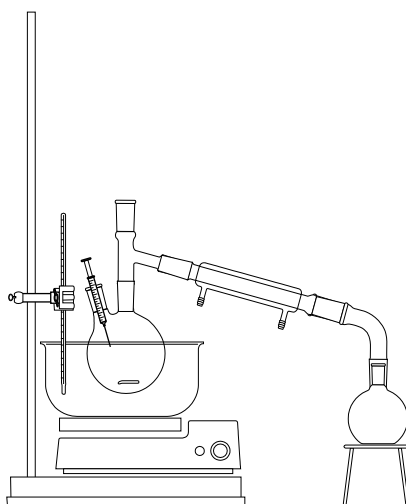


Figura 3.7.2. Representación de la instalación experimental del proceso con destilación.

Los rendimientos expresados en estas reacciones lo son respecto a la cantidad (en moles) de cetona empleada.

3.7.2. Análisis mediante cromatografía de gases

La identificación de los productos se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Agilent 6890N, provisto de detector de masas 5973 simple cuadrupolo Agilent y con columna HP-5 (5% fenil 95% dimetilpolixilosano; longitud 30 m; diámetro interno 0,32 mm; película 0,25 μm). El gas portador fue helio. El programa de temperatura del horno se iniciaba con un periodo isoterma de 5 minutos a 50 $^{\circ}\text{C}$ seguido de una rampa de temperatura de 15 $^{\circ}\text{C}$ min^{-1} hasta alcanzar 150 $^{\circ}\text{C}$, y otro periodo isoterma a esta temperatura de 15 min. En cada ensayo se inyectó de forma automática 1 μL . Se determinaron las áreas de los productos presentes en las muestras tomadas, sin tener en cuenta el acetato de etilo usado como disolvente, ni el alcohol usado en la reacción y se tomaron los datos del porcentaje respecto del total que correspondía a cada compuesto. En muchos casos los únicos productos detectados, aparte de los alcoholes, eran la cetona y el acetal formado. En otros casos aparecen los compuestos de adición de las cetonas.

Las áreas de las señales obtenidas se corrigieron con el factor de respuesta correspondiente.

3.8. ESTUDIOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN EN FASE LÍQUIDA

3.8.1. Adsorción de fenol y anisol en discontinuo

Se ha estudiado la cinética e isotermas de adsorción de fenol y anisol en modo discontinuo para el caso de las muestras de carbón M0, MS1, MN3, KA, KAN3, KAS1; KC, KCN3 y KCS1.

A continuación se describe la metodología seguida en cada uno de los casos.

-Cinética de adsorción

Para el estudio de la cinética de adsorción de ambos adsorbatos se ha partido en todos los casos de una disolución de 100 mg L⁻¹ del adsorbato y un pH de 7 con fuerza iónica de 0,01 M, que se pone en contacto con los distintos adsorbentes.

El estudio cinético se ha llevado a cabo en tubos de vidrio a los que se añaden 25 mL de la disolución de partida y la cantidad de carbón correspondiente en cada caso. Para cada pareja de adsorbato/adsorbente se han estudiado distintas concentraciones de carbón por volumen de adsorbato y el tiempo que transcurre hasta su medida se mantienen a 25 °C en baño termostático con una agitación de 45 U/min. Las concentraciones estudiadas son 0,1, 0,25, 0,5, 1 y 2 g L⁻¹ y el pH se consigue añadiendo sales de fosfato (Na₂HPO₄/NaH₂PO₄).

La concentración de adsorbato se determina una vez filtrada la muestra con filtro de 0,45 µm mediante espectrofotómetro UV-Visible Varian Cary 50 Probe a una longitud de onda de 269 nm (longitud de onda de máxima absorción de fenol y anisol), y mediante aplicación de su correspondiente recta de calibrado.

Se toman medidas a distintos tiempos hasta llegar al equilibrio, tiempo a partir del cual la concentración de adsorbato se mantiene constante. Este tiempo sirve de base para el posterior estudio de las isotermas de adsorción.

-Isotermas de adsorción

Para el estudio de las isotermas de adsorción de ambos adsorbatos se ha partido de una disolución de 100 mg L⁻¹ y se ha estudiado el equilibrio de adsorción de cada pareja de adsorbato/adsorbente a distintos valores de pH (5, 7 y 9) con una fuerza iónica de 0,01 M

y pH 7 con una fuerza iónica de 0,05 M. Los valores de pH y de fuerza iónica se han ajustado añadiendo sales de fosfato ($\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$).

Se lleva a cabo en recipientes cerrados en los que se pone en contacto la disolución de partida del adsorbato con el carbón, y el tiempo que transcurre hasta su medida, se mantienen a 25 °C en baño termostático con una agitación de 45 U/min.

Los distintos puntos de la isoterma se corresponden con cantidades crecientes de carbón y la concentración del adsorbato correspondiente a cada uno de estos puntos se mide una vez ha transcurrido el tiempo de equilibrio. Este tiempo de equilibrio se ha determinado anteriormente con el estudio cinético de adsorción.

La concentración de adsorbato se ha determinado del mismo modo que se ha descrito en el estudio cinético.

3.8.2. Adsorción en discontinuo de ibuprofeno en condiciones fisiológicas (proceso de intoxicación oral)

Se han realizado ensayos de adsorción de ibuprofeno en modo discontinuo en condiciones fisiológicas. Para ello se ha puesto en contacto una disolución de ibuprofeno con una concentración de 1 g L⁻¹ y un pH de 7,4 con distintas muestras de carbón activado en una concentración de 5 g L⁻¹ a una temperatura de 37 °C. El tiempo de contacto ha sido de hasta 72 h, tiempo durante el cual se han tomado muestras en las que se ha determinado la concentración de ibuprofeno mediante espectrofotometría UV-Vis a 226 nm (longitud de onda de máxima absorbancia) en espectrofotómetro Jenway 7315. El pH de 7,4 se consigue añadiendo un tampón de $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{NaH}_2\text{PO}_4$.

Las muestras estudiadas han sido: M0, MN3, MS1, KC, KCN3 y KCS1.

3.8.3. Adsorción en continuo de ibuprofeno en condiciones fisiológicas (simulación del proceso de perfusión sanguínea)

Se han realizado experimentos de adsorción de ibuprofeno en continuo y con recirculación empleando los carbones M0, MS1 y MN3, ya que fueron los que mejor rindieron en el apartado anterior. Para ello se ha hecho pasar un volumen de 100 mL de una disolución con una concentración de ibuprofeno de 100 mg L⁻¹ y pH 7,4, de forma continua con un caudal de 1,5 mL min⁻¹ a través de una columna rellena con 100 mg de

carbón. El proceso se ha realizado a 37 °C. La columna empleada tiene un diámetro interno de 1 cm y el lecho una altura aproximada de 1,25 cm. La disolución de ibuprofeno se pasa a través de ella con ayuda de una bomba peristáltica. Una vez que ha pasado por el filtro de carbón activado vuelve al depósito inicial, al igual que sucedería con el plasma sanguíneo de un enfermo que se volvería a mezclar con la sangre.

Se toman muestras a distintos tiempos y se mide la concentración de ibuprofeno mediante medida de absorbancia a 226 nm e interpolación en la correspondiente recta de calibrado

3.8.4. Desorción de ibuprofeno en modo discontinuo y en condiciones fisiológicas

Se ha estudiado el proceso de desorción de ibuprofeno adsorbido previamente en las distintas muestras de carbón. Para ello se han cargado previamente los carbones con una disolución de 50 g L⁻¹ de ibuprofeno poniendo en contacto 100 mg de carbón por cada mL de esta disolución y dejándolos durante 24 h con agitación. Para estudiar la desorción se han empleado 150 mg de la muestra de carbón con 100 mL de agua (pH 7,4) a una temperatura de 37 °C y con agitación. Se han mantenido en contacto 72 h, tiempo durante el cual se han tomado muestras periódicamente, y se ha evaluado la concentración de ibuprofeno mediante absorbancia a 226 nm e interpolación en la correspondiente recta de calibrado.

Los carbones estudiados han sido: M0, MN3, MS1 y KC. Los tres primeros se han seleccionado por ser los de mayor capacidad de adsorción y KC como representante de los carbones de kenaf.

Los equipos utilizados en este caso han sido los mismos que los empleados para el estudio de adsorción de ibuprofeno en discontinuo en condiciones fisiológicas.

3.8.5. Desorción de ibuprofeno en modo continuo y en condiciones fisiológicas

Se han realizado experimentos de desorción de ibuprofeno adsorbido previamente en las distintas muestras de carbón. Con este experimento se pretende simular las condiciones de liberación de este fármaco, ya que una vez en disolución, es adsorbido por la mucosa intestinal con lo cual su concentración en el sistema digestivo disminuye. Se utilizan para ello carbones que se han cargado previamente con ibuprofeno por el método indicado en el apartado anterior. Para estudiar el proceso de desorción se ha empleado una corriente

de agua destilada con pH 7,4 y un caudal de 1 mL min⁻¹ que pasa a través de una columna rellena con 100 mg del carbón cargado. Con el fin de evaluar la eficacia del empleo de estos carbones en la liberación de ibuprofeno se han realizado ensayos de liberación de ibuprofeno comercial en similares condiciones, utilizando tanto un trozo de pastilla como el producto comercial pulverizado. En estos dos experimentos, la cantidad del producto empleado es la que contienen 50 mg de ibuprofeno, además del excipiente.

Los equipos utilizados en este caso han sido los mismos que los empleados para el estudio de adsorción de ibuprofeno en condiciones fisiológicas.

3.8.6. Depuración de las aguas residuales de la industria corchera

Para llevar a cabo estos ensayos se ha partido de un agua inicial que pretende simular las características de un agua residual de la industria corchera, preparada por disolución de los compuestos químicos adecuados en agua destilada.

Las características químicas del agua simulada se recogen a continuación:

Tabla 3.8.1. Caracterización del agua inicial simulada

Valores teóricos iniciales	
pH	5
NH₃, mg L⁻¹	36
PO₄⁻³, mg L⁻¹	97,3
NO₃⁻, mg L⁻¹	132
DQO, mg L⁻¹	1000

Las determinaciones de DQO, NH₃, PO₄⁻³ para el seguimiento del proceso de adsorción con los carbones activados se han llevado a cabo con un fotómetro multiparamétrico Hanna HI83099. La concentración de fenol se determina mediante espectrofotómetro UV-Visible Varian Cary 50 Probe a una longitud de onda de 269 nm.

La parte de los ensayos realizados con agitación externa se ha llevado a cabo a 25 °C en baño termostático de vaivén con una agitación de 45 U/min y con una concentración de 1 g L⁻¹ de carbón.

Mientras que de los ensayos realizados con agitación interna, una parte de los ensayos mostrados en esta tesis se ha realizado en un sistema multireacción con agitación magnética, y en el resto se ha empleado motor con agitador de varilla (150 r.p.m). En

ambos casos se ha controlado la temperatura. La concentración de carbón empleada ha sido también de 1 g L^{-1} .

3.9. CAPTURA DE DIÓXIDO DE CARBONO

El estudio de la captura de CO_2 por parte de las distintas muestras de carbón estudiadas se ha realizado mediante análisis térmico TGA/DTA en una termobalanza Setaram modelo Setsys Evolution 16. Inicialmente se seca la muestra en estufa a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ para después proceder a su análisis.

En un primer experimento, con el objetivo de medir la capacidad de adsorción, se ha sometido a la muestra a una primera etapa isotérmica a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos donde se hace pasar He con un flujo de 15 mL min^{-1} . Posteriormente se sustituye la corriente de helio por CO_2 , que se hace pasar también a 15 mL min^{-1} y a la misma temperatura durante 120 minutos, y se finaliza con un último proceso isotérmico en el que de nuevo se hace pasar una corriente de He durante 15 minutos en las mismas condiciones de flujo y temperatura. La duración de la etapa con corriente de CO_2 permite asegurar que se ha llegado a la saturación del adsorbente.

En un segundo experimento se ha estudiado el posible deterioro que pueden sufrir los adsorbentes en cada ciclo de adsorción/desorción. Para ello se han elegido ciclos más cortos de adsorción y desorción. Así, el proceso ha constado de un periodo de 15 minutos en atmósfera de He seguido de otro periodo de 15 minutos en flujo de CO_2 . Este proceso se ha repetido cinco veces consecutivas, de tal forma que en atmósfera de He se produce desorción del CO_2 y en atmósfera de CO_2 , adsorción. La última etapa del experimento, como en el caso anterior, ha sido de 15 minutos en flujo de He.

4. Resultados y discusión

4.1. PREPARACIÓN DE ADSORBENTES/CATALIZADORES

Partiendo de madera de kenaf, y como se ha expuesto anteriormente, se procedió a someter a este material a carbonización y activación por diferentes métodos. A continuación se muestran los valores medios de los rendimientos que se obtienen en los procesos de carbonización y activación realizados.

Tabla 4.1.1. Rendimientos de los procesos de carbonización y activación

Proceso	Rendimiento, %
Carbonización	29,2
Activación aire	56,1
Activación CO₂	78,4

El rendimiento de la carbonización es típico entre los materiales lignocelulósicos. El rendimiento de los procesos de activación está calculado sobre el material ya carbonizado, y también es típico de este tipo de procesos. Es preferible la activación con dióxido de carbono, ya que, además de un mejor rendimiento, produce mejores adsorbentes, como se verá en los próximos apartados.

El rendimiento en el caso del tratamiento con ácidos es cercano al 100 %. Esto implica que no es un tratamiento agresivo que destruya una fracción importante del material. Además, la creación de grupos funcionales puede aumentar la masa total, lo cual compensa la destrucción leve de la estructura existente.

4.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS CARBONES ACTIVADOS

4.2.1. Adsorción física de gas

Como se ha comentado anteriormente la técnica de adsorción de N_2 proporciona información acerca de la estructura porosa, aspecto de vital importancia en la adsorción.

Por ello, se ha aplicado esta técnica de caracterización sobre los carbones empleados en este trabajo.

En la siguiente figura (Figura 4.2.1.) se muestran las isothermas obtenidas para los distintos carbones de kenaf, tanto los activados con aire (serie KA), como los activados con CO_2 (serie KC) y se comparan con el carbón de kenaf sin activar (K0).

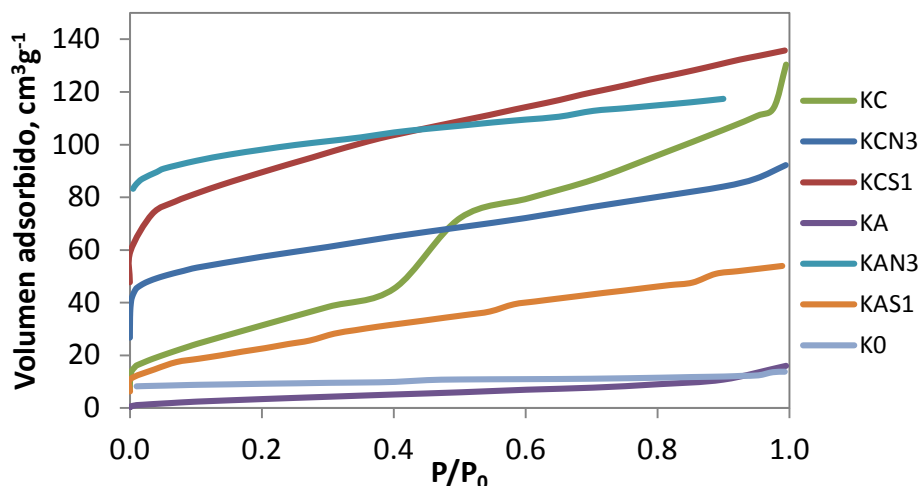


Figura 4.2.1. Isotherma de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de los carbones de kenaf

Las isothermas obtenidas en los carbones activados preparados a partir de kenaf están comprendidas entre las de tipo I y II de la clasificación BDDT (Brunauer et al., 1940). La mayor parte de la adsorción ocurre a presiones relativas bajas debido a la existencia de microporos, pero además la adsorción sigue aumentando al aumentar la presión relativa, lo que indicaría la presencia de mesoporos, aumento que es más significativo en los carbones que se han obtenido mediante la activación con CO_2 . Se observa el aumento del volumen de adsorción al comparar los carbones activados frente al carbón de kenaf sin activar (K0), a excepción del carbón de kenaf activado con aire (KA), que presenta unos valores similares a este. El tratamiento con ácidos minerales produce un efecto diferente en los dos carbones activados. Mientras que el tratamiento con ácido sulfúrico

es el que produce mejor resultado sobre el carbón activado con CO_2 (KCS1), el tratamiento con ácido nítrico es el más adecuado para el activado con aire (KAN3). Hay que señalar también el escalón producido en la isoterma de KC, probablemente es debido a una rotura en la estructura del material que deja una mayor porosidad accesible al nitrógeno gaseoso.

En las siguientes figuras (Figuras 4.2.2 y 4.2.3) se muestran las isotermas de adsorción correspondientes al carbón Merck comercial, así como las de los distintos carbones obtenidos a partir de éste mediante su tratamiento con ácido. En la figura 4.2.2 se muestran las isotermas correspondientes a los carbones Merck tratados con ácido nítrico (serie MN) y en la figura 4.2.3 se muestran las de los carbones Merck, en este caso, tratados con ácido sulfúrico (serie MS). En ambos casos se comparan con el carbón comercial Merck sin tratar (M0).

Las condiciones de los tratamientos químicos empleados en cada uno de los distintos carbones así como la nomenclatura utilizada se recogen en la tabla 3.4.1.

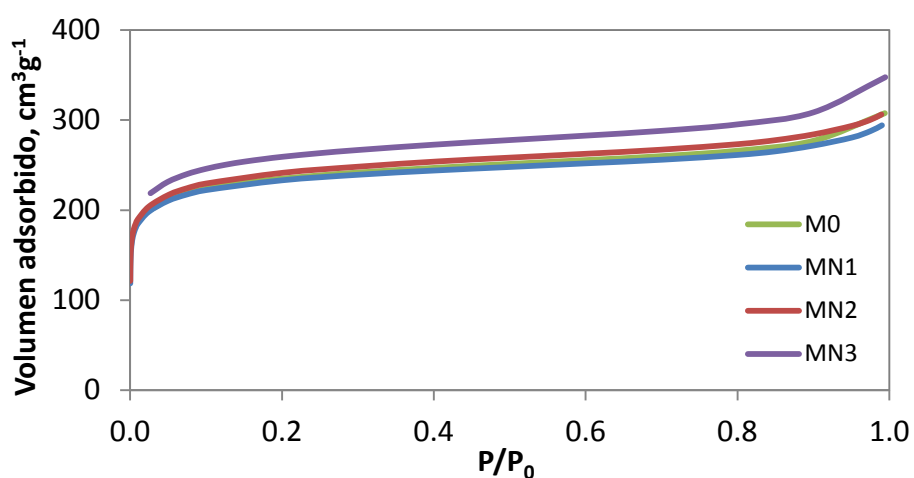


Figura 4.2.2. Isoterma de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ de los carbones M0, MN1 y MN2 y MN3

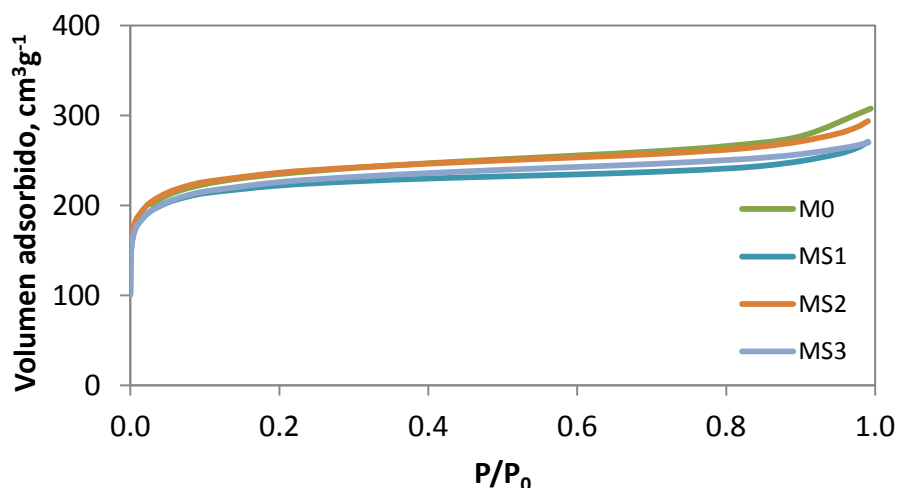


Figura 4.2.3. Isoterma de adsorción de N₂ a -196 °C de los carbones M0, MS1 y MS2 y MS3

Las isothermas correspondientes al carbón comercial Merck y a los carbones MN1, MN2, MN3, MS1, MS2 y MS3, son isothermas de tipo I según la clasificación BDDT. Este tipo de isothermas se asocia a carbones microporosos de tal forma que a bajas presiones, que es donde se produce el llenado de microporos, se produce gran parte de la adsorción de nitrógeno.

Comparando los carbones tratados con ácido nítrico con el original se observa que en los tratados según los métodos uno y dos (MN1 y MN2), el volumen adsorbido no difiere en mucho respecto del carbón comercial original. Sin embargo se puede observar que el tratado con el método 3 (MN3) presenta un volumen de adsorción algo mayor.

Respecto a los tratados con ácido sulfúrico se observa que en éstos el volumen adsorbido es ligeramente menor que en el carbón sin tratar.

Dado que el carbón Merck presenta de origen más superficie que los de kenaf, y las modificaciones químicas apenas afectan a la adsorción de N₂, todos los carbones Merck utilizados en este trabajo tienen una mayor capacidad de adsorción que los obtenidos a partir de kenaf.

A partir de los datos de las isothermas se han determinado los valores de la superficie específica, aplicando el método BET, así como los valores de volumen de microporos (W_0), energía característica de adsorción (E_0) y tamaño medio de poro (L_0), aplicando la ecuación de Dubinin-Radushkevich (D-R) y de Dubinin-Astakhov (D-A).

Tabla 4.2.1. Parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno de los carbones de kenaf

	BET		D-R		D-A	
	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$W_0, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$E_0, \text{KJ mol}^{-1}$	L, nm	$W_0, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$E_0, \text{KJ mol}^{-1}$
K0	29	0,017	13,7	0,95	0,016	9,8
KA	15	0,004	10,3	1,26	0,003	4,1
KAN3	315	0,153	19,7	1,32	0,157	17,3
KAS1	106	0,036	13,4	0,97	0,030	5,7
KC	124	0,035	14,7	0,89	0,026	6,6
KCN3	185	0,084	19,4	0,67	0,081	8,0
KCS1	316	0,137	19,0	0,68	0,123	8,3

A la vista de los resultados mostrados en la tabla 4.2.1 se observa que los procesos de activación y de modificación química de la superficie aumentan notablemente la superficie específica de los carbones tratados. El dato de S_{BET} tan pequeño y similar al del carbonizado de partida de la muestra KA, puede deberse a un taponamiento de la porosidad en la muestra por parte de los subproductos generados durante el proceso de carbonización y que no se habría eliminado mediante la activación con aire. Después de los tratamientos de oxidación con ácidos la superficie aumenta notablemente tanto para los carbones activados con aire como para los activados con CO_2 .

Los volúmenes de microporos obtenidos mediante D-R y D-A no difieren de forma significativa. Como ya han apuntado otros autores parece que el tratamiento con un ácido oxidante destruye parte de la microporosidad más ancha del material, debido a la creación de grupos funcionales en la superficie o a la abrasión por parte de éste (Moreno-Castilla et al., 1998). Sin embargo el volumen de microporos es mayor en estos carbones, lo que puede atribuirse a que el ácido deja al descubierto cierta microporosidad estrecha que estaría ocluida y a la que por otra parte, le sería más difícil de acceder.

En cuanto a la energía característica de adsorción, varía de forma similar tanto con el modelo D-R como con el modelo D-A. Los valores más elevados de esta energía se obtienen, en general, en los casos en que hay mayor volumen de microporos. En estos, la fuerza de adsorción suele ser más intensa que en poros anchos o en superficies abiertas, sobre todo si son microporos estrechos ya que las moléculas de N_2 pueden interaccionar con ambas superficies del poro.

El tamaño medio de poro es mayor en los carbones activados con aire. Con la excepción de KAN3, existe una relación inversa entre el tamaño medio de poro y la superficie

específica. Es decir, que la existencia de poros más estrechos da lugar a una mayor superficie específica. Dado que L es un valor medio, sería más correcto llegar a conclusiones con datos de distribución de poros que con este valor, que es una estimación general de la anchura de poro.

Se ha descrito la preparación de carbón de kenaf, su activación con CO_2 y su tratamiento con ácido nítrico aunque en condiciones diferentes (Valente Nabais et al., 2009) al realizado en este trabajo. A diferencia de esta tesis doctoral, aparentemente se ha empleado toda la planta de kenaf (es decir, fibra y madera), en lugar de solamente la madera, o solamente la fibra (Cuerda-Correa et al., 2008), por lo que los resultados no deben ser totalmente comparables. En el trabajo citado, la superficie BET y el volumen de microporos (método D-R) es significativamente mayor. Esto puede ser debido en parte al método de preparación, pero es más probable que la fracción de fibra carbonizada y activada sea la mayor responsable de este cambio de propiedades, ya que las fibras de carbono suelen ser marcadamente microporosas y con gran superficie específica. Y más específicamente la de kenaf (Cuerda-Correa et al., 2008) puede alcanzar valores elevados de superficie específica y volumen de microporos. Otra diferencia es que en nuestras muestras el tratamiento con ácido nítrico favorece el desarrollo poroso mientras que en el trabajo de Valente-Nabais (Valente-Nabais et al., 2009) esto no sucede.

Tabla 4.2.2. Parámetros texturales obtenidos a partir de las isotermas de adsorción de nitrógeno de la serie de carbones Merck

	BET		D-R		D-A	
	$S_{\text{BET}}, \text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$W_0, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$E_0, \text{KJ mol}^{-1}$	L, nm	$W_0, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$E_0, \text{KJ mol}^{-1}$
M0	731	0,381	12,7	1,02	0,392	6,5
MN1	718	0,352	18,5	0,70	0,336	7,8
MN2	750	0,360	18,5	0,70	0,333	7,8
MN3	810	0,421	12,3	1,05	0,448	6,7
MS1	684	0,341	18,6	0,70	0,307	7,7
MS2	731	0,362	18,2	0,71	0,323	7,6
MS3	730	0,345	18,2	0,71	0,308	7,6

En el caso de los carbones activados obtenidos a partir del carbón comercial Merck no hay unas diferencias significativas entre ellos respecto a sus valores de superficie, salvo en el caso de los carbones MN3 y MS1. El volumen de microporos, disminuye en todas las muestras respecto del carbón comercial, a excepción del MN3, que es aquel en el que se emplea un tratamiento ácido menos agresivo ya que se utiliza ácido nítrico diluido.

Esta disminución del volumen de microporos se atribuye a la destrucción de la porosidad con el tratamiento de oxidación (Moreno-Castilla et al., 1998; Moreno-Castilla, 1995). Este efecto puede explicar también que en la mayoría de las muestras el tamaño medio de poro haya disminuido ya que se elimina la microporosidad ancha y queda la estrecha. Y por la misma razón (aumento relativo de la microporosidad estrecha), el valor de energía característica (que es un valor medio) también aumenta.

En las figuras siguientes se muestra la distribución de volumen de poro al aplicar el método DFT a los datos de la isoterma de adsorción de nitrógeno.

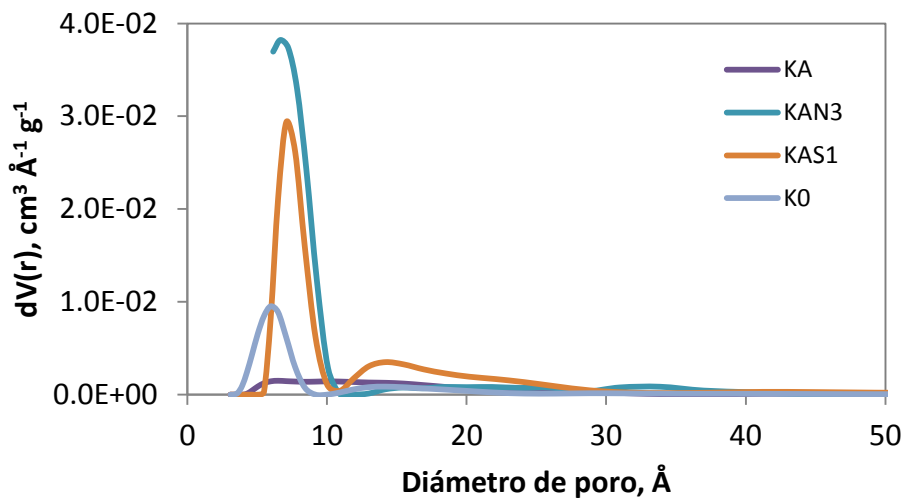


Figura 4.2.4. Curva de distribución de volumen de poro, aplicación del método DFT

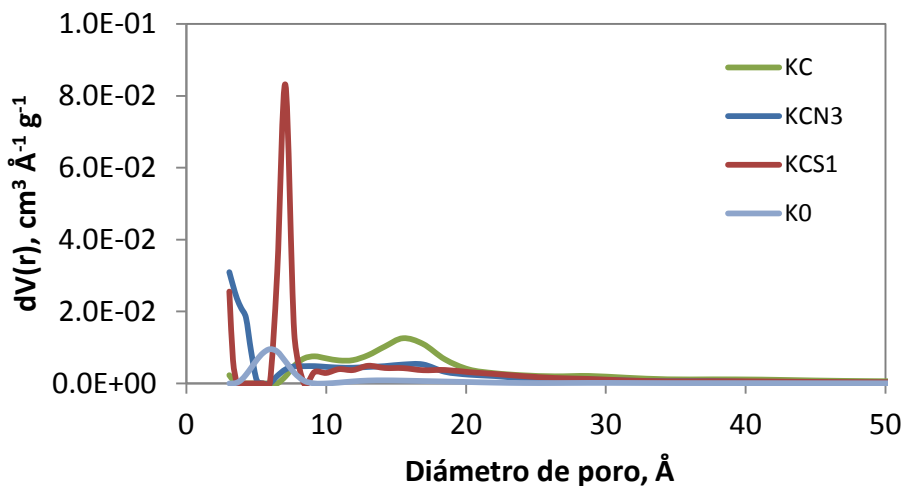


Figura 4.2.5. Curva de distribución de volumen de poro, aplicación del método DFT

Si observamos las curvas de distribución de tamaño de poro (Figuras 4.2.4 y 4.2.5) de los distintos carbones se pone de manifiesto que en la mayoría de los casos existe una contribución mayor de microporos que de mesoporos estrechos (hasta 5 nm), de tal forma que la mayor parte del nitrógeno adsorbido se concentra en tamaños de poro que van desde 0 hasta 10 Å de tamaño de poro. También se observa una contribución apreciable de microporosidad ancha (cerca de 2 nm) en los carbones KC, KCN3, KCS1 y KAS1.

El efecto de los tratamientos es diferente: los de activación producen una pérdida de la porosidad estrecha que se vuelve a recuperar con los tratamientos de oxidación con ácido.

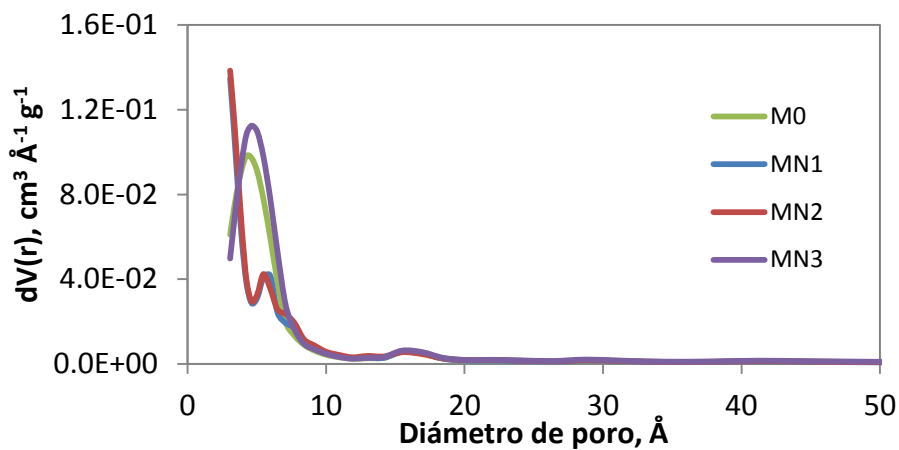


Figura 4.2.6. Curva de distribución de volumen de poro, aplicación del método DFT

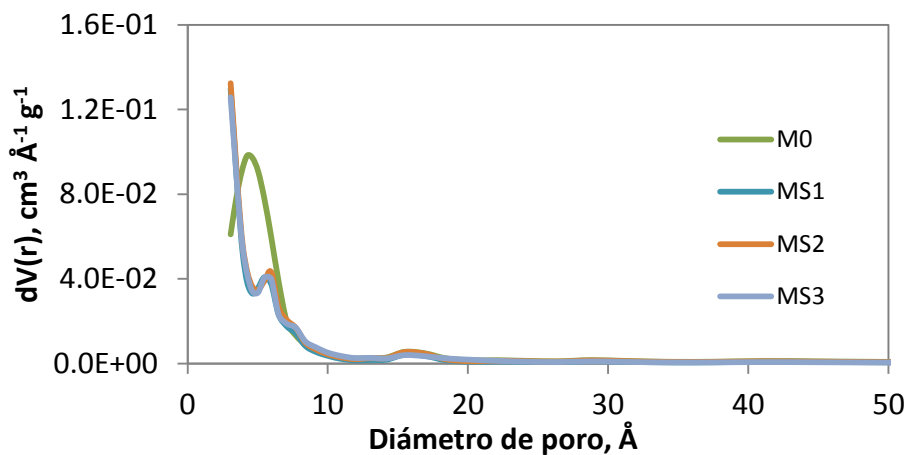


Figura 4.2.7. Curva de distribución de volumen de poro, aplicación del método DFT

En cuanto a la serie de carbones obtenidos a partir del carbón comercial, lo que se observa en la representación de la distribución de volumen de poros, es que todos ellos tienen una distribución de poros similar, excepto M0 y MN3. En las dos figuras anteriores (Figuras 4.2.6 y 4.2.7) se aprecia como todos los carbones oxidados, a excepción del MN3, presentan una porosidad más estrecha que el comercial. Como se ha visto anteriormente, MN3 tiene un valor de tamaño medio de poro superior al resto de carbones.

4.2.2. Porosimetría de mercurio

Se muestran a continuación las curvas de intrusión de mercurio obtenidas para los distintos carbones objetos de estudio. En ellas se representa el volumen de mercurio introducido en función del tamaño de poro.

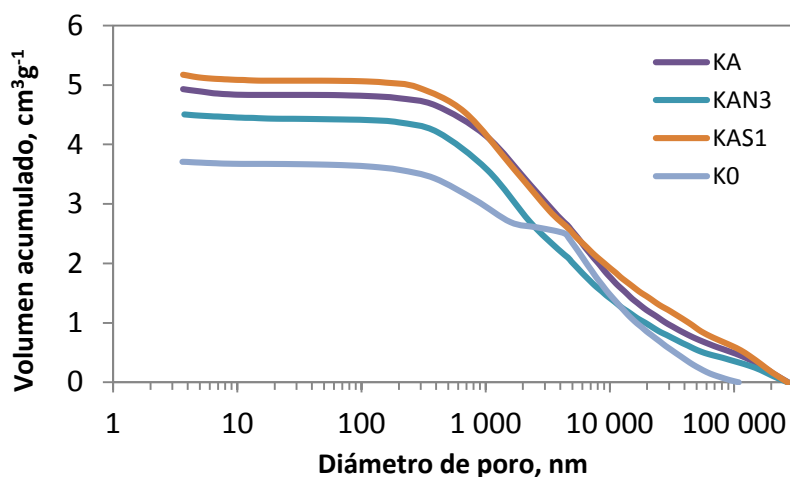


Figura 4.2.8. Curva de intrusión de mercurio de los carbones de kenaf activados con aire

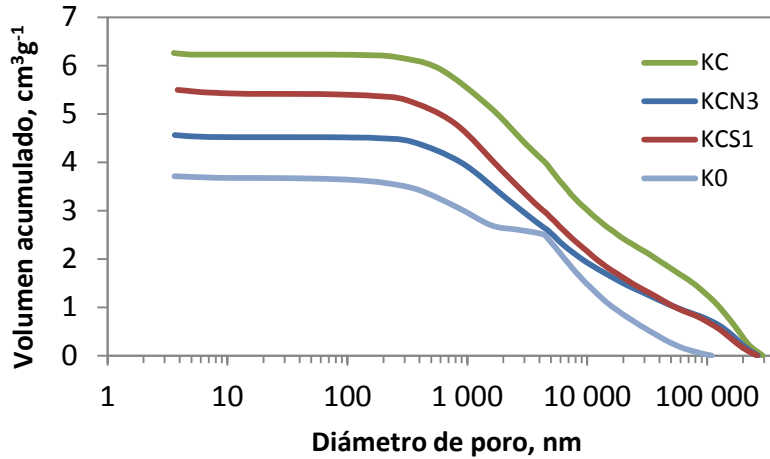


Figura 4.2.9. Curva de intrusión de mercurio de los carbones de kenaf activados con CO₂

La porosidad ancha aumenta con el tratamiento de activación, y en la mayoría de los casos disminuye con el tratamiento ácido. A partir de los resultados de porosimetría de mercurio es posible representar la curva de distribución de tamaño de poro. En las siguientes figuras (Figuras 4.2.10 y 4.2.11) se representan estas curvas correspondientes a las muestras de carbón de kenaf activados con aire y CO₂, respectivamente.

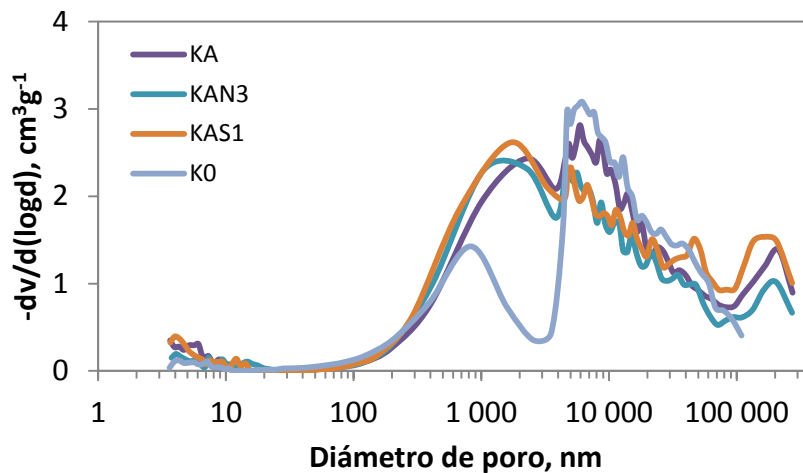


Figura 4.2.10. Curva de distribución de tamaño de poro de los carbones de kenaf activados con aire

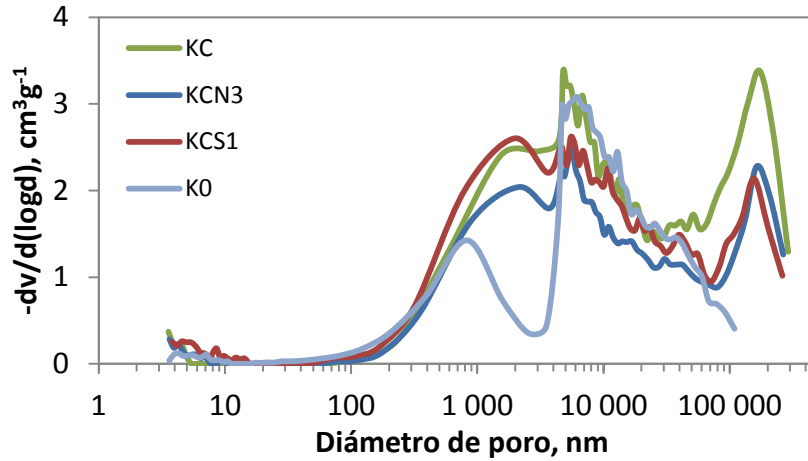


Figura 4.2.11. Curva de distribución de tamaño de poro de los carbones de kenaf activados con CO_2

En las curvas de intrusión de mercurio se aprecia que, en el caso de los carbones de kenaf, la mayor parte del mercurio introducido lo hace en tamaños de poro que se corresponden con macroporos, llegando a mantenerse en un valor constante para valores de tamaño de poro pequeños.

De la misma manera se muestran a continuación tanto las curvas de intrusión como las de distribución de tamaño de poro de los carbones Merck.

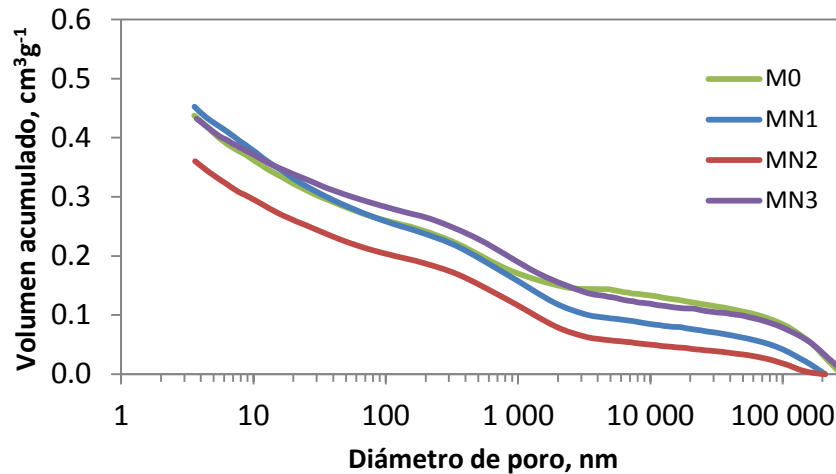


Figura 4.2.12. Curva de intrusión de mercurio de los carbones Merck tratados con ácido nítrico

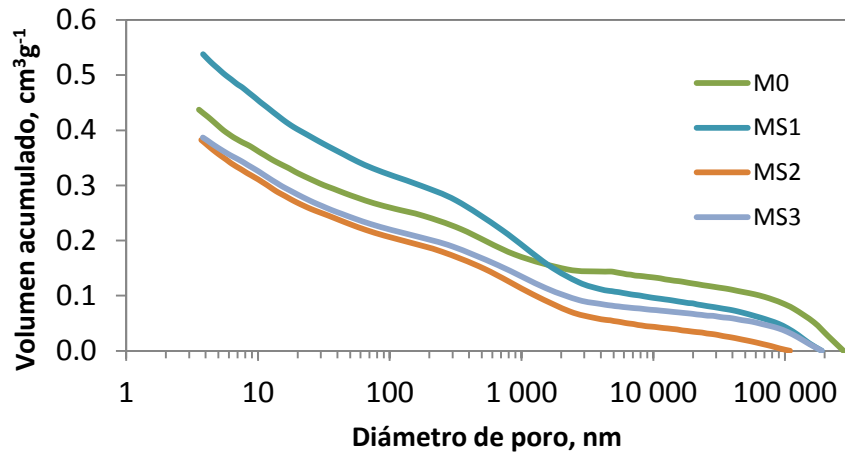


Figura 4.2.13. Curva de intrusión de mercurio de los carbones Merck tratados con ácido sulfúrico

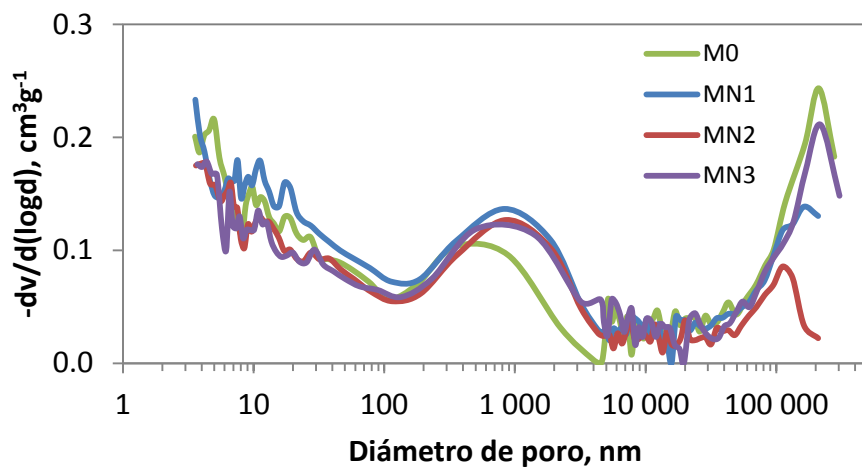


Figura 4.2.14. Curva de distribución de tamaño de poro de los carbones Merck tratados con ácido nítrico

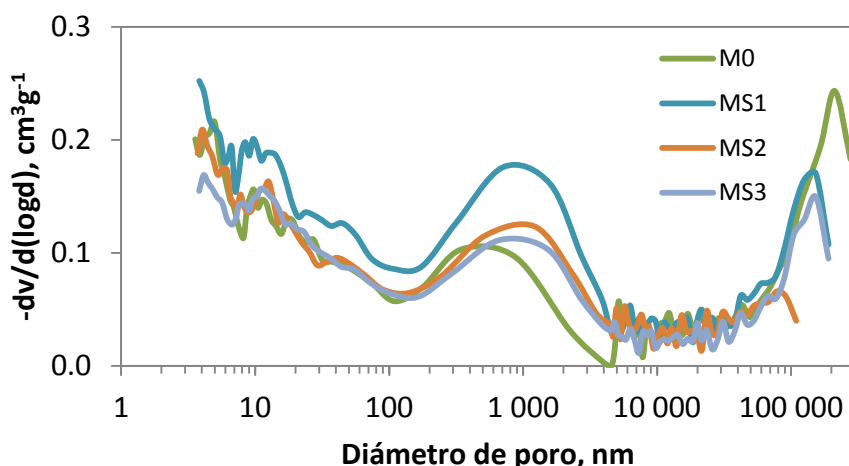


Figura 4.2.15. Curva de distribución de tamaño de poro de los carbones Merck tratados con ácido sulfúrico

En el caso de los carbones comerciales, lo que se observa es que el volumen de mercurio introducido no deja de aumentar y lo hace con una mayor pendiente para valores pequeños de diámetro de poro. Estos carbones presentan una mayor variedad de tamaño de poro que los de kenaf. Y a diferencia de lo observado en los carbones de kenaf, en las curvas de distribución de tamaño de poro se aprecia una contribución importante de mesoporos. El tratamiento con ácidos produce efectos diversos sobre la porosidad, aumentándola en unos casos y disminuyéndola en otros.

Mediante la técnica de porosimetría de mercurio se determina el volumen de macroporos tomando este como el volumen de mercurio introducido hasta un tamaño de diámetro de poro de 50 nm. La diferencia entre el volumen de macroporos y el volumen total de mercurio introducido, determinado mediante esta técnica, es el volumen de mesoporos. Además es posible calcular el volumen total de poros sumando a estos el volumen de microporos medido por adsorción de nitrógeno. Los valores de estos parámetros se muestran en las tablas siguientes:

Tabla 4.2.3. Volumen de micro, meso, macroporos y volumen total de poros de los carbones de kenaf

	$V_{\text{micro}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{macro}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{total}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
K0	0,020	0,047	3,664	3,731
KA	0,002	0,099	4,830	4,931
KAN3	0,145	0,080	4,427	4,652
KAS1	0,031	0,101	5,075	5,207
KC	0,030	0,034	6,229	6,292
KCN3	0,081	0,045	4,520	4,645
KCS1	0,123	0,085	5,414	5,622

Tabla 4.2.4. Volumen de micro, meso, macroporos y volumen total de poros de los carbones Merck.

	$V_{\text{micro}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{meso}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{macro}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{total}}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
M0	0,373	0,155	0,283	0,810
MN1	0,332	0,167	0,285	0,784
MN2	0,338	0,136	0,225	0,698
MN3	0,411	0,127	0,305	0,843
MS1	0,321	0,188	0,351	0,859
MS2	0,338	0,153	0,230	0,721
MS3	0,322	0,144	0,243	0,709

Tal y como se desprende de las tablas 4.2.3 y 4.2.4, los carbones de kenaf poseen una porosidad elevada, entre 4 y 8 veces la porosidad de los carbones comerciales, y son fundamentalmente macroporosos. Sin embargo los carbones comerciales tienen una porosidad total menor pero una distribución más regular de tamaños de poro. Son principalmente microporosos, y además con un volumen de mesoporos mayor que los carbones de kenaf. El volumen de mesoporos es mayor en los carbones de la serie KA que en los de la serie KC, y en general es más alto si se emplea ácido sulfúrico que ácido nítrico. También es más alto en los carbones modificados que en los que están sin modificar en el grupo del kenaf, pero este efecto no se observa en los carbones Merck. El volumen de macroporos, al contrario, es más alto en la serie KC que en la KA. También es mayor cuando se usa ácido sulfúrico sobre carbones de kenaf, pero este efecto no es tan claro en el caso de los carbones Merck.

En los carbones de kenaf activados con aire, el menor desarrollo de porosidad ancha corresponde al carbón activado KAN3, que era el de mayor desarrollo de porosidad estrecha. En los activados con CO₂, el tratamiento con ácidos disminuye la porosidad ancha.

Con los datos obtenidos hasta el momento, se puede indicar que los carbones activados de kenaf, KC y KA, presentan una estructura más débil que el carbón Merck. Son por tanto, más sensibles al tratamiento con ácidos minerales, que produce en ellos una variación de propiedades mayor que en el caso del carbón activado comercial.

4.2.3. Microscopía electrónica de barrido

Se muestran a continuación algunas de las imágenes SEM tomadas de las muestras de carbón objeto de este estudio. Se han seleccionado sólo algunas de las más representativas.

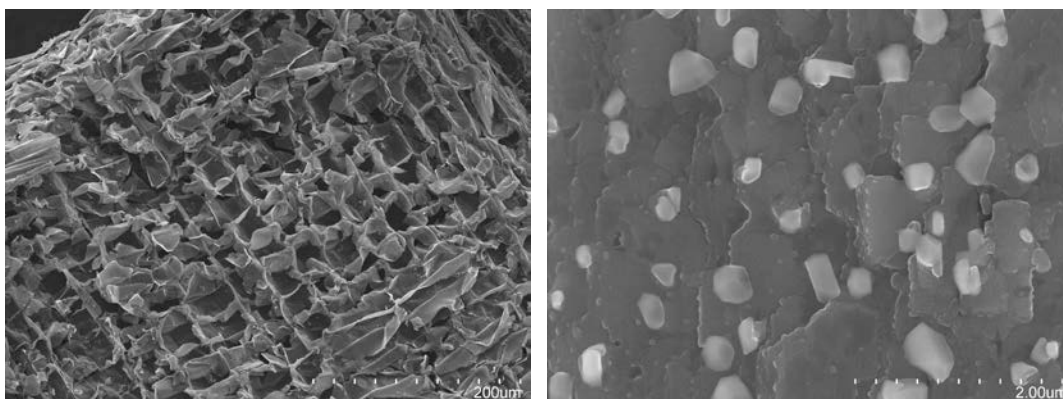


Figura 4.2.16. Imagen SEM de la muestra K0

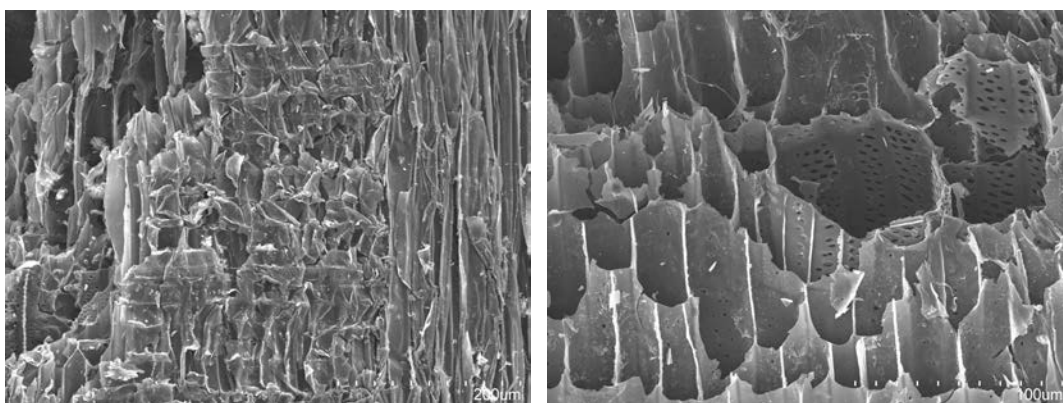


Figura 4.2.17. Imagen SEM de la muestra KA (izquierda) y KCN3 (derecha)

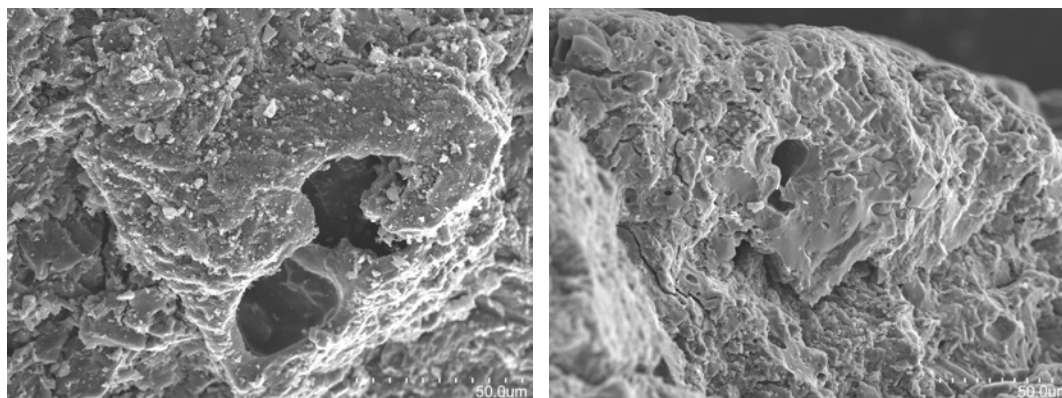


Figura 4.2.18. Imagen SEM de la muestra M0 (izquierda) y MN2 (derecha)

A la vista de las imágenes tomadas con microscopio electrónico de las muestras de kenaf (Figuras 4.2.16 a 4.2.17), se deduce que a pesar de haber pasado por los procesos de carbonización, activación y oxidación, los distintos carbones conservan la estructura celular inicial, correspondiente a un material vegetal. En la figura 4.2.16 (derecha) se muestran unas estructuras angulosas que podrían ser parte de materia mineral o ceras. Otros autores (Razak et al., 2014) también han detectado partículas, aunque no de formas tan regulares, en la fibra de kenaf. Estos autores han eliminado las partículas por tratamientos con oxidantes o álcalis, y han propuesto que sean depósitos de ceras. Estas estructuras desaparecen en el caso de los carbones de kenaf con los tratamientos de oxidación. Se observa también la porosidad de gran tamaño de la muestra que se manifiesta en la baja densidad que presenta.

En la figura 4.2.18 se observa una estructura totalmente diferente ya que este es un carbón Merck de porosidad más estrecha y densidad más elevada.

4.2.4. Picnometría de helio

Esta técnica se emplea para determinar la densidad real de un sólido poroso, es decir aquella que tiene en cuenta el volumen en el que se excluyen los espacios interpartícula y los poros. Los resultados de la picnometría de He para los distintos carbones estudiados se muestran en las tablas siguientes (Tablas 4.2.5 y 4.2.6):

Tabla 4.2.5. Resultados de densidad real de la serie de carbones de kenaf

MUESTRA	ρ_{real}, g cm⁻³
K0	1,24
KA	1,75
KAN3	1,46
KAS1	1,40
KC	1,59
KCN3	1,73
KCS1	1,83

Tabla 4.2.6. Resultados de densidad real de la serie de carbones Merck

MUESTRA	ρ_{real}, g cm⁻³
M0	2,29
MN1	2,23
MN2	2,34
MN3	2,05
MS1	2,43
MS2	1,89
MS3	2,17

La madera de kenaf destaca por su ligereza (densidad aparente de 0,101 g cm⁻³), lo cual implica la existencia de un gran volumen vacío. Como suele ser habitual en este tipo de maderas, esta baja densidad se traslada al carbonizado K0 (0,076 g cm⁻³) y a los carbones activados (desde 0,085 hasta 0,108 g cm⁻³), lo cual explica los bajos valores de densidad real mostrados en las tablas. Estos valores indican que existe un volumen de porosidad elevado que no es accesible al He. El proceso de activación, como es sabido, elimina buena parte de los alquitranses formados en la pirólisis y que taponan la abertura de los poros, por lo que los carbones activados presentan mayor densidad real y aparente que el carbonizado K0. En cuanto al efecto del tratamiento con ácidos, es diferente en cada carbón activado: en la serie KA disminuye la densidad y en la serie KC la aumenta. El ataque por ácidos fuertes puede degradar parte de la estructura, pero también puede formar nuevas estructuras (grupos funcionales) que podrían impedir el acceso a los poros, ya que estos grupos se colocan en los bordes de las capas de grafeno, es decir, en la boca de los poros en forma de ranura que son los más abundantes en el carbón activado. Y también puede disolver los alquitranses que taponan la entrada de los poros. Es por tanto, difícil de determinar el mecanismo de acción de los ácidos minerales en estos materiales.

En los carbones comerciales no se observan grandes variaciones en la densidad real salvo en MS2. Esto confirma que la estructura física es menos sensible a las modificaciones que los carbones de kenaf.

4.2.5. Índice de yodo

Los valores de índice de yodo (IE, mg de I₂ adsorbidos por g de carbón), que se han obtenido mediante valoración se muestran en las tablas siguientes (Tabla 4.2.7 y 4.2.8):

Tabla 4.2.7. Valores de IE de los carbones de kenaf

MUESTRA	IE, mg g⁻¹	IE, m² g⁻¹
KA	72	19
KAN3	27	7
KAS1	31	8
KC	228	59
KCN3	177	46
KCS1	215	56

Tabla 4.2.8. Valores de IE de los carbones Merck.

MUESTRA	IE, mg g⁻¹	IE, m² g⁻¹
M0	374	97
MN1	297	77
MN2	288	75
MN3	318	83
MS1	331	86
MS2	356	92
MS3	309	80

Este índice es empleado como una medida de la capacidad de adsorción de un carbón, así que a la vista de lo mostrado en las tablas anteriores, los carbones obtenidos a partir de kenaf y activados con aire son los que poseen una menor capacidad de adsorción, mientras que los carbones comerciales son los que presentan un valor más elevado. Existe una diferencia significativa entre los carbones obtenidos mediante activación con aire frente a los activados con CO₂, que por otra parte ya ha quedado patente en la superficie BET calculada mediante adsorción de N₂. Es de destacar la baja capacidad de la muestra KAN3 a pesar de su elevada superficie.

Los distintos tratamientos de modificación de la química superficial suponen una disminución en el IE, siendo este efecto más acusado en los carbones tratados con ácido nítrico.

En el caso de los carbones de kenaf, ya se ha visto que sin embargo la S_{BET} aumenta con el tratamiento químico pero se debe en gran parte a un mayor desarrollo de microporosidad (Tabla 4.2.1) que tal vez no sea accesible al yodo en las condiciones en que se realiza este experimento.

Los valores de superficie medida a partir del IE, en general, son menores que los valores de S_{BET} , calculados mediante adsorción de nitrógeno, lo cual se debe a la gran cantidad de poros estrechos presentes en las muestras y que en gran parte serían inaccesibles a la molécula de yodo.

4.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS CARBONES ACTIVADOS

4.3.1. Análisis elemental

En las tablas siguientes se muestran los resultados de la composición en C, H, N, S y O (este último calculado por diferencia) de la fracción orgánica de los carbones empleados. Para ello, de los datos experimentales se ha descontado la humedad determinada por termogravimetría, así como la materia mineral medida de la misma forma y que tradicionalmente se incluía en el contenido en oxígeno residual. Hay que señalar que este cálculo no es totalmente preciso ya que parte de los elementos medidos puede provenir de la materia mineral.

Tabla 4.3.1. Resultados del análisis elemental de la fracción orgánica de los carbones de kenaf en base seca

MUESTRA	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %
K0	89,7	2,2	0,8	0,3	6,9
KA	91,0	1,8	0,7	0,4	6,1
KAN3	80,4	1,9	1,8	0,2	15,8
KAS1	87,9	2,1	0,8	0,8	8,3
KC	90,7	1,6	1,1	0,5	6,0
KCN3	86,9	0,9	1,5	0,5	10,3
KCS1	91,8	0,8	0,8	0,9	5,7

Tabla 4.3.2. Resultados del análisis elemental de la fracción orgánica de los carbones Merck en base seca

MUESTRA	C, %	H, %	N, %	S, %	O, %
M0	94,6	0,7	0,7	0,8	3,2
MN1	83,5	1,5	1,0	0,7	13,4
MN2	78,7	1,8	0,9	0,6	18,0
MN3	90,8	0,3	1,0	0,6	7,3
MS1	92,9	0,7	0,7	1,1	4,5
MS2	88,2	1,1	0,6	0,9	9,2
MS3	97,1	0,0	0,7	1,2	1,0

El contenido en carbono es elevado en todas las muestras no modificadas (M0, K0, KA y KC). Y este contenido suele disminuir con el tratamiento con ácidos, aunque no siempre. Una explicación a este hecho es que los ácidos empleados pueden destruir los grupos funcionales más reactivos, que son los que contienen heteroátomos y por tanto

aumentarían la proporción de carbono. Pero por otra parte, al ser ácidos oxidantes, pueden formar nuevos grupos funcionales, disminuyendo el contenido en carbono. Como regla general, los carbones tratados con ácido nítrico presentan una menor cantidad de carbono debido a que aumenta la cantidad de oxígeno. Este efecto es menor cuando el tratamiento es más suave (MN3 frente a MN1 y MN2). Esta es la única preparación en la cual se ha usado un ácido diluido, por lo que es posible que no se haya producido una oxidación intensa y sí que haya predominado la eliminación de grupos funcionales. Una clara excepción a este efecto de disminución del contenido en carbono es la muestra MS3, donde el uso de una temperatura elevada puede haber influido en la destrucción de grupos funcionales.

Estos datos son relativos al conjunto del carbón, ya que el análisis elemental mide toda la muestra a diferencia de otras técnicas como XPS que solamente miden la zona superficial.

El contenido en nitrógeno es algo más elevado cuando se ha tratado un carbón con ácido nítrico. Esto puede deberse a que queden restos del ácido, de alguno de sus subproductos o que se haya producido la nitración del carbón. Una discusión más amplia sobre los procesos de nitración y sulfonación puede encontrarse en (Durán-Valle et al., 2012). Así algunos autores han detectado oxidación pero no nitración después de la reacción con ácido nítrico (Moreno-Castilla et al., 2000) mientras que otros si han encontrado grupos NO₂ (Terzyk et al., 2001).

También se produce un incremento en el contenido en azufre cuando se trata el carbón con ácido sulfúrico. Puede deberse a las mismas razones que se han indicado para el nitrógeno pero además, y en función de las propiedades ácidas observadas en los carbones así tratados, se puede proponer la existencia de grupos sulfónicos enlazados covalentemente al carbón.

En cuanto al contenido en oxígeno, aumenta cuando el tratamiento es fuertemente oxidante, como son las muestras KAN3, KCN3, MN1, MN2 y MN3 en las cuales se ha utilizado ácido nítrico. Se observa además una relación entre la concentración del ácido nítrico empleado utilizada en el proceso de oxidación con el aumento de la concentración de oxígeno final en la muestra. De tal forma que el contenido en oxígeno es menor en MN3. Este efecto de la concentración del ácido nítrico empleado ha sido comentado por otros autores (Ovín, 2003; Gokce et al., 2014).

El efecto del tratamiento con ácido sulfúrico es variable, aumentando el contenido en oxígeno en unos casos y disminuyéndolo en otros.

4.3.2. Análisis inmediato

En las tablas siguientes se muestran los resultados del análisis inmediato, expresados en base seca, realizado con la técnica de termogravimetría.

Tabla 4.3.3. Resultados del análisis inmediato en base seca de los carbones de kenaf

MUESTRA	Volátiles, %	Cenizas, %	Carbono Fijo, %
K0	17,5	5,8	76,7
KA	15,2	6,5	78,3
KAN3	27,4	2,0	70,6
KAS1	22,2	6,5	71,3
KC	17,7	7,2	75,1
KCN3	18,6	1,4	80,0
KCS1	14,5	1,7	83,8

Tabla 4.3.4. Resultados del análisis inmediato en base seca de los carbones Merck

MUESTRA	Volátiles, %	Cenizas, %	Carbono Fijo, %
M0	4,0	6,4	89,6
MN1	11,3	5,7	83,0
MN2	10,6	4,6	84,8
MN3	9,8	3,7	86,5
MS1	7,6	4,8	87,6
MS2	6,3	5,8	87,9
MS3	8,0	4,5	87,5

A la vista de los resultados mostrados en la tabla 4.3.3 se puede apreciar cómo el proceso de activación del carbón de kenaf produce un ligero incremento en el contenido de cenizas, lo cual puede achacarse a la pérdida de material orgánico en este proceso.

El tratamiento de oxidación con ácidos produce en casi todos los casos un aumento del contenido en volátiles que se puede asignar a los grupos funcionales formados con el tratamiento. Estos grupos funcionales son térmicamente lábiles y por tanto constituyen una parte importante de la materia volátil. Este efecto es mayor al emplear ácido nítrico que al emplear ácido sulfúrico, ya que el primero es más oxidante. Este resultado es consistente con la mayor cantidad de oxígeno que poseen los carbones activados tratados con el primero de los ácidos.

También se aprecia tanto en los carbones de kenaf como en los comerciales, aunque más levemente en estos últimos (Tablas 4.3.3 y 4.3.4) una reducción del contenido en cenizas con el tratamiento de oxidación, efecto que se atribuye a la desmineralización producida por el tratamiento ácido (Gokce et al., 2014).

El aumento de la materia volátil produce una disminución del contenido en carbono fijo, aunque en los carbones del grupo KC se ve compensado por una fuerte disminución en el contenido en cenizas.

También se puede observar en las tablas anteriores que las variaciones de composición son menores en el carbón activado Merck que en los de kenaf, lo cual confirma que el primero presenta una estructura química más estable y por tanto más inerte, al igual que en el estudio de la estructura física se había llegado a la conclusión de que también era más estable.

4.3.3. Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de FTIR de los carbones preparados son los típicos de materiales carbonosos.

En la tabla siguiente se muestra la asignación más habitual de las bandas del espectro de FTIR de estos materiales.

Tabla 4.3.5. Asignación de las principales bandas.

Número de ondas (cm ⁻¹)	Enlace	Estructuras
3600–3000	Tensión O-H, N-H	Hidroxilo, ácido carboxílico
3000–2800	Tensión C-H	Hidrocarburos (alifáticos, olefínicos y aromáticos)
1770–1650	Tensión C=O	Carbonilos (aldehídos, cetonas, lactonas, etc.)
1700–1500	Tensión C=C	Estructuras olefínicas y aromáticas
1480–1420	Flexión C-H	Estructuras alifáticas
1430–1360	Flexión O-H y C-H	Hidroxilo, ácido carboxílico, olefinas, metilo
1300–1200	Tensión C-O	Éter e hidroxilo insaturado y fenol
1160–1050	Tensión C-O	Hidroxilo terciario
1120–1070	Tensión C-O	Hidroxilo secundario
1060–1000	Tensión C-O	Hidroxilo primario
900–700	Flexión fuera del plano C-H	Estructuras aromáticas

En la figura 4.3.1 se muestra el espectro de FTIR de algunos de los carbones Merck utilizados. Aparece una banda a unos 3400 cm⁻¹ que corresponde a enlaces O-H y que con el tratamiento con ácidos disminuye su intensidad. También desaparecen las bandas de 2920 y 2850 cm⁻¹ debidas a enlaces C-H, y la banda de 1740 cm⁻¹ que corresponde a grupos carbonilo. La banda de 1580 cm⁻¹ es más intensa en el carbón MN2 tratado con ácido nítrico. Esto puede explicarse porque la formación de grupos oxigenados rompe la simetría de los enlaces C=C aromáticos permitiendo que absorban radiación infrarroja. Este efecto no se observa en el tratamiento con ácido sulfúrico, menos oxidante que el ácido nítrico.

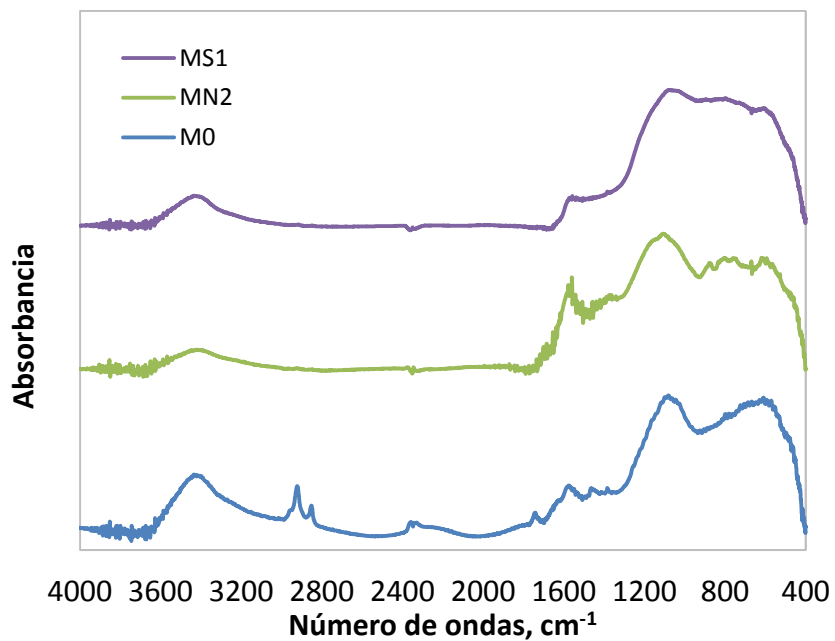


Figura 4.3.1. Espectros de FTIR de carbones Merck

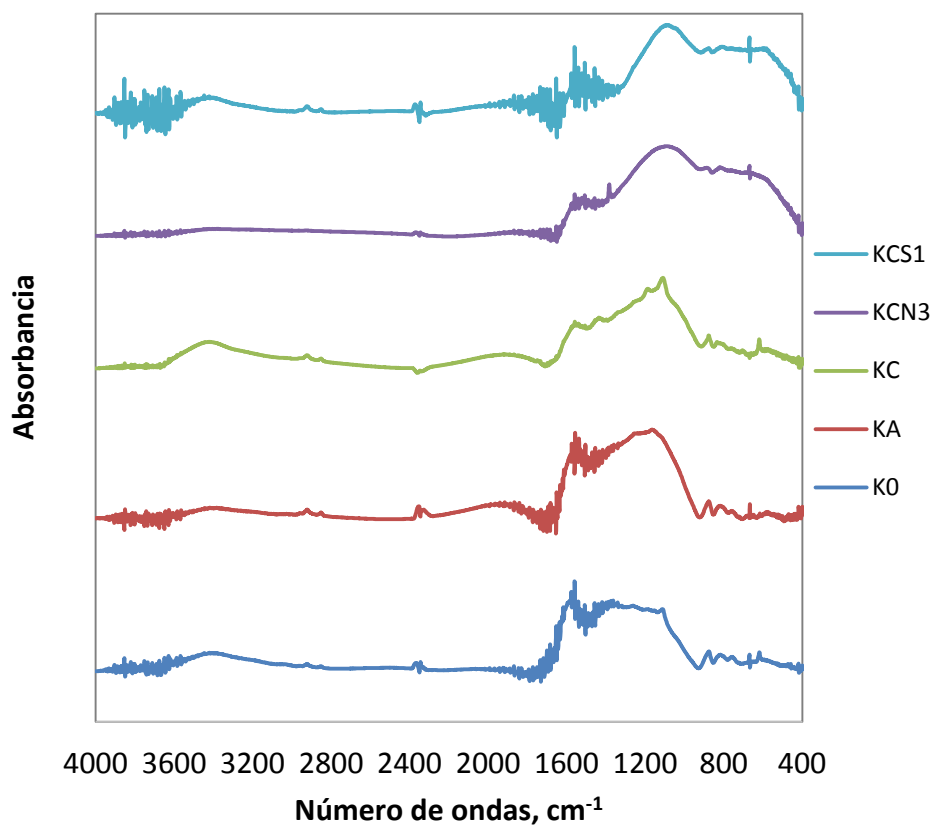


Figura 4.3.2. Espectros de FTIR de carbones de kenaf

En la figura 4.3.2 se muestran los espectros de FTIR de algunas muestras seleccionadas de carbones preparados a partir de madera de kenaf. En ellos se puede observar que los oxidantes fuertes empleados (aire en la activación, muestra KA, y ácido nítrico en la modificación de la superficie, muestra KCN3) provocan que disminuya la intensidad de la banda a 3400 cm^{-1} debida a enlaces O-H. El tratamiento con ácido nítrico también disminuye la intensidad de las bandas de 2920 y 2850 cm^{-1} debidas a enlaces C-H, lo que implica que algunos de estos grupos (CH, CH₂, CH₃) pueden ser oxidados por el ácido (Jiang et al., 2003). No se observa la banda de carbonilo (unos 1750 cm^{-1}) en ninguna de las muestras. En cuanto a la banda ancha entre 1650 y 1000 cm^{-1} , solamente hay que destacar que disminuya la intensidad a mayor número de ondas respecto a la zona cercana a 1200 cm^{-1} . Esto puede deberse al aumento de enlaces C-O primarios (banda a 1150 cm^{-1}). También hay que señalar que en esa zona, se observan más picos en la muestra KC que cuando se ha realizado el tratamiento con ácidos minerales (KCN3 y KCS1). Esto indica que hay menos variedad de grupos funcionales tras el tratamiento con estos ácidos.

4.3.4. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

En las tablas 4.3.6 y 4.3.7 se muestran los resultados del análisis elemental realizado mediante la técnica de XPS. Hay que señalar que los valores mostrados no son estrictamente comparables con los del análisis elemental ya que en XPS no se puede analizar el elemento hidrógeno, aunque sí se analizan otros elementos (por ejemplo, metales) que no se pueden observar mediante análisis elemental orgánico.

Tabla 4.3.6. Resultados de la composición de la superficie de los carbones de kenaf mediante XPS (% masa)

MUESTRA	C, %	O, %	N, %	S, %
K0	78,6	16,6	0,9	3,9
KA	85,7	12,9	0,7	0,6
KAN3	83,1	14,6	2,0	0,3
KAS1	86,7	11,4	1,0	1,0
KC	87,5	10,6	1,0	0,9
KCN3	84,1	13,6	1,6	0,7
KCS1	88,8	9,1	0,8	1,3

Tabla 4.3.7. Resultados de la composición de la superficie de los carbones Merck mediante XPS (% masa)

MUESTRA	C, %	O, %	N, %	S, %
M0	92,5	6,1	0,7	0,7
MN1	88,5	10,2	0,7	0,6
MN2	85,8	12,8	1,1	0,3
MN3	89,6	9,2	0,7	0,6
MS1	90,5	7,9	0,4	1,2
MS2	89,9	8,6	0,5	1,0
MS3	89,5	8,8	0,7	1,0

En cuanto a los carbones de kenaf se observa una disminución del contenido en oxígeno con el tratamiento de activación. Además aparece un aumento del contenido en nitrógeno de las muestras tratadas con ácido nítrico así como, un aumento del azufre en las tratadas con ácido sulfúrico. Como se observaba en el análisis elemental, la reacción con ácido nítrico produce un mayor contenido en oxígeno que la reacción con ácido sulfúrico.

En el caso de los carbones Merck, se observa un aumento más significativo del contenido en nitrógeno de la muestra MN2 y un aumento del contenido en azufre de todas las muestras tratadas con ácido sulfúrico, MS1, MS2 y MS3.

Además el contenido en oxígeno aumenta con el tratamiento de oxidación respecto a la muestra no tratada, M0, y en el caso de los tratados con ácido nítrico el contenido en oxígeno sigue el mismo orden que se ha visto en el análisis elemental, MN2>MN1>MN3.

En general, ambos tipos de análisis elemental son coincidentes en sus resultados, lo cual indica que el efecto producido por los distintos procesos en la superficie del material (estudiado por XPS) es similar al efecto producido en todo el material en su conjunto (estudiado mediante análisis elemental).

En las tablas siguientes se muestra la composición superficial de grupos funcionales de las muestras de kenaf (Tabla 4.3.8) y de los carbones Merck (Tabla 4.3.9) según la deconvolución de la señal del orbital C 1s del espectro de XPS.

Tabla 4.3.8. Contenido de grupos superficiales de carbono (C1s) determinados por XPS de los carbones de kenaf

MUESTRA	Concentración en la superficie (% At)				
	-C-C (284,5-284,7)	C-O (285,2-286)	C=O (286,5)	COO (288,6-290,1)	π - π transición (293,1-293,9)
K0	70,3	21,5	-	3,1	5,0
KA	69,1	22,3	-	7,5	1,0
KAN3	58,9	19,9	-	21,2	-
KAS1	53,6	21,4	-	24,9	-
KC	59,8	30,0	-	7,7	2,5
KCN3	43,3	28,9	-	23,3	4,5
KCS1	48,9	25,6	-	25,5	-

Tabla 4.3.9. Contenido de grupos superficiales de carbono (C1s) determinados por XPS de los carbones Merck

MUESTRA	Concentración en la superficie (% At)				
	-C-C (284,5-284,7)	C-O (285,2-286)	C=O (286,5)	COO (288,6-290,1)	π - π transición (293,1-293,9)
M0	44,4	30,4	-	25,2	-
MN1	52,0	27,3	-	20,7	-
MN2	37,7	33,1	-	29,3	-
MN3	52,6	26,2	-	21,2	-
MS1	45,9	27,2	-	26,9	-
MS2	38,1	20,9	14,7	26,3	-
MS3	43,3	16,2	20,8	19,7	-

En las dos tablas anteriores se muestra la estructura química asignada a los distintos picos encontrados en la zona correspondiente al carbono. De forma que en base a la bibliografía existente, el pico en torno a 284,5 eV se atribuye a enlaces carbono-carbono gráficos o de cadenas de hidrocarburos alifáticos, el pico situado en torno a 285-286 eV se asigna a enlaces simples C-O como fenoles, éteres o alcoholes. Otro pico puede aparecer en torno a 287 eV y que se atribuye a dobles enlaces C=O, y los picos cercanos a 289 eV corresponden a grupos carboxilos o ésteres. Por último a veces aparece un pico en torno a 293 eV que se atribuye a transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$.

En el caso del kenaf, la activación produce un aumento leve en las formas oxidadas del carbón. El efecto es significativamente mayor al realizar el tratamiento con ácidos, ya que

se observa un fuerte aumento de la forma más oxidada (COO-) y una disminución de la forma reducida (enlaces C-C).

En el carbón Merck el efecto no es tan marcado.

Tabla 4.3.10. Contenido de grupos superficiales de oxígeno determinados por XPS de los carbones de kenaf

Concentración en la superficie (% At)				
MUESTRA	Óxidos metálicos	C=O	C-O	CO ocluido o CO ₂
K0	-	91,1	8,9	-
KA	-	68,7	31,3	-
KAN3	-	22,8	77,2	-
KAS1	-	36,1	63,9	-
KC	5,9	67,8	26,3	-
KCN3	-	25,6	74,4	-
KCS1	-	23,8	76,2	-

Tabla 4.3.11. Contenido de grupos superficiales de oxígeno determinados por XPS de los carbones Merck.

Concentración en la superficie (% At)				
MUESTRA	Óxidos metálicos	C=O	C-O	CO ocluido o CO ₂
M0	-	-	100,0	-
MN1	-	-	100,0	-
MN2	-	10,6	89,4	-
MN3	-	10,9	89,1	-
MS1	-	17,1	82,9	-
MS2	-	16,3	83,7	-
MS3	-	18,8	81,2	-

En el caso del oxígeno, es difícil establecer un comportamiento determinado para los distintos tratamientos, ya que como se ha indicado, tanto al calentar (proceso de activación) como al tratar con ácidos pueden formarse o degradarse grupos funcionales oxigenados, lo que lleva a resultados en apariencia caóticos. Se observa un aumento en la proporción de enlaces C-O sencillos en la activación de kenaf, que se hace aún mayor con el tratamiento con ácidos. Dado que en algunos de estos procesos aumenta la cantidad total de oxígeno y en otros disminuye (Tabla 4.3.6) hay que considerar que se forman y se destruyen grupos funcionales orgánicos. Preferentemente se forman enlaces C-O y se destruyen enlaces C=O. Esto es explicable porque uno de los grupos

funcionales más inertes es el éter, que contiene enlaces sencillos C-O (Pastor-Villegas et al., 1998) y entre los grupos funcionales orgánicos más reactivos se encuentran los aldehídos y cetonas y con algo menos de reactividad, ácidos y ésteres.

En los carbones Merck se observa el efecto contrario: aumenta la proporción de enlaces dobles C=O, aunque en pequeña proporción. El efecto es más señalado en los carbones tratados con ácido sulfúrico.

Esta aparente contradicción de comportamientos puede explicarse si se asume que ambos tipos de grupos funcionales oxigenados pueden coexistir en la superficie de los materiales carbonosos. De hecho, una de las características de la química superficial de estos materiales es su complejidad y la abundancia de tipos distintos de estructuras que coexisten, haciendo muy difícil su estudio.

Tabla 4.3.12. Contenido de grupos superficiales de nitrógeno y azufre determinados por XPS de los carbones de kenaf

Concentración en la superficie (% At)				
MUESTRA	N_{reducido} (398,2-401,4)	N_{oxidado} (405,3-405,9)	S_{reducido} (163,8-165,2)	S_{oxidado} (168,5-170)
K0	100,0	-	5,6	94,4
KA	100,0	-	43,6	56,4
KAN3	47,3	52,7	53,9	46,1
KAS1	100,0	-	21,6	78,4
KC	100,0	-	93,3	6,7
KCN3	69,3	30,7	92,2	7,8
KCS1	100,0	-	47,9	52,1

Tabla 4.3.13. Contenido de grupos superficiales de nitrógeno y azufre determinados por XPS de los carbones Merck

Concentración en la superficie (% At)				
MUESTRA	N_{reducido} (398,2-401,4)	N_{oxidado} (405,3-405,9)	S_{reducido} (163,8-165,2)	S_{oxidado} (168,5-170)
M0	100,0	-	100,0	-
MN1	76,7	23,3	100,0	-
MN2	77,1	22,9	100,0	-
MN3	64,7	35,3	100,0	-
MS1	100,0	-	55,4	44,6
MS2	100,0	-	52,0	48,0
MS3	100,0	-	53,0	47,0

En el caso del nitrógeno pueden diferenciarse dos zonas. Una primera en torno a 398-401 eV donde los picos se atribuyen a la existencia de nitrógeno pirrónico, piridonas, formas de nitrógeno cuaternario, iones de amonio o piridinio protonados ó átomos de nitrógeno reemplazando a carbono en grafeno (Terzyk et al., 2001; Laszlo et al., 2001). Una segunda suele aparecer en torno a 405 eV y se atribuye a nitrógeno unido a oxígeno (Terzyk et al., 2001).

También se diferencian dos zonas en el caso del azufre, una que aparece en torno a 163-165 eV y se suele atribuir a grupos SH unidos a anillos de fenol, y a estructuras con azufre unido a carbono, tipo C-S-C y R-S-S-OR (Terzyk et al., 2001). Y la segunda zona oscila entre 168-169 eV y se atribuye formas del azufre en elevado estado de oxidación, como sulfatos, sulfitos, ácidos sulfónicos.

Es en los grupos superficiales de nitrógeno y azufre donde se observan las diferencias más significativas con respecto al tratamiento de oxidación que se ha dado a las muestras. Se observa cómo, para el caso del nitrógeno, en todas las muestras aparece la primera forma de nitrógeno y en el caso de los carbones modificados con ácido nítrico aparece una segunda forma adicional que es característica de grupos oxidados de nitrógeno o grupos NO₂ (Pels et al., 1995). Este efecto ya ha sido reportado por otros autores (Terzyk et al., 2001). Por otro lado en el caso de las formas del azufre, en las muestras tratadas con ácido sulfúrico aparece un segundo pico que se corresponde con formas oxidadas de azufre. En el caso de las muestras de kenaf este segundo pico ya está presente en las no tratadas con ácido sulfúrico, pero sin embargo su concentración se ve incrementada de forma notable en las que si se han tratado con este ácido. En el carbonizado K0 aparece también una cantidad considerable de azufre según XPS (3,9 %) que no tiene su reflejo en el análisis elemental (0,3%). En su mayor parte es una forma oxidada del azufre, que desaparece parcialmente al activar con aire (KA) y casi en su totalidad al activar con CO₂ (KC). Una posible explicación es que sea un sulfato o sulfito inorgánico que pueda descomponer en el proceso de activación.

4.3.5. Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDX)

Otra posibilidad de estudiar la composición elemental de un material es analizar la emisión de rayos X que se produce al irradiar la muestra con electrones de alta energía. En las tablas 4.3.14 y 4.3.15 se muestran los resultados obtenidos. Hay que señalar que

en las condiciones en que se realizó el análisis no se pudieron medir hidrógeno ni nitrógeno.

Tabla 4.3.14. Resultados de la composición de los carbones de kenaf mediante EDX (% masa)

MUESTRA	C,%	O,%	Al,%	Na,%	Mg,%	Si,%	P,%	S,%	Cl,%	K,%	Ca,%
K0	67,2	27,3	-	0,6	0,8	-	0,2	0,7	-	2,2	1,0
KA	63,7	29,6	-	0,9	1,1	0,1	0,3	0,6	0,5	2,4	1,0
KAN3	63,2	35,7	0,3	-	0,7	-	0,3	0,4	-	-	-
KAS1	70,3	27,0	-	0,2	1,0	-	-	1,0	0,2	0,2	0,3
KC	69,5	24,7	-	0,8	0,9	-	0,5	0,5	0,3	2,0	1,2
KCN3	75,7	23,5	-	-	0,4	-	0,1	0,3	-	-	0,1
KCS1	69,1	28,6	-	-	0,6	-	-	1,5	-	-	0,6

Tabla 4.3.15. Resultados de la composición de los carbones Merck mediante EDX (% masa).

MUESTRA	C, %	O, %	Al, %	Si, %	S, %	Cl, %	K, %
M0	75,9	21,1	1,1	1,2	0,7	0,3	-
MN1	62,4	35,1	1,0	0,9	0,6	-	-
MN2	67,3	29,6	1,2	1,2	0,7	-	0,1
MN3	69,5	27,6	0,9	1,4	0,7	-	-
MS1	68,9	28,2	0,8	0,9	1,2	-	-
MS2	63,8	32,4	1,5	1,1	1,1	-	-
MS3	69,1	28,0	0,8	0,9	1,1	-	-

Como se observó en el análisis elemental y en XPS, el tratamiento con ácido nítrico suele incrementar el contenido en oxígeno, y con ácido sulfúrico, el contenido en azufre. En esta ocasión no se aprecia claramente el aumento del contenido en oxígeno con el tratamiento ácido en los carbones de kenaf.

También se puede observar una disminución del contenido en la materia mineral de los carbones de kenaf con el tratamiento ácido. Se percibe especialmente en el contenido en Na, K y Ca. Este efecto no se observa tan claramente en los carbones Merck, mostrando de nuevo que estos son más inertes que los obtenidos a partir de kenaf.

4.3.6. Punto de carga cero (pH_{PZC})

En las tablas siguientes (Tablas 4.3.16 y 4.3.17) se recogen los resultados de pH_{PZC} de las distintas muestras de carbón estudiadas.

Tabla 4.3.16. Valores del punto de carga cero de los carbones de kenaf

MUESTRA	pH_{PZC}
K0	9,9
KA	10,3
KAN3	6,3
KAS1	6,2
KC	10,3
KCN3	6,7
KCS1	6,8

Tabla 4.3.17. Valores del punto de carga cero de los carbones Merck

MUESTRA	pH_{PZC}
M0	10,0
MN1	7,0
MN2	7,4
MN3	7,4
MS1	3,8
MS2	7,3
MS3	4,4

A la vista de los resultados mostrados en las tablas anteriores se aprecia un descenso del punto de carga cero en todos los carbones tratados con ácido, respecto al carbón original como era de esperar. Todos los carbones no tratados (K0, KA, KC y M0) son básicos.

En los carbones de kenaf no se aprecian diferencias significativas debidas a los distintos tratamientos de oxidación, cosa que si ocurre en los comerciales, donde se aprecia un mayor carácter ácido en el caso de los carbones tratados con ácido sulfúrico en comparación con los tratados con ácido nítrico. Esto puede deberse a la formación de grupos ácidos sulfónicos en la superficie del carbón (Duran-Valle et al., 2012; López-Sanz et al., 2013), cosa que se evidencia mediante su mayor contenido en azufre determinado en el análisis elemental de estas muestras (realizado por diversas técnicas) y la contribución observada mediante XPS de grupos funcionales de azufre oxidado. Los grupos sulfónicos son ácidos considerablemente más fuertes que los grupos carboxilo.

4.3.7. Valoración de grupos ácidos y básicos

En las tablas siguientes (Tablas 4.3.18 y 4.3.19) se muestran los resultados de los grupos ácidos y básicos que se han obtenido mediante valoración ácido-base.

Tabla 4.3.18. Grupos ácidos y básicos de las muestras de carbón de kenaf

MUESTRA	meq H⁺g⁻¹	meq OH⁻g⁻¹
K0	0,10	0,88
KA	0,06	1,40
KAN3	0,45	0,36
KAS1	0,32	0,34
KC	0,06	1,59
KCN3	0,44	0,34
KCS1	0,36	0,39

Tabla 4.3.19. Grupos ácidos y básicos de los carbones Merck.

MUESTRA	meq H⁺g⁻¹	meq OH⁻g⁻¹
M0	0,19	0,29
MN1	0,57	0,19
MN2	0,59	0,19
MN3	0,40	0,21
MS1	0,40	0,15
MS2	0,42	0,16
MS3	0,47	0,15

Los resultados de grupos ácidos y básicos son acordes con los valores de punto de carga cero.

En el caso de los carbones de kenaf los carbones cuyo pH_{PZC} es básico presentan una mayor contribución de grupos básicos en su superficie, mientras que aquellos que tienen un pH_{PZC} cercano a 7 presentan una contribución similar de grupos ácidos y básicos. Se puede destacar el hecho de que el proceso de activación aumenta de forma significativa los grupos básicos en la superficie del carbón, lo cual ha sido reportado por otros autores (Zhang et al., 2014).

Esto no ocurre en los carbones Merck tratados con ácido nítrico que a pesar de tener un pH_{PZC} básico presentan una mayor contribución de grupos ácidos en su superficie. Esto evidencia que los tratamientos ácidos no producen el mismo efecto en todos los carbones y dependerán de los grupos superficiales presentes en la muestra de partida.

Además se observa en los datos, como la oxidación con ácido nítrico genera una mayor cantidad de grupos ácidos que la oxidación con ácido sulfúrico, aunque los grupos generados mediante el segundo sean grupos con una mayor acidez, como demostraban los valores del pH_{PZC} .

4.4. SÍNTESIS DE ACETALES

4.4.1. Reacciones

Una de las cetonas estudiadas para la formación de acetales ha sido la ciclohexanona y se ha hecho reaccionar con distintos alcoholes: metanol, etanol y butanol.

A continuación se muestran las reacciones que tienen lugar entre esta cetona y los alcoholes ya mencionados. Los productos finales fueron identificados por su espectro de masas.

La reacción entre la ciclohexanona y el metanol dará lugar a la formación del dimetil acetal de la ciclohexanona según la reacción mostrada en la siguiente figura (Figura 4.4.1).

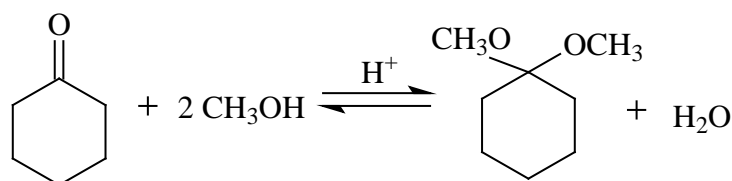


Figura 4.4.1. Reacción entre ciclohexanona y metanol

En la siguiente figura (Figura 4.4.2) se muestra la formación del dietil acetal de la ciclohexanona mediante la reacción entre la ciclohexanona y el etanol.

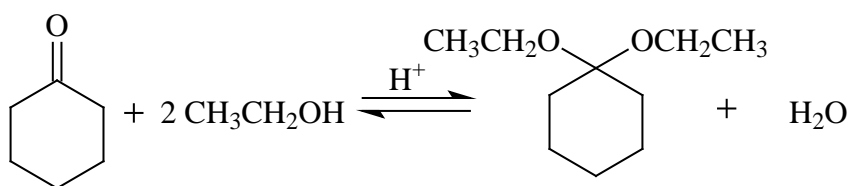


Figura 4.4.2. Reacción entre ciclohexanona y etanol

A partir de ciclohexanona y butanol se sintetizará el dibutil acetal de la ciclohexanona según la reacción mostrada en la siguiente figura (Figura 4.4.3).

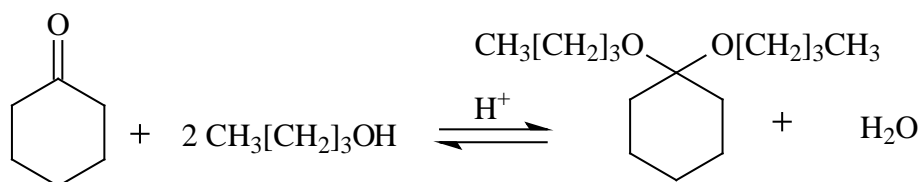


Figura 4.4.3. Reacción entre ciclohexanona y butanol

También se ha estudiado la reacción de la 2-pentanona con butanol, donde se produce el dibutil acetal de la 2-pentanona según la reacción mostrada en la siguiente figura (Figura 4.4.4).

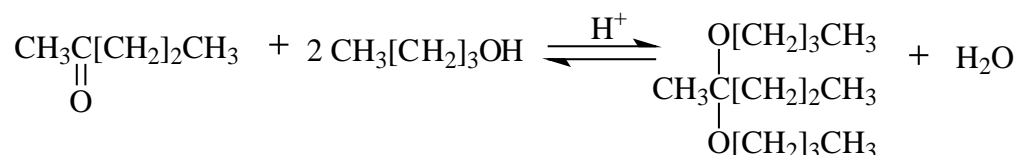


Figura 4.4.4. Reacción entre 2-pentanona y butanol

Otra cetona que se ha utilizado en este estudio ha sido la benzofenona que se ha hecho reaccionar con butanol.

La reacción entre la benzofenona y el butanol dará lugar a la formación del dibutil acetal de la benzofenona según la reacción mostrada en la siguiente figura (Figura 4.4.5).

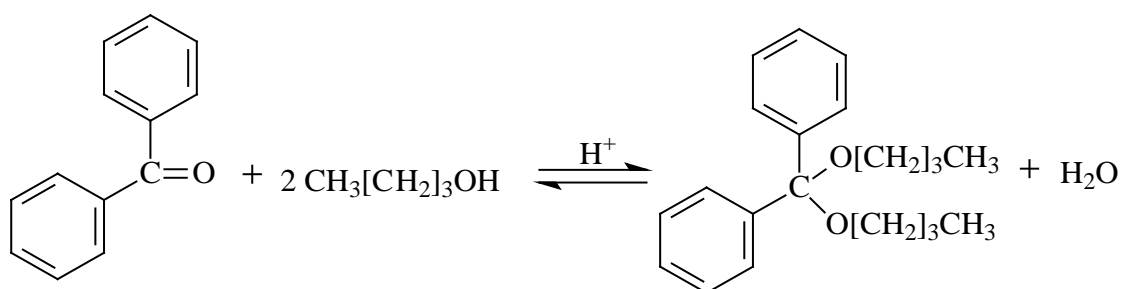


Figura 4.4.5. Reacción entre benzofenona y butanol

De esta forma, se estudia la reacción de una cetona sobre un ciclo (ciclohexanona), sobre una cadena alifática abierta (2-pentanona) y unida a un anillo aromático (benzofenona).

4.4.2. Influencia del catalizador

En la siguiente tabla (Tabla 4.4.1) se muestra el rendimiento obtenido en las reacciones entre la ciclohexanona y el butanol, en las condiciones de referencia (60°C y relación molar cetona/alcohol 1/2), utilizando distintos catalizadores.

**Tabla 4.4.1. Reacciones entre ciclohexanona y butanol (Temperatura: 60 °C;
Cetona/Alcohol: 1/2; Catalizador: 2 %; Tiempo: 30 min)**

Reacción	Catalizador	Rendimiento, %	Selectividad, %
3	MN3	32,1	94,4
9	MS1	35,3	96,7
14	MS2	36,0	95,7
16	MS3	35,0	95,1

A la vista de lo mostrado en la tabla anterior (Tabla 4.4.1) no se observan diferencias significativas en los rendimientos obtenidos empleando los distintos catalizadores ácidos, aunque el rendimiento es algo inferior en el carbón tratado con ácido nítrico (MN3). Esto implica que se ha llegado al equilibrio de la reacción, ya que como es bien conocido, la acción de catalizador no influye en el punto de equilibrio, sino solamente en la velocidad de la reacción. Este equilibrio se alcanza con gran rapidez y los subproductos obtenidos (compuestos de adición cetónica) se encuentran en pequeña cantidad.

Las muestras tomadas a tiempos de reacción más prolongados muestran rendimientos similares.

La selectividad no es absoluta ya que hay que tener en cuenta la formación de los compuestos de adición cetónica a partir de la reacción de condensación aldólica, en la que dos moléculas de cetona condensan para formar un aldol.

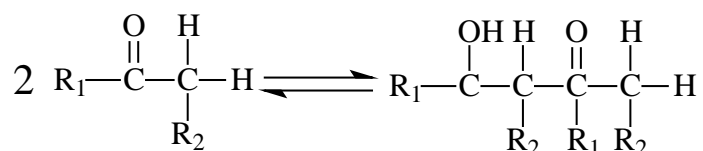


Figura 4.4.6 Esquema general de la reacción de condensación aldólica

Estos compuestos sufren deshidratación con facilidad. Esta reacción se ve favorecida en nuestro caso por la existencia de un catalizador ácido.

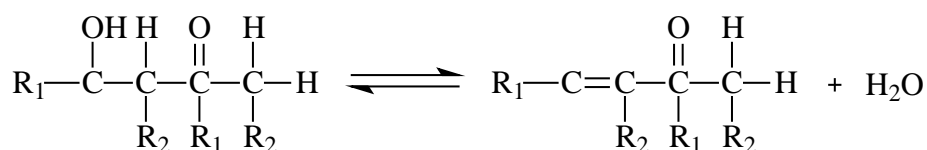


Figura 4.4.7. Reacción de deshidratación del aldol

4.4.3. Influencia del alcohol

En la siguiente tabla (Tabla 4.4.2) se muestra el rendimiento obtenido en las reacciones entre la ciclohexanona y los distintos alcoholes utilizando además distintos catalizadores.

Tabla 4.4.2. Reacciones ciclohexanona (Temperatura: 60 °C; Cetona/Alcohol: 1/2; % Catalizador: 2 %; Tiempo: 30 min)

Reacción	Alcohol	Catalizador	Rendimiento, %	Selectividad, %
3	Butanol	MN3	32,1	94,4
9	Butanol	MS1	35,3	96,7
14	Butanol	MS2	36,0	95,7
16	Butanol	MS3	35,0	95,1
19	Etanol	MN3	25,5	100
21	Etanol	MS1	26,5	100
23	Etanol	MS2	25,0	100
24	Etanol	MS3	24,4	100
26	Metanol	MN3	37,7	96,2
28	Metanol	MS1	37,9	94,5
30	Metanol	MS2	36,6	94,8
31	Metanol	MS3	35,9	95,0

Según se muestra en la tabla anterior (Tabla 4.4.2) ocurre para todos los catalizadores que, empleando las mismas condiciones experimentales, la reacción entre la ciclohexanona y el metanol es la que mejores rendimientos de acetal produce, seguida de las reacciones con butanol, siendo la reacción con etanol la que peores resultados ofrece.

En cuanto al producto de condensación carbonílica, su presencia está relacionada con el alcohol, siendo inexistente en el caso de las reacciones con etanol. Los resultados, similares para todos los catalizadores para una reacción dada y similares también a los

obtenidos a mayores tiempos de reacción indican que se ha llegado rápidamente al equilibrio.

Tabla 4.4.3. Reacciones ciclohexanona sin catalizador (Temperatura: 60 °C; Cetona/Alcohol: 1/2)

Reacción	Alcohol	Rendimiento, %	Selectividad, %	Tiempo, min
18	Etanol	0	-	30
		1,1	100	300
25	Metanol	5,7	69,5	30
		12,0	85,1	120

La ausencia de catalizador no impide el progreso de la reacción, pero disminuye enormemente la velocidad de la misma, como se observa al comparar los datos de las dos tablas anteriores (Tablas 4.4.2 y 4.4.3). El resultado es más evidente en la reacción con etanol, que al cabo de 300 minutos solamente ha conseguido una conversión en acetal del 1,1%. En la reacción con metanol, la diferencia entre usar catalizador o no usarlo es menor, pero el empleo del catalizador mejora la selectividad de la reacción.

4.4.4. Influencia de la cantidad de catalizador

En la siguiente tabla (Tabla 4.4.4) se muestran los resultados de las reacciones de ciclohexanona con butanol empleando distintas cantidades de catalizador.

Tabla 4.4.4. Reacciones ciclohexanona (Alcohol: Butanol; Temperatura: 60 °C; Cetona/Alcohol: 1/2).

Reacción	Cat, %	Catalizador	Rendimiento, %	Selectividad, %	t, min
1	0,5	MN3	11,2	81,8	30
			28,5	94,1	120
2	1	MN3	24,7	88,2	30
			31,3	94,0	120
3	2	MN3	32,1	94,4	30
4	5	MN3	26,4	94,3	30
9	2	MS1	35,3	96,7	30
10	5	MS1	35,2	95,1	30
14	2	MS2	36,0	95,7	30
15	5	MS2	32,8	95,3	30
16	2	MS3	35,0	95,1	30
17	5	MS3	30,3	94,1	30

Según los resultados obtenidos, el valor óptimo parece ser del 2%, ya que se obtiene el mismo o mejor rendimiento que al emplear un 5% de catalizador. La fuerza ácida al emplear solamente un 2% de catalizador debe ser suficiente para llegar al equilibrio en menos de 30 minutos. El exceso de catalizador puede disminuir el rendimiento de la reacción, probablemente por una adsorción diferencial del acetal obtenido, ya que los carbones activados son conocidos por sus propiedades adsorbentes.

En la tabla anterior (Tabla 4.4.4) se muestran además ensayos con cantidades del catalizador MN3 inferiores al 2%. En este caso se observa que no se ha llegado al equilibrio en 30 minutos, aunque se acercan al mismo a los 120 minutos. La conversión en acetal a distintos tiempos está relacionada con la cantidad de catalizador empleada. También se puede observar que, al emplear cantidades pequeñas del catalizador aumenta la proporción de subproductos.

4.4.5. Influencia de la proporción molar cetona/alcohol

En la siguiente tabla (Tabla 4.4.5) se muestran los rendimientos obtenidos para distintos valores de relación molar entre la cetona y el alcohol.

Tabla 4.4.5. Reacciones ciclohexanona (Temperatura: 60 °C; Catalizador: 2%)

Reacción	Alcohol	Cet/Alc	Cat.	Rendimiento, %	Selectividad, %	t, min
3	Butanol	1/2	MN3	32,1	94,4	30
				20,9	92,5	30
5	Butanol	1/4	MN3	43,0	96,6	120
				46,2	96,5	240
6	Butanol	1/6	MN3	15,8	91,3	30
				41,8	97,7	120
9	Butanol	1/2	MS1	35,3	96,7	30
11	Butanol	1/4	MS1	52,6	98,0	30
26	Metanol	1/2	MN3	37,7	96,2	30
27	Metanol	1/4	MN3	50,2	95,8	30
28	Metanol	1/2	MS1	37,9	94,5	30
29	Metanol	1/4	MS1	51,7	97,0	30
19	Etanol	1/2	MN3	25,5	100,0	30
20	Etanol	1/4	MN3	33,9	95,0	30
21	Etanol	1/2	MS1	26,5	100,0	30
22	Etanol	1/4	MS1	35,3	94,6	30

En todos los casos se observa que a medida que se aumenta la proporción de alcohol respecto a la de la cetona se produce un aumento en el rendimiento final del acetal formado. Este efecto es el esperado ya que aumentando la proporción de alcohol estamos favoreciendo el desplazamiento de la reacción de equilibrio hacia la formación del producto.

Únicamente en el caso de la reacción ciclohexanona-butanol utilizando como catalizador el carbón MN3 es necesario dejar transcurrir mayor tiempo para obtener un mayor rendimiento del acetal. Esto puede ser debido a que este catalizador es el menos activo de todos (Tabla 4.4.1) y el efecto de aumentar la dilución de uno de los reactivos (cetona) sea más importante que el desplazamiento del equilibrio citado anteriormente.

4.4.6. Influencia de la temperatura

En las siguientes tablas se muestran los rendimientos obtenidos en las reacciones de ciclohexanona y benzofenona con butanol (Tablas 4.4.6 y 4.4.7) empleando distintas temperaturas de reacción.

Tabla 4.4.6. Reacciones ciclohexanona (Alcohol: Butanol; Cetona/Alcohol: 1/2; Catalizador: 2%; Tiempo: 30 min)

Reacción	Temperatura, °C	Cat.	Rendimiento, %	Selectividad, %
3	60	MN3	32,0	94,4
7	100	MN3	28,2	91,6
9	60	MS1	35,3	96,7
12	100	MS1	28,3	95,0

Tabla 4.4.7. Reacciones benzofenona (Alcohol: Butanol; Catalizador: 2%; Tiempo: 30 min).

Reacción	Temperatura, °C	Cet/Alc	Cat.	Rendimiento, %	Selectividad, %
32	60	1/2	MS1	0,12	100
34	100	1/2	MS1	0,88	100
33	60	1/4	MS1	0,0	-
35	100	1/4	MS1	1,2	100

Tal como se observa en los resultados mostrados en la Tabla 4.4.6, el aumento de la temperatura de reacción disminuye el rendimiento de la reacción. En el caso de las reacciones benzofenona-butanol se aprecia un cierto aumento de la velocidad, ya que por

ejemplo, mientras que en la reacción 33 a los 30 minutos no se había generado ningún producto en el caso de la reacción 35 a los 30 minutos ya se había formado el acetal.

4.4.7. Influencia de la cetona

En la siguiente tabla (Tabla 4.4.8) se exponen los resultados de las reacciones con las distintas cetonas estudiadas empleando las mismas condiciones.

Tabla 4.4.8. Alcohol: Butanol; Temperatura: 60 °C; Catalizador: MS1; % Catalizador: 2%; Tiempo: 30 min)

Reacción	Cetona	Cet/Alc	Rendimiento, %	Selectividad, %
9	Ciclohexanona	1/2	35,3	96,7
37	2-pentanona	1/2	5,6	100
32	Benzofenona	1/2	0,12	100
11	Ciclohexanona	1/4	52,6	98,0
38	2- pentanona	1/4	6,6	100
33	Benozofenona	1/4	0,0	-

Tal como se muestra en la tabla anterior, la ciclohexanona es, de las tres cetonas estudiadas, la que reacciona con el alcohol en una mayor proporción para producir el acetal. La benzofenona prácticamente no reacciona con el alcohol y la 2-pentanona lo hace en una proporción intermedia.

La adición del alcohol al grupo carbonilo es una reacción de adición nucleofílica mientras que la adición del alcohol al hemiacetal es una reacción de sustitución nucleofílica. Además tal como se puede apreciar en el mecanismo de la reacción se forma un catión estabilizado por resonancia y la generación de este catión es el paso que determina la velocidad, tanto para la formación de acetales como para la reacción inversa (Morrison y Boyd, 1999).

La reactividad de las acetonas y aldehídos en este tipo de reacciones viene determinada por dos factores: estéricos y electrónicos.

El aumento del volumen de los sustituyentes unidos al grupo carbonilo disminuye su reactividad. Esto hace que los aldehídos, donde uno de los sustituyentes es un hidrógeno sean más reactivos que las cetonas. Puede explicarse considerando que en la formación del intermedio tetraédrico aumenta la congestión estérica al unirse un nuevo grupo al carbono y al reducirse los ángulos de enlace desde un valor de 120° hasta 109,5°.

Además, en las cetonas el carbono está unido a dos grupos R, que si son grupos alquilos o arilos, presentan un efecto inductivo de cesión electrónica que estabiliza al carbono del carbonilo cargado positivamente, de forma que es menos reactivo pero también estabilizaría al catión estabilizado por resonancia, por lo que probablemente este efecto no sea significativo.

En el caso de la benzofenona, este es un compuesto aromático ya que cumple la regla de Hückel ($4n+2$ electrones π). Al producirse la reacción de adición sobre el carbono carbonílico, dicha aromaticidad de la molécula completa se pierde, dando lugar a una molécula menos estable, y que posee dos anillos aromáticos de benceno no conjugados entre sí. Esta disminución de su estabilidad es la que explica la falta de reactividad de la benzofenona.

La reacción que mejores rendimientos produce es la que se produce entre la ciclohexanona y el butanol. Esto puede deberse a que la ciclohexanona presenta tensión en el anillo debido a la presencia de un carbono con configuración sp^2 (el carbono carbonílico). Esta tensión inestabiliza a la ciclohexanona frente a cetonas de cadena abierta lo que da lugar a una mayor reactividad.

4.4.8. Reacciones con extracción de agua

En algunas reacciones se puede extraer el agua generada durante el transcurso de la reacción mediante destilación. Los rendimientos que se han obtenido en estas reacciones se muestran en las siguientes tablas (Tablas 4.4.9 y 4.4.10):

Tabla 4.4.9. Reacciones benzofenona (Alcohol: Butanol; Catalizador: 2%; Cetona/Alcohol: 1/4)

Reacción	T, °C	Cat.	Rendimiento, %	Selectividad, %	t, min
33	60	MS1	0,5	100	240
36	Destilación	MS1	13,3	100	240

**Tabla 4.4.10. Reacciones ciclohexanona (Alcohol: Butanol; Catalizador: 2%;
Cetona/Alcohol: 1/4)**

Reacción	T, °C	Cat.	Rendimiento, %	Selectividad, %	t, min
5	60	MN3	20,9	92,5	30
			43,0	96,6	120
			46,2	96,5	240
8	Destilación	MN3	29,1	94,8	30
			65,4	98,3	120
			80,4	80,4	240
11	60	MS1	52,6	98,0	30
			51,3	97,3	120
			51,6	97,5	240
13	Destilación	MS1	39,1	97,8	30
			58,5	95,0	120
			85,7	94,9	240

Como era de esperar, con la extracción del agua, el equilibrio de la reacción se desplaza hacia la formación del acetal. Se observa en los datos presentados en las tablas anteriores que los rendimientos finales de acetal a los que se llega son mayores en condiciones de destilación. Aunque tal y como se pone de manifiesto en la tabla 4.4.10 se alcance el equilibrio a tiempos mayores que en condiciones normales.

4.4.9. Reacciones con TEOF (ortoformiato de trietilo)

Un método alternativo de protección/desprotección de aldehídos y cetonas (Pério et al., 1997) es la reacción con ortoésteres, como el TEOF. La reacción de este compuesto con un grupo carbonílico da lugar, de forma reversible, a la formación de acetales. Esta reacción requiere de catálisis ácida, y los más utilizados son los ácidos de Brønsted.

Una ventaja de usar estos compuestos en esta síntesis, es que capturan el agua formada en la reacción, desplazando el equilibrio hacia la formación de acetales (Kumamoto et al., 2005). Se ha empleado este método con objeto de desplazar el equilibrio y conseguir así un mayor rendimiento.

Los ortoésteres se han empleado en estas reacciones como único reactivo acetilante (Pério et al., 1997; Kumamoto et al., 2005) o mezclado con el alcohol correspondiente (Gregg et al., 2008).

En nuestro caso, se han empleado ambas opciones. La reacción de ciclohexanona solamente con TEOF ha dado lugar a los rendimientos mostrados en la siguiente tabla (Tabla 4.4.11). Los rendimientos que se han obtenido empleando únicamente TEOF son inferiores, a los que se obtienen añadiendo además etanol (Tabla 4.4.12). Están influenciados por la acidez del catalizador, ya que son más elevados con los catalizadores más ácidos. Los rendimientos limitados indican que no se ha llegado al equilibrio, aunque el tiempo de reacción se ha prolongado hasta 240 minutos. La proporción 1 a 4 entre la cetona y TEOF equivale a un mol de cetona por 4/3 moles de TEOF, ya que cada molécula de esta sustancia equivale a la acción alquilante de tres moléculas de etanol.

Tabla 4.4.11. Reacciones ciclohexanona (Temperatura: 60 °C; Catalizador: 2%; Cetona/TEOF: 1/4)

Reacción	Cat.	Rendimiento, %	Selectividad, %	Tiempo, min
39	No Catalizador	0	100	240
		0	100	30
40	MN3	1,0	100	120
		2,0	100	240
41	MS1	2,6	100	30
		6,9	100	120
		9,5	100	240

En cambio, al emplear mezclas TEOF/etanol (Tabla 4.4.12) se pueden obtener mejores rendimientos. El resultado se encuentra fuertemente influido por el catalizador empleado. El uso de un catalizador no ácido (Merck) da lugar a unos bajos resultados de rendimiento incluso a 240 minutos de tiempo de reacción. Estos resultados mejoran al emplear un carbón ácido (MN3) cuyo resultado a 360 minutos es similar al que se obtenía solamente con alcohol. Y los resultados son claramente mejores al emplear el catalizador de mayor acidez (MS1). Como sucede con el método de extracción de agua por destilación, se pueden conseguir mejores rendimientos finales pero a costa de un mayor tiempo de reacción.

Tabla 4.4.12. Reacciones ciclohexanona (Temperatura: 60 °C, % Catalizador: 2%;
Cetona/TEOF + Etanol: 1/4)

Reacción	Cat.	Rendimiento, %	Selectividad, %	Tiempo, min
42	M0	0	100	30
		5,7	100	120
		8,0	100	240
43	MN3	2,0	100	30
		11,4	100	120
		19,0	100	240
		22,1	100	360
44	MS1	9,2	100	30
		51,1	100	120
		73,0	100	240

4.5. ADSORCIÓN DE ANISOL Y FENOL EN DISCONTINUO

4.5.1. Estudio cinético de la adsorción de anisol

Se ha llevado a cabo el estudio cinético de la adsorción de anisol, en disolución acuosa y modo discontinuo, para todos los carbones de kenaf así como para los carbones comerciales seleccionados: M0, MN3 y MS1.

Se ha estudiado el proceso cinético de adsorción a una temperatura de 25 °C, pH 7,0 y fuerza iónica de 0,01 M, partiendo en todos los casos de una concentración inicial de anisol de 100 mg L⁻¹. La variable estudiada en todas ellas ha sido la concentración de carbón de forma que se han estudiado las concentraciones 0,1, 0,25, 0,5, 1 y 2 g L⁻¹.

Se muestran a continuación las gráficas de la cinética correspondientes a cada uno de los carbones estudiados.

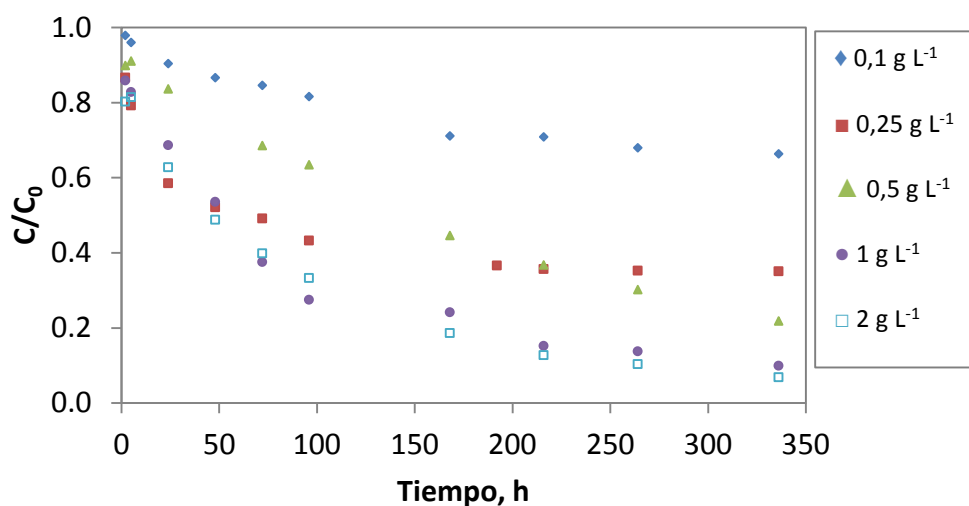


Figura 4.5.1. Cinética de adsorción de anisol de la muestra M0

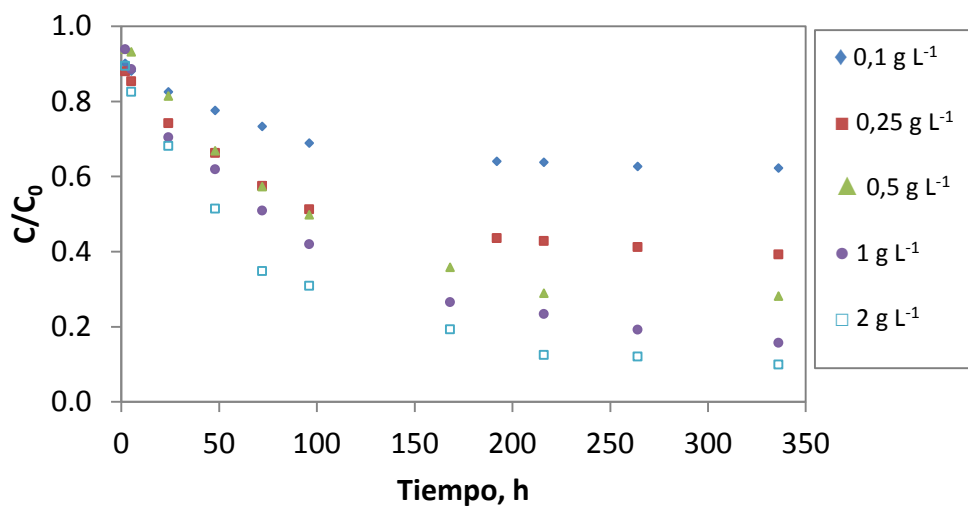


Figura 4.5.2. Cinética de adsorción de anisol de la muestra MN3

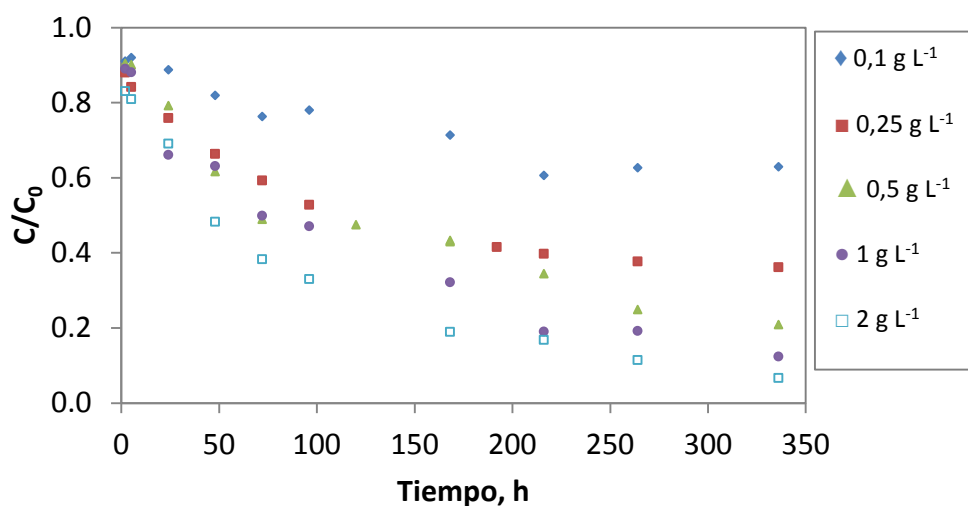


Figura 4.5.3. Cinética de adsorción de anisol de la muestra MS1

En todos los carbones Merck se observa una adsorción rápida inicial que se ralentiza alrededor de las 20 horas, pero no se observan comportamientos distintos en función del adsorbente empleado. Tampoco se observa una cinética diferente en función de la concentración, excepto en la cantidad eliminada.

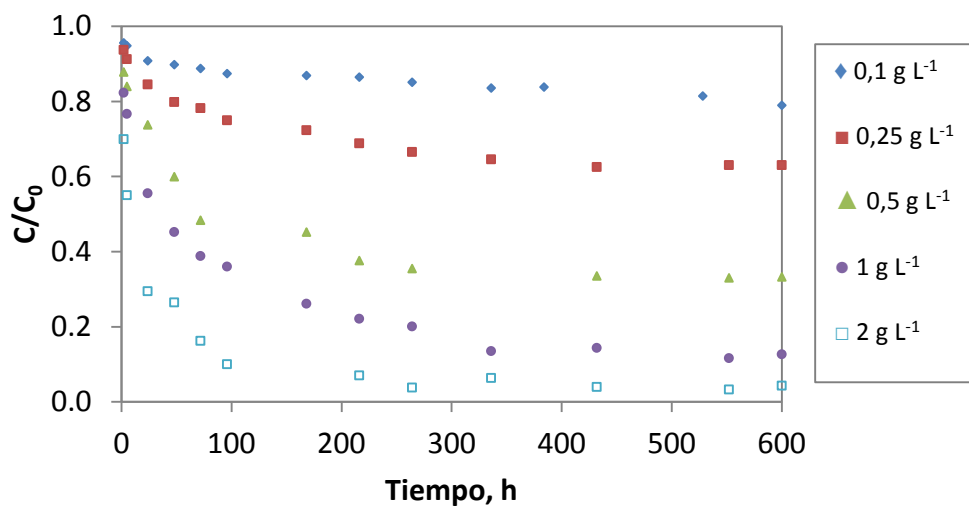


Figura 4.5.4. Cinética de adsorción de anisol de la muestra KA

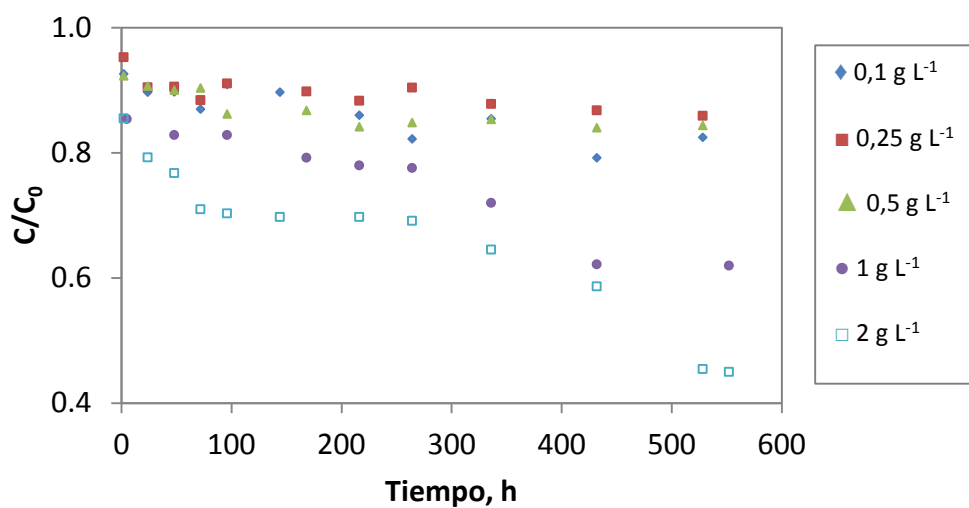


Figura 4.5.5. Cinética de adsorción de anisol de la muestra KAN3

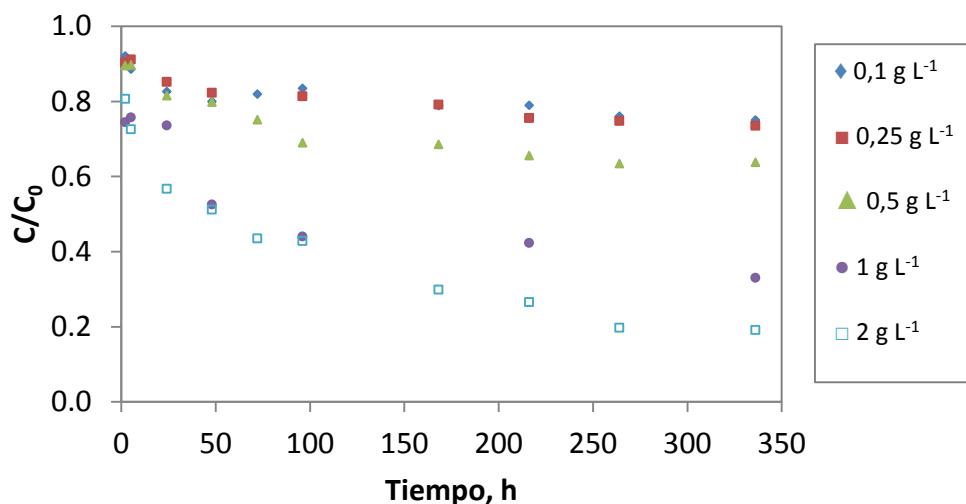


Figura 4.5.6. Cinética de adsorción de anisol de la muestra KAS1

En los adsorbentes preparados de kenaf y activados con aire se pueden observar varios comportamientos distintos. La cantidad de anisol eliminada de la disolución disminuye en el orden KA>KAS1>KAN3. Además, es mucho más rápida en KA que con cualquiera de los otros carbones mostrados, incluyendo los Merck. Además, con las mayores concentraciones probadas y con el carbón KAN3, se puede observar que a partir de unas 300 horas se incrementa la cantidad adsorbida, con lo que aparentemente sería una segunda fase de la adsorción.

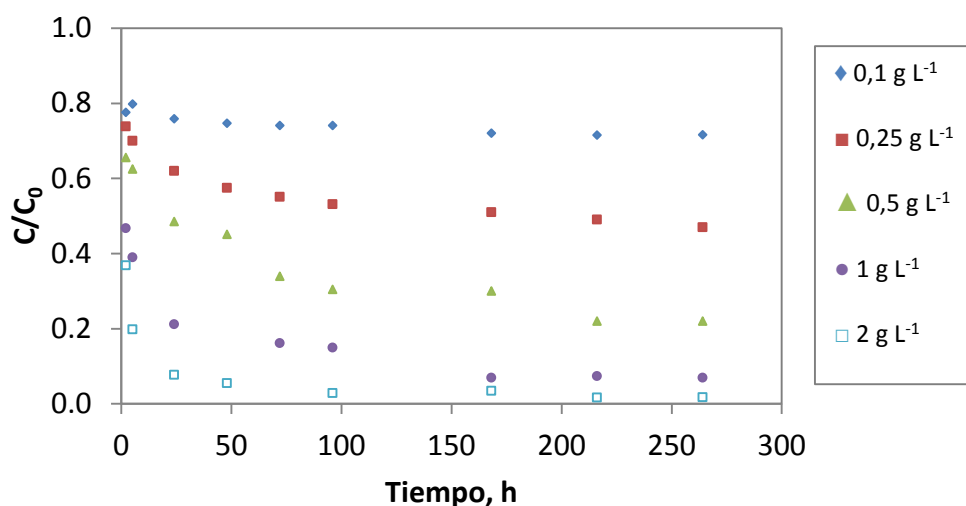


Figura 4.5.7. Cinética de adsorción de anisol de la muestra KC

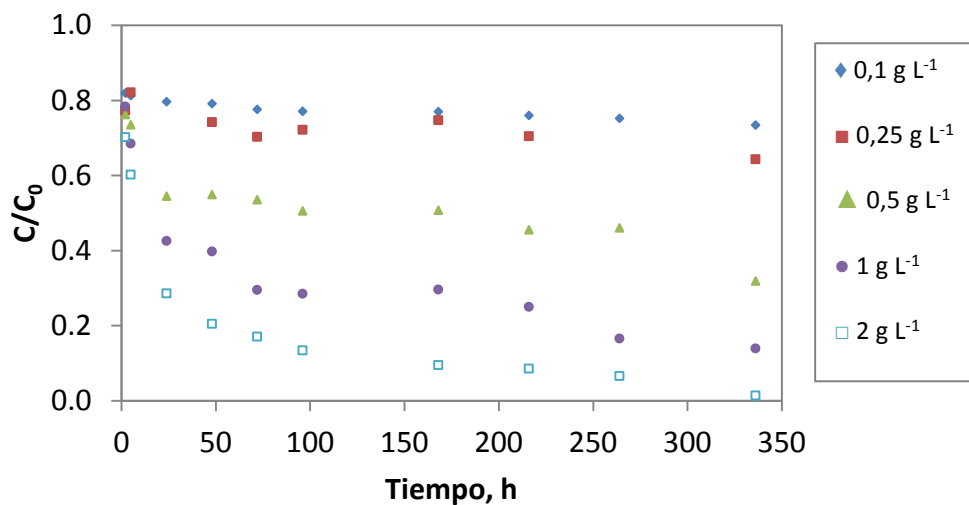


Figura 4.5.8. Cinética de adsorción de anisol de la muestra KCN3

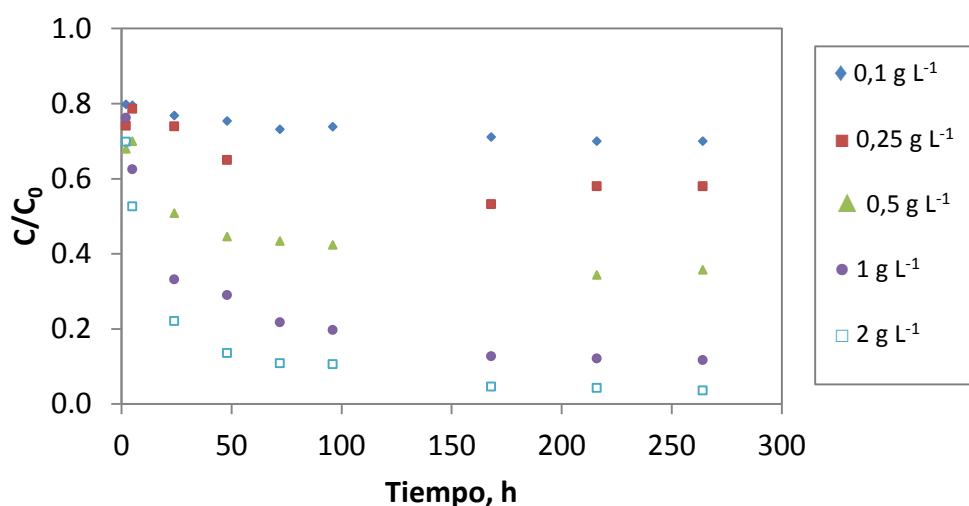


Figura 4.5.9. Cinética de adsorción de anisol de la muestra KCS1

En los carbones de la serie KC el comportamiento es más parecido entre sí. Presentan una gran capacidad de eliminación de anisol en un periodo corto de tiempo, al igual que KA. El mejor carbón activado de las tres series es KC si nos atenemos a la gráfica, ya que elimina la mayor parte del anisol con alta carga de carbón activado (2 g L⁻¹) y en poco tiempo.

Con el fin de conocer mejor la cinética del proceso de adsorción de anisol en los diferentes carbones, se han ajustado los datos a las ecuaciones cinéticas que más se emplean en este tipo de casos. Concretamente estos modelos son: modelo cinético de pseudo-primer orden, modelo cinético de pseudo-segundo orden, ecuación de Elovich, modelo de Natarajan y Khalaf, y modelo de Bhattacharya y Venkobachar. Además se han aplicado los modelos de Bangham, de difusión intraparticular (Weber y Morris) y de difusión en la película líquida, con el fin conocer cuál es la etapa controlante del proceso de adsorción. Las ecuaciones referentes a dichos modelos cinéticos ya se han descrito en el Capítulo 1.

Se han aplicado en su forma no lineal empleando la herramienta Solver minimizando el valor del error obtenido. En estos casos pueden emplearse varias ecuaciones matemáticas para el cálculo del error según se describe en la bibliografía (Kaur et al., 2015). En este trabajo se ha preferido la ecuación que se muestra a continuación:

$$\text{Error} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (|q_{e,\text{calc}} - q_{e,\text{exp}}|)_i \quad [4.5.1]$$

En la tabla 4.5.1 se muestran los valores del error obtenido resultante de la aplicación de los distintos modelos cinéticos en su forma de ecuación no lineal, a los resultados de adsorción de anisol de los carbones Merck, con las distintas concentraciones de carbón empleadas.

Tabla 4.5.1. Valores del error de la aplicación de los distintos modelos a los carbones Merck

		0,1 g L ⁻¹	0,25 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
Pseudo-primer orden	M0	10,6	16,7	5,5	3,1	2,3
	MN3	23,5	11,4	6,4	2,4	1,5
	MS1	26,5	11,8	8,0	4,5	1,9
Pseudo-segundo orden	M0	10,3	7,3	5,0	2,6	1,9
	MN3	16,7	7,5	5,1	3,6	1,2
	MS1	28,2	9,2	5,3	3,4	1,4
Elovich	M0	31,4	7,8	11,3	3,8	2,5
	MN3	15,4	9,9	13,6	4,6	1,7
	MS1	24,3	12,4	7,7	4,5	1,5
Natarajan y Khalaf	M0	51,6	66,6	8,7	6,4	3,9
	MN3	107,1	51,8	21,8	6,8	4,5
	MS1	98,8	49,5	14,0	6,2	3,1
Bhattacharya y Venkobachar	M0	10,2	15,6	3,9	3,6	2,7
	MN3	23,0	11,9	4,0	5,0	1,5
	MS1	25,5	11,1	8,1	4,1	2,1

A la vista de los resultados que se muestran en la tabla 4.5.1 resulta ser el modelo cinético de pseudo-segundo orden el que mejor explica la adsorción de anisol en estos carbones mientras que el que peor lo hace es el de Natarajan y Khalaf. Los menores valores del error se obtienen en todos los casos a mayores concentraciones de carbón en la disolución.

Además este resultado viene corroborado por los valores de r^2 obtenidos en el ajuste lineal que se muestran a continuación (Tabla 4.5.2).

Tabla 4.5.2. Valores de r^2 de la aplicación del modelo de pseudo-segundo orden

	Coeficiente de regresión, r^2				
	0,1 g L ⁻¹	0,25 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
M0	0,980	0,999	0,972	0,996	0,995
MN3	0,996	0,997	0,975	0,988	0,994
MS1	0,988	0,995	0,984	0,989	0,995

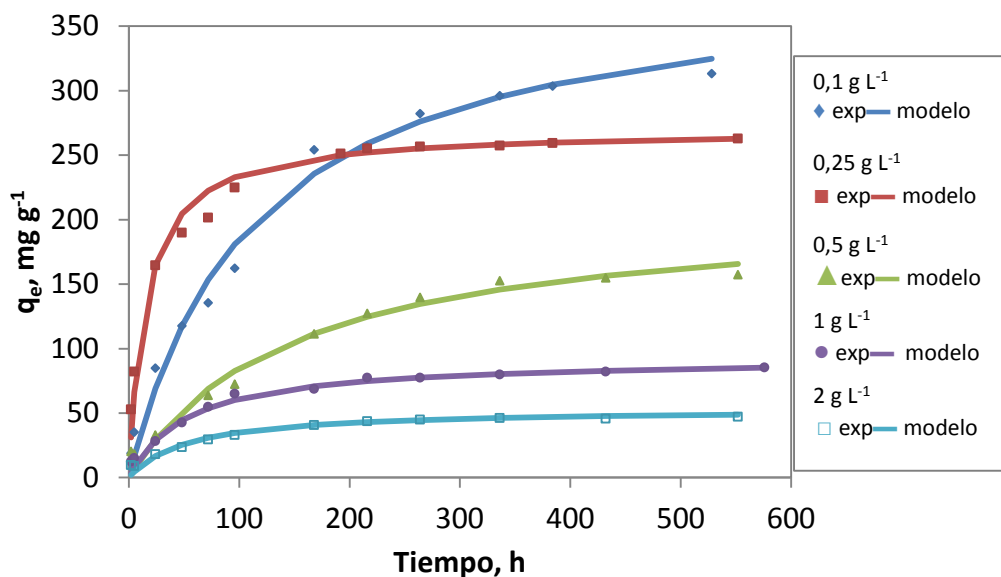


Figura 4.5.10. Representación de los datos cinéticos experimentales y los calculados por el modelo de pseudo-segundo orden para la muestra M0

En la gráfica anterior (Figura 4.5.10) se representan a modo de ejemplo los datos experimentales y los que se obtienen mediante aplicación del modelo de pseudo-segundo orden para la muestra M0 y para las distintas concentraciones. Se observa como este modelo cinético ajusta bastante bien los datos experimentales y lo hace mejor cuanto mayor es la concentración.

En la tabla 4.5.3 se muestran los parámetros del ajuste de los datos cinéticos al modelo de pseudo-segundo orden para los carbones Merck.

Tabla 4.5.3. Parámetros del ajuste al modelo cinético de pseudo-segundo orden

		0,1 g L ⁻¹	0,25 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
MO	$q_e, \text{mg g}^{-1}$	394,45	270,12	210,00	92,84	53,47
	$k_2, \text{g h}^{-1} \text{mg}^{-1} \cdot 10^{-4}$	0,22	2,41	0,32	2,06	3,55
MN3	$q_e, \text{mg g}^{-1}$	423,69	269,66	202,73	84,80	49,79
	$k_2, \text{g h}^{-1} \text{mg}^{-1} \cdot 10^{-4}$	0,68	0,95	0,43	1,85	3,66
MS1	$q_e, \text{mg g}^{-1}$	340,52	293,06	173,28	97,22	49,96
	$k_2, \text{g h}^{-1} \text{mg}^{-1} \cdot 10^{-4}$	1,69	0,65	0,71	1,38	3,77

Según lo mostrado en la tabla 4.5.3 el valor de q_e crece al disminuir la concentración de carbón aunque no llega a mantenerse en un valor constante, lo que indica que el carbón no ha llegado a saturarse con la menor proporción de carbón empleada. Además, no se observan diferencias significativas entre los distintos carbones respecto a los valores de q_e .

Los valores de q_e que llegan a obtenerse son bastante elevados, con lo que se puede decir que la adsorción de anisol resulta favorable en estos carbones.

Respecto a la velocidad, para las menores concentraciones de carbón no se observa una tendencia clara, que puede deberse a los errores en el ajuste, aunque la velocidad de adsorción en todos los casos es mayor cuando se emplean las mayores cantidades de carbón, 1 y 2 g L⁻¹.

El proceso de adsorción consta de las siguientes etapas: difusión externa del adsorbato, difusión del adsorbato a través de los poros del adsorbente y el proceso de adsorción propiamente dicho. La aplicación de estos modelos cinéticos no ofrece información acerca de cuál pudiera ser la etapa controlante del proceso de adsorción. Es por ello que se han aplicado además los modelos de Bangham, de difusión intrapartícula y el modelo de difusión en la película líquida. Los valores que se obtienen al aplicar estos modelos se muestran a continuación (Tabla 4.5.4).

Tabla 4.5.4. Valores del error de la aplicación de los distintos modelos a los carbones Merck

		0,1 g L ⁻¹	0,25 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
Bangham	M0	11,8	12,2	6,4	2,2	1,2
	MN3	14,1	8,9	4,3	3,7	1,0
	MS1	20,9	9,7	5,1	2,9	1,0
Difusión intrapartícula	M0	14,7	52,4	9,1	10,5	6,0
	MN3	60,5	33,7	8,7	7,5	4,4
	MS1	51,7	33,9	11,2	6,9	5,5
Difusión en la película líquida	M0	10,1	17,7	5,2	3,1	2,3
	MN3	23,5	11,6	6,2	5,0	1,5
	MS1	26,1	11,1	8,0	4,3	1,9

Según los errores obtenidos puede asumirse que no se cumple ninguno de los modelos en todos los casos, aunque parece que el modelo de Bangham puede indicar que en algunos de ellos la difusión en los poros es el factor limitante (Tutem et al., 1998; Wang et al., 2007; Bilgili, 2006). Esto puede ser debido a que la difusión en los microporos sea dificultosa para el anisol, mientras que la difusión en poros de mayor anchura no presente ningún tipo de retención. Los valores de r^2 en el ajuste lineal (Tabla 4.5.5) sugieren el mismo resultado, el modelo de Bangham parece ajustarse a algunos de los casos pero no puede afirmarse de forma inequívoca.

Tabla 4.5.5. Valores de r^2 de la aplicación del modelo de Bangham a los carbones Merck

		Coeficiente de regresión, r^2				
		0,1 g L ⁻¹	0,25 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
M0		0,990	0,953	0,976	0,983	0,968
MN3		0,983	0,985	0,983	0,926	0,992
MS1		0,896	0,982	0,974	0,975	0,974

En la siguiente tabla (Tabla 4.5.6) se muestran los parámetros que se obtienen de la aplicación de este modelo.

Tabla 4.5.6. Parámetros del ajuste del modelo de Bangham a los carbones Merck

		0,1 g L ⁻¹	0,25 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
M0	K, L/g	0,18	0,83	0,06	0,07	0,04
	a	0,54	0,29	0,64	0,58	0,57
MN3	K, L/g	0,81	0,39	0,06	0,07	0,04
	a	0,31	0,39	0,67	0,60	0,60
MS1	K, L/g	0,48	0,36	0,10	0,05	0,04
	a	0,38	0,42	0,55	0,63	0,58

Los parámetros que se obtienen de la aplicación de la ecuación cinética de Bangham no ofrecen información acerca de la velocidad del proceso.

En el caso de los carbones de kenaf también se han aplicado los mismos modelos cinéticos para todas las concentraciones. En la tabla siguiente se muestran los errores que se obtienen en la aplicación de los distintos modelos cinéticos en su forma no lineal.

Tabla 4.5.7. Valores del error de la aplicación de los distintos modelos cinéticos a los carbones de kenaf

		0,1 g L ⁻¹	0,25 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
Pseudo-primer orden	KA	14,5	10,1	7,2	6,0	3,1
	KAN3	17,3	7,5	3,6	6,5	4,0
	KAS1	10,3	12,7	6,0	5,8	3,3
	KC	19,9	23,1	16,7	6,4	1,4
	KCN3	18,7	23,4	15,2	30,5	2,6
	KCS1	24,6	20,4	9,4	5,2	1,9
Pseudo-segundo orden	KA	11,5	7,6	5,5	3,3	1,4
	KAN3	16,9	5,8	3,2	3,1	1,8
	KAS1	9,0	7,7	4,6	4,4	2,3
	KC	18,1	17,9	12,6	3,1	0,5
	KCN3	22,5	16,1	10,3	4,9	1,3
	KCS1	21,1	16,8	5,4	2,1	0,6
Elovich	KA	3,7	5,3	5,5	1,1	1,7
	KAN3	16,8	3,8	2,2	3,4	2,1
	KAS1	10,6	9,0	2,6	2,1	0,8
	KC	4,8	2,4	5,3	2,2	1,4
	KCN3	10,6	12,2	4,5	2,3	1,7
	KCS1	7,5	12,3	3,8	3,8	2,5
Natarajan y Khalaf	KA	42,6	28,7	25,0	10,8	4,0
	KAN3	64,8	15,8	11,2	6,7	4,3
	KAS1	89,8	30,1	20,0	16,0	6,3
	KC	135,7	76,3	38,3	10,5	2,0
	KCN3	115,3	24,8	30,3	11,1	3,6
	KCS1	136,0	58,0	40,6	10,3	2,9
Bhattacharya y Venkobachar	KA	16,7	10,3	6,5	5,5	2,7
	KAN3	22,4	6,3	4,0	4,3	4,0
	KAS1	16,2	22,6	7,0	7,1	3,3
	KC	24,2	20,8	16,5	5,7	1,1
	KCN3	25,3	11,3	9,3	4,2	2,4
	KCS1	37,2	25,3	9,4	5,0	1,7

Los modelos que menor error presentan para estos carbones son el modelo de Elovich seguido del modelo de pseudo-segundo orden. Además al igual que ocurría en el caso de los carbones Merck, el modelo de Natarajan y Khalaf es el que peor ajusta los datos experimentales.

Por ello, en este caso se muestran a continuación los parámetros obtenidos mediante la aplicación de la ecuación de Elovich para los diferentes carbones y concentraciones.

Tabla 4.5.8. Parámetros del ajuste del modelo de Elovich a los carbones de kenaf

		0,1 g L ⁻¹	0,25 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
KA	a, mg g ⁻¹ h ⁻¹	36,3	12,7	16,2	12,6	50,0
	b, g mg ⁻¹	0,047	0,043	0,051	0,081	0,192
KAN3	a, mg g ⁻¹ h ⁻¹	255,0	43,9	78,0	30,0	1,5
	b, g mg ⁻¹	0,058	0,163	0,338	0,314	0,299
KAS1	a, mg g ⁻¹ h ⁻¹	472,6	17,4	9,3	50,0	6,2
	b, g mg ⁻¹	0,044	0,058	0,085	0,136	0,155
KC	a, mg g ⁻¹ h ⁻¹	680837,9	921,9	888,6	4596,6	822510,9
	b, g mg ⁻¹	0,056	0,044	0,062	0,125	0,362
KCN3	a, mg g ⁻¹ h ⁻¹	47905,6	26,3	100,0	39,3	54,9
	b, g mg ⁻¹	0,054	0,067	0,070	0,094	0,194
KCS1	a, mg g ⁻¹ h ⁻¹	518,0	353,0	546,0	82,0	134,0
	b, g mg ⁻¹	0,027	0,055	0,080	0,094	0,203

Se puede observar en la tabla 4.5.8 que aunque los errores obtenidos son pequeños, los valores del parámetro “a” de la ecuación no son razonables para el mejor ajuste obtenido en algunos de los casos. Además presentan grandes variaciones para el mismo carbón y distintas concentraciones, lo que parece indicar que, en general, este modelo no representa bien el proceso de adsorción.

Además como se ha comentado anteriormente, el modelo cinético de pseudo-segundo orden parece ser bueno para interpretar los resultados obtenidos, lo que por otra parte se verifica mediante el valor de r² que se obtiene cuando se aplica la ecuación en su forma lineal. Estos valores se muestran en la siguiente tabla (Tabla 4.5.9).

Tabla 4.5.9. Valores de r² de la aplicación del modelo de pseudo-segundo orden a los carbones de kenaf

Coeficiente de regresión, r ²					
	0,1 g L ⁻¹	0,25 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
KA	0,990	0,984	0,996	0,997	1,000
KAN3	0,966	0,979	0,989	0,965	0,960
KAS1	0,996	0,997	0,990	0,996	0,993
KC	0,998	0,997	0,998	1,000	1,000
KCN3	0,993	0,992	0,994	0,996	0,999
KCS1	0,997	0,996	0,999	0,999	1,000

En la siguientes figuras (Figuras 4.5.11 y 4.5.12) se muestran un par de ejemplos de cómo este modelo cinético ajusta los datos experimentales.

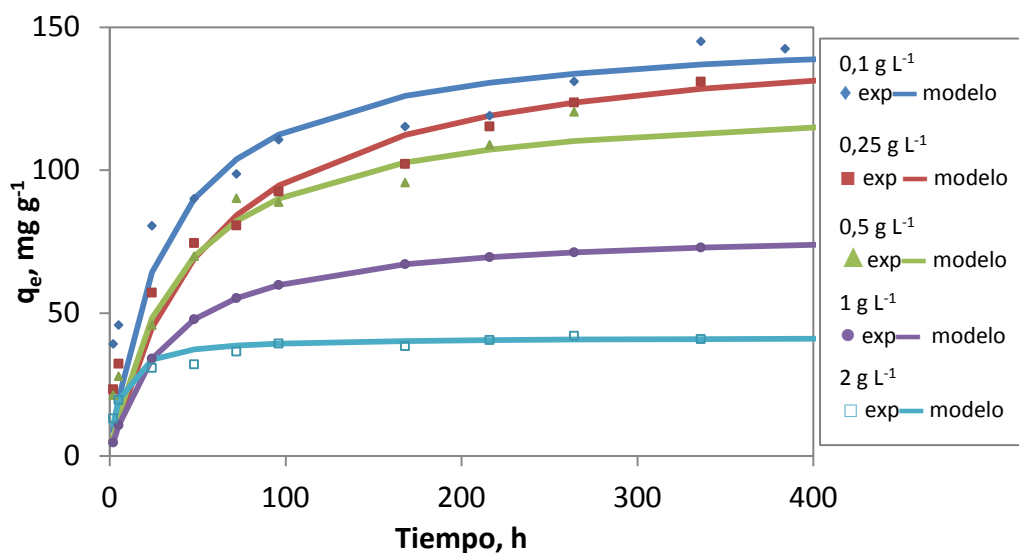


Figura 4.5.11. Representación de los datos cinéticos experimentales y los calculados mediante aplicación del modelo de pseudo-segundo orden para la muestra KA

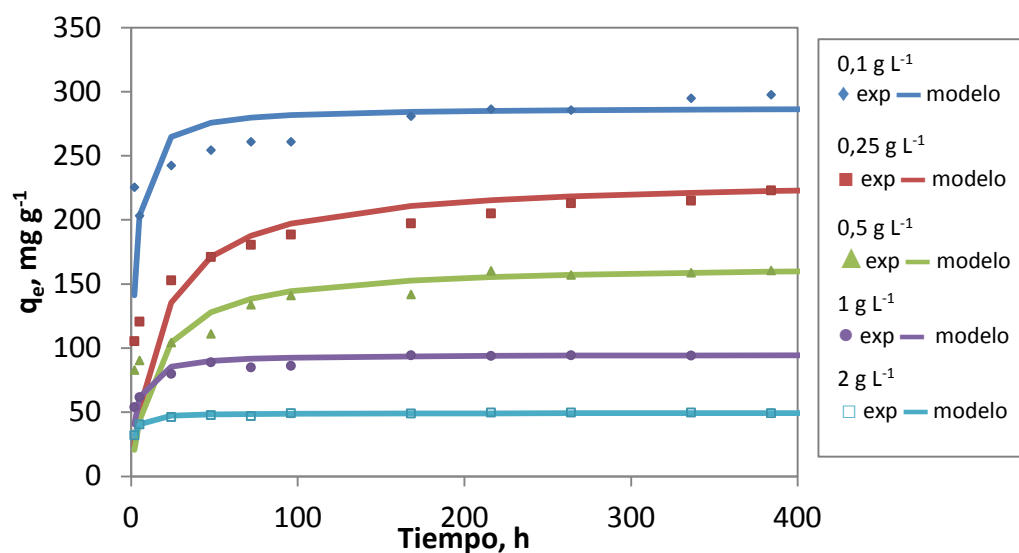


Figura 4.5.12. Representación de los datos cinéticos experimentales y los calculados mediante aplicación del modelo de pseudo-segundo orden para la muestra KC

Así, se muestran a continuación los valores de los parámetros del ajuste de este modelo para los distintos carbones y concentraciones.

Tabla 4.5.10. Parámetros del ajuste del modelo de pseudo-segundo orden a los carbones de kenaf

		0,1 g L ⁻¹	0,25 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
KA	q _e , mg g ⁻¹	149,99	150,00	126,47	79,99	41,60
	k ₂ , g h ⁻¹ mg ⁻¹ ·10 ⁻⁴	2,1	1,2	2,0	3,9	42,9
KAN3	q _e , mg g ⁻¹	157,65	47,71	30,43	26,02	18,61
	k ₂ , g h ⁻¹ mg ⁻¹ ·10 ⁻⁴	4,2	13,1	17,6	81,2	14,1
KAS1	q _e , mg g ⁻¹	177,27	100,60	70,02	61,19	41,79
	k ₂ , g h ⁻¹ mg ⁻¹ ·10 ⁻⁴	17,7	5,0	4,3	8,9	6,1
KC	q _e , mg g ⁻¹	287,79	232,39	165,39	95,10	49,43
	k ₂ , g h ⁻¹ mg ⁻¹ ·10 ⁻⁴	16,7	2,5	4,3	39,2	185,9
KCN3	q _e , mg g ⁻¹	243,02	120,01	122,57	85,40	41,95
	k ₂ , g h ⁻¹ mg ⁻¹ ·10 ⁻⁴	28,4	1,7	3,1	4,2	29,1
KCS1	q _e , mg g ⁻¹	299,60	160,91	115,96	82,26	44,24
	k ₂ , g h ⁻¹ mg ⁻¹ ·10 ⁻⁴	14,9	4,8	15,2	17,1	42,8

Según lo que se muestra en la tabla anterior (Tabla 4.5.10) el valor de q_e decrece a medida que aumenta la concentración de carbón, lo que por otro lado es razonable, ya que, al haber más carbón es de esperar que los mg de adsorbato adsorbidos por gramo de carbón sean menores.

En este caso sí se observan diferencias significativas entre los distintos carbones respecto al valor de q_e, presentando los carbones activados con CO₂ mayores valores de este parámetro, siendo por tanto mayor la adsorción de anisol. Además, se pueden destacar dentro de los activados con aire los valores tan bajos de q_e que presenta el carbón KAN3.

Con cantidades elevadas de adsorbente (1 o 2 g L⁻¹), los carbones de kenaf obtienen resultados cercanos a los de los carbones Merck. Sin embargo, con baja cantidad, estos últimos presentan una capacidad considerablemente mayor.

En cuanto a la velocidad de adsorción, en general, se ve incrementada con el aumento de la dosis de carbón empleada.

Se han aplicado también los modelos difusionales con el fin de estudiar si el proceso de adsorción está limitado por alguna de las etapas del mismo. En la tabla 4.5.11 se muestran los errores que se obtienen.

Tabla 4.5.11. Valores del error de la aplicación de los distintos modelos a los carbones de kenaf

		0,1 g L ⁻¹	0,25 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
Bangham	KA	3,3	1,6	5,8	0,9	1,8
	KAN3	12,4	3,0	1,8	3,3	1,9
	KAS1	11,5	7,8	2,9	2,4	0,8
	KC	5,5	1,5	4,6	1,7	0,8
	KCN3	8,7	9,7	6,2	2,7	0,8
	KCS1	6,3	13,9	4,8	2,6	1,0
Difusión intrapartícula	KA	19,4	12,5	18,5	13,4	22,3
	KAN3	32,3	6,5	5,3	3,3	2,1
	KAS1	56,1	18,3	9,7	11,7	6,0
	KC	76,6	49,5	34,8	27,5	15,2
	KCN3	57,4	13,6	24,3	16,1	11,5
	KCS1	77,7	28,9	31,9	22,8	13,5
Difusión en la película líquida	KA	14,1	10,1	7,2	5,5	2,6
	KAN3	17,4	5,3	3,6	6,8	3,6
	KAS1	9,9	13,4	6,2	5,8	3,3
	KC	19,9	20,0	16,7	5,6	1,2
	KCN3	23,0	23,4	14,4	7,4	2,6
	KCS1	20,6	22,9	9,1	5,1	1,9

En esta ocasión, es también el modelo de Bangham el que presenta menor error. A continuación se muestran los valores de r^2 para este modelo y se puede decir que el factor limitante probablemente sea la difusión en los poros, aunque a la vista de estos valores, no se puede asegurar que sea el paso limitante en todos los casos, salvo para la muestra KA.

Tabla 4.5.12. Valores de r^2 de la aplicación del modelo de Bangham a los carbones de kenaf

Coefficiente de regresión, r^2					
	0,1 g L ⁻¹	0,25 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
KA	0,990	0,998	0,970	0,995	0,967
KAN3	0,659	0,839	0,820	0,736	0,828
KAS1	0,870	0,893	0,962	0,957	0,991
KC	0,913	0,998	0,970	0,951	0,922
KCN3	0,900	0,870	0,927	0,960	0,970
KCS1	0,965	0,821	0,923	0,957	0,944

En resumen, se puede concluir que los carbones Merck presentan una mayor capacidad de adsorción, según los datos cinéticos, y que esta diferencia se aprecia más cuando se usa una proporción más baja de adsorbente. En cambio, los carbones de kenaf, que presentan una mayor variedad de comportamientos, son de adsorción más rápida en algunos de los adsorbentes preparados. Se obtienen mejores resultados con los carbones activados con CO₂, aunque el carbón KA también muestra un buen

comportamiento. En cuanto al tratamiento químico con ácidos, no mejora en ningún caso las propiedades de los carbones activados originales.

4.5.2. Estudio cinético de la adsorción de fenol

Se ha llevado a cabo el estudio cinético de la adsorción de fenol, en disolución acuosa y modo discontinuo, para todos los carbones de kenaf así como para los carbones comerciales seleccionados: M0, MN3 y MS1.

Se ha estudiado el proceso cinético de adsorción a una temperatura de 25 °C, pH 7 y fuerza iónica de 0,01 M, partiendo en todos los casos de una concentración inicial de fenol de 100 mg L⁻¹. La variable estudiada en todas ellas ha sido la concentración de carbón de forma que se han estudiado las concentraciones 0,1, 0,25, 0,5, 1 y 2 g L⁻¹.

Se muestran a continuación las gráficas correspondientes a cada uno de los carbones estudiados:

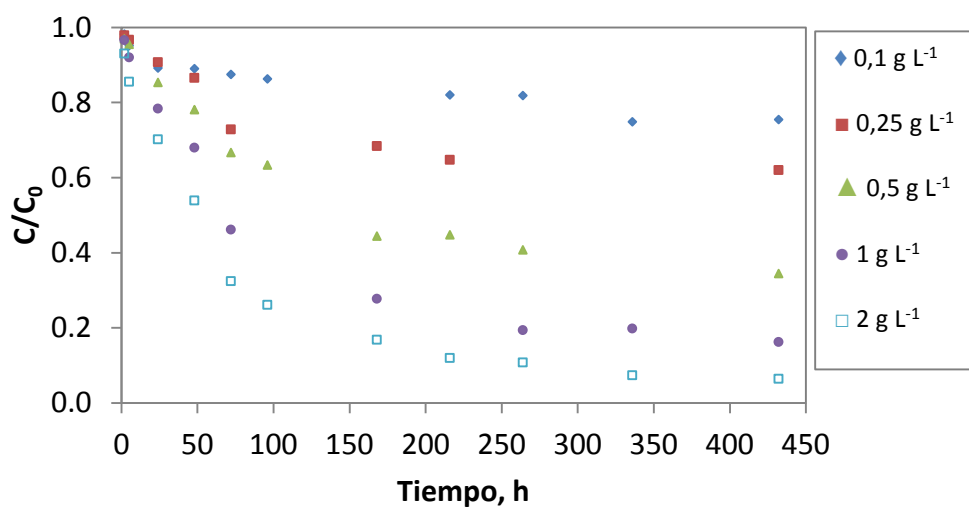


Figura 4.5.13. Cinética de adsorción de fenol de la muestra M0

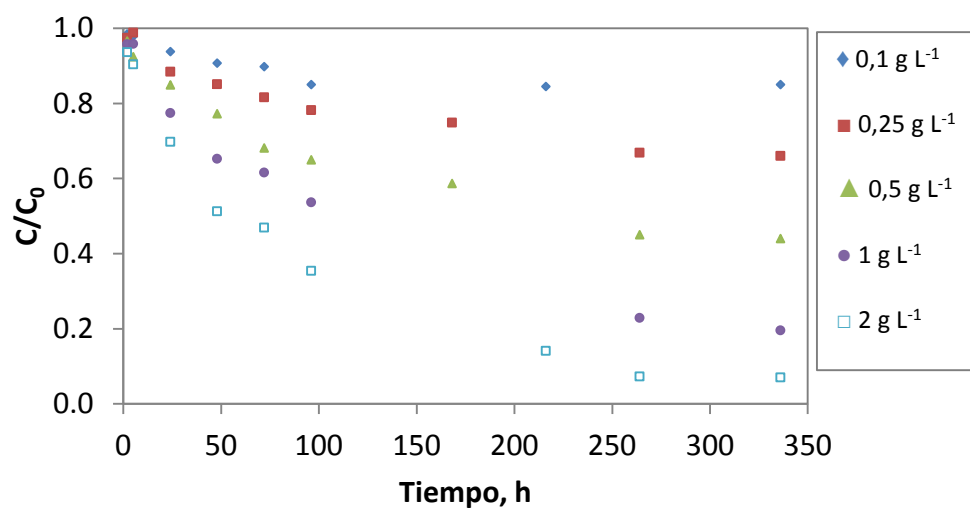


Figura 4.5.14. Cinética de adsorción de fenol de la muestra MN3

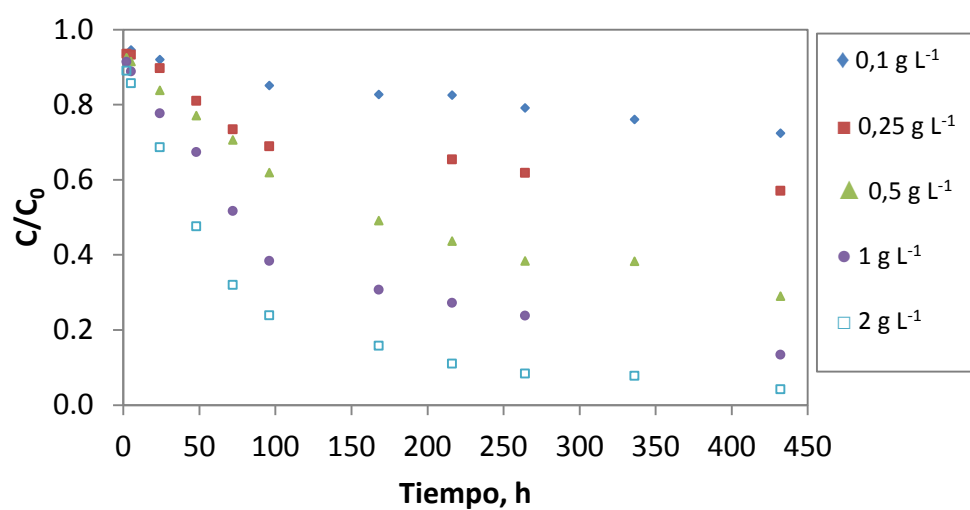


Figura 4.5.15. Cinética de adsorción de fenol de la muestra MS1

Los carbones M0 y MS1 presentan una mayor capacidad de adsorción que MN3, aunque las diferencias no son muy significativas. La cantidad adsorbida, así como el tiempo que se tarda en llegar al equilibrio parecen ser similares, tanto con fenol como con anisol.

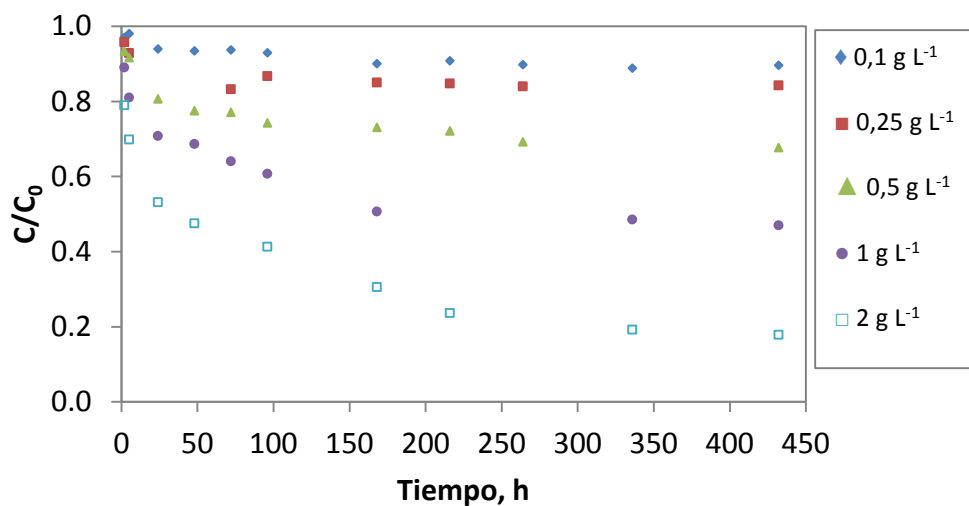


Figura 4.5.16. Cinética de adsorción de fenol de la muestra KA

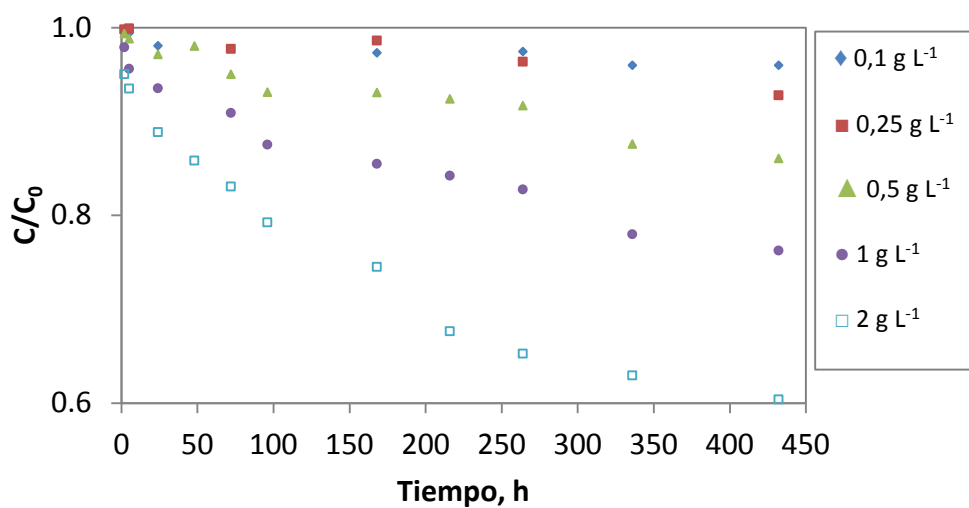


Figura 4.5.17. Cinética de adsorción de fenol de la muestra KAN3

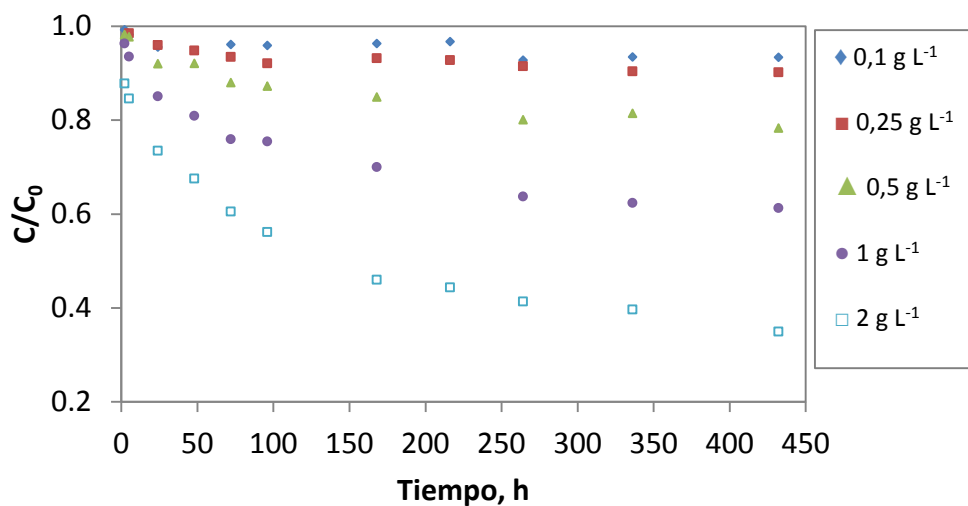


Figura 4.5.18. Cinética de adsorción de fenol de la muestra KAS1

En los adsorbentes de la serie KA, el de menor capacidad de adsorción aparente es KAN3, y el de mayor capacidad, KA, igual que al emplear anisol. También es el que más tarda en acercarse al equilibrio.

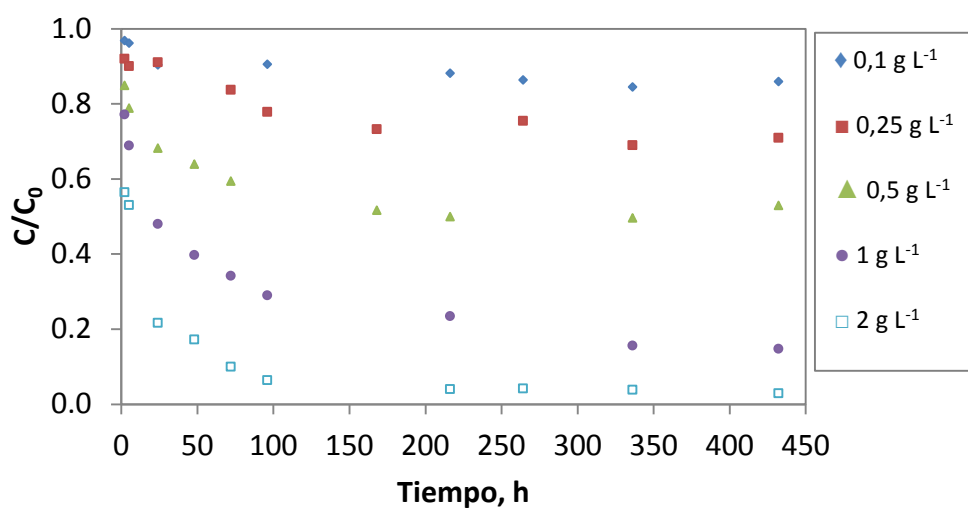


Figura 4.5.19. Cinética de adsorción de fenol de la muestra KC

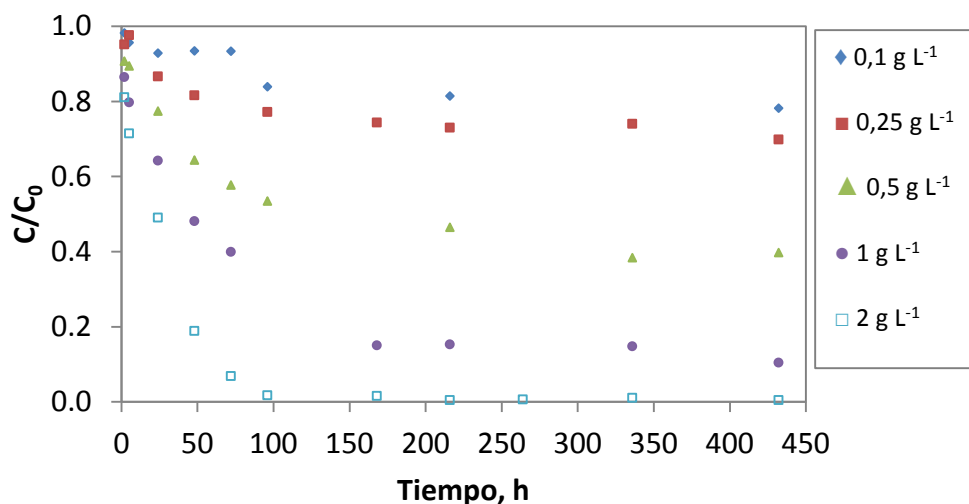


Figura 4.5.20. Cinética de adsorción de fenol de la muestra KCN3

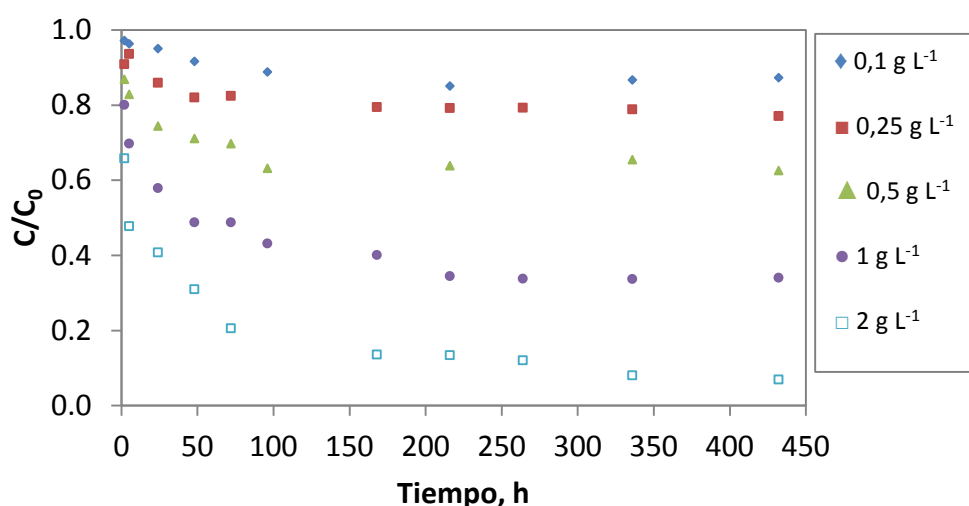


Figura 4.5.21. Cinética de adsorción de fenol de la muestra KCS1

En la serie KC se llega al equilibrio más rápidamente que en la serie KA o en la serie Merck. Además, la cantidad eliminada de fenol es mayor si se emplean los carbones activados KC o KCN3 que en cualquiera de los casos anteriores.

Al igual que en el caso del anisol, con el fin de conocer mejor la cinética del proceso de adsorción de fenol en los diferentes carbones, se han ajustado los datos a las ecuaciones cinéticas que más se emplean en este tipo de casos. Concretamente estos modelos son:

modelo cinético de pseudo-primer orden, modelo cinético de pseudo-segundo orden, ecuación de Elovich, modelo de Natarajan y Khalaf, y modelo de Bhattacharya y Venkobachar. Además se han aplicado los modelos de Bangham, de difusión intraparticular (Weber y Morris) y de difusión en la película líquida, con el fin conocer cuál es la etapa controlante del proceso de adsorción.

Se muestran en la siguiente tabla los errores resultantes de la aplicación de los primeros.

Tabla 4.5.13. Valores del error de la aplicación de los distintos modelos a los carbones

		Merck				
		0,1 g L ⁻¹	0,25 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
Pseudo-primer orden	M0	15,6	5,8	4,1	2,7	1,4
	MN3	6,3	5,2	4,3	2,2	1,4
	MS1	20,3	10,2	3,3	3,3	1,3
Pseudo-segundo orden	M0	14,8	7,6	5,6	2,6	1,4
	MN3	10,8	5,1	4,2	1,7	0,9
	MS1	21,1	9,6	3,5	2,8	1,1
Elovich	M0	12,8	13,4	10,7	4,9	2,4
	MN3	5,7	6,7	8,9	5,7	2,8
	MS1	15,7	10,3	7,9	4,3	2,0
Natarajan y Khalaf	M0	59,6	37,5	14,9	6,5	2,4
	MN3	44,5	30,1	18,4	3,6	1,9
	MS1	40,0	36,5	13,7	6,6	2,1
Bhattacharya y Venkobachar	M0	15,5	8,1	3,1	2,3	1,3
	MN3	6,1	4,5	2,8	2,3	1,5
	MS1	29,7	10,1	4,7	4,0	1,2

A la vista de los errores que se obtienen parece que son los modelos de pseudo-primer y pseudo-segundo orden los que mejor ajustan los datos experimentales.

En la tabla siguiente se muestran los parámetros que se obtienen tras la aplicación de ambos modelos a los resultados experimentales de adsorción de fenol.

Tabla 4.5.14. Parámetros del ajuste al modelo cinético de pseudo-segundo orden

		0,1 g L ⁻¹	0,25 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
M0	q _e , mg g ⁻¹	226,79	167,73	156,09	96,24	50,36
	k ₂ , g h ⁻¹ mg ⁻¹ ·10 ⁻⁴	0,9	1,0	0,7	1,3	5,0
MN3	q _e , mg g ⁻¹	156,01	140,00	131,78	102,87	53,37
	k ₂ , g h ⁻¹ mg ⁻¹ ·10 ⁻⁴	1,9	1,1	0,9	0,8	2,9
MS1	q _e , mg g ⁻¹	239,93	185,09	175,87	103,40	52,41
	k ₂ , g h ⁻¹ mg ⁻¹ ·10 ⁻⁴	0,9	0,8	0,5	1,2	4,8

La cantidad adsorbida de fenol es similar a la de anisol cuando se emplean proporciones elevadas de carbón, pero es significativamente menor cuando se emplean proporciones

bajas. Se representan a continuación, a modo de ejemplo, los ajustes de los datos experimentales con ambos modelos cinéticos, en el caso de la muestra MN3.

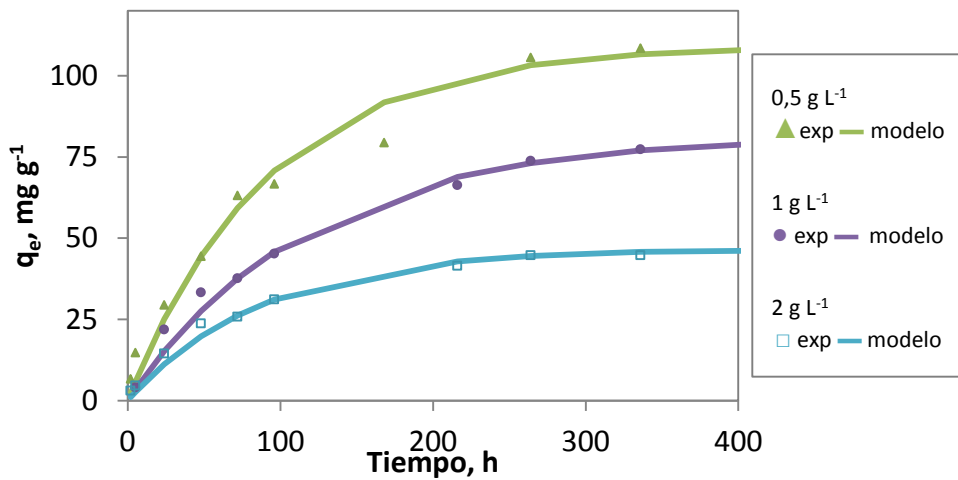


Figura 4.5.22. Representación de los datos cinéticos experimentales y los calculados mediante el modelo cinético de pseudo-primer orden para la muestra MN3

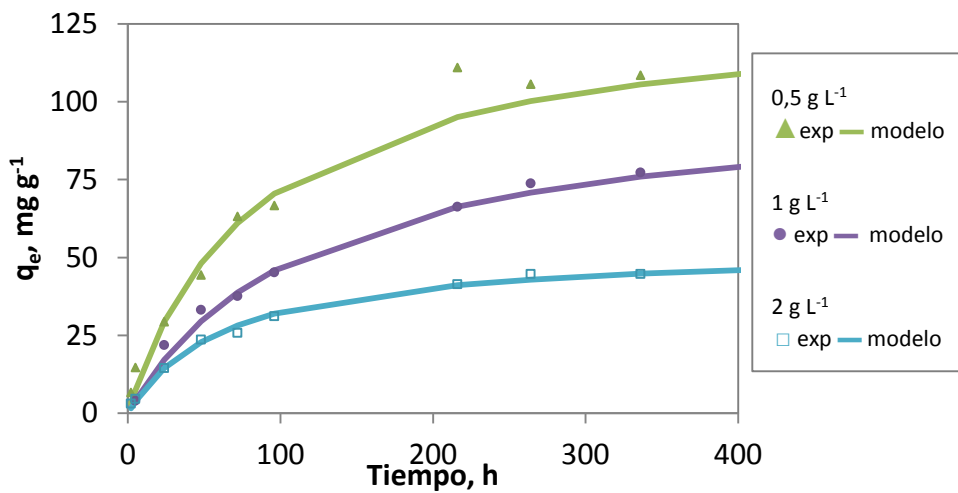


Figura 4.5.23. Representación de los datos cinéticos experimentales y los calculados mediante el modelo cinético de pseudo-segundo orden para la muestra MN3

Como ya se ha visto en los resultados de adsorción de anisol, el valor de q_e es mayor cuanto menor es la concentración de carbón, no llegando a saturarse tampoco en este caso ninguno de los carbones.

Además según los resultados obtenidos de q_e , mediante la aplicación de ambos modelos, el carbón MN3 es el que presenta menores valores de este parámetro con cantidades

bajas de carbón, presentando por tanto menor capacidad de adsorción. Al emplear cantidades elevadas de carbón activado, esta diferencia desaparece.

También se observa que la constante cinética, en ambos casos, disminuye al aumentar la concentración desde 0,1 hasta 0,5 g L⁻¹, y aumenta después para los valores de 1 y 2 g L⁻¹ para los carbones M0 y MS1. En el caso del MN3 las constantes disminuyen para las concentraciones desde 0,1 hasta 1 g L⁻¹ aumentando para la concentración de 2 g L⁻¹. Esto se ha representado en las dos figuras siguientes (Figuras 4.5.24 y 4.5.25).

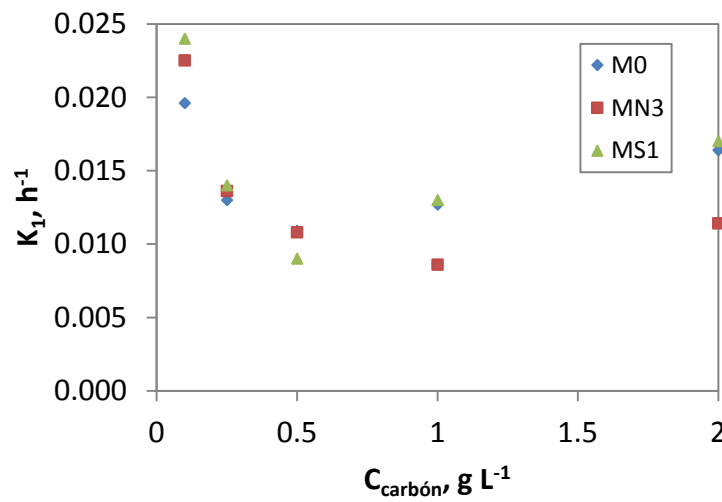


Figura 4.5.24. Variación de la constante k_1 con la concentración de carbón para los distintos carbones

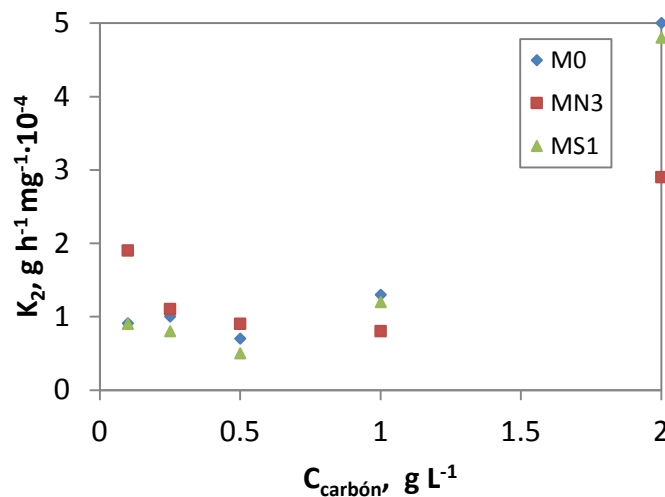


Figura 4.5.25. Variación de la constante k_2 con la concentración de carbón para los distintos carbones

En este caso se han aplicado también los modelos de Bangham, de difusión intrapartícula y el modelo de difusión en la película líquida. En la siguiente tabla (Tabla 4.5.15) se muestran los errores que se obtienen de su aplicación.

Tabla 4.5.15. Valores del error de la aplicación de los distintos modelos a los carbones Merck

		Merck				
		0,1 g L⁻¹	0,25 g L⁻¹	0,5 g L⁻¹	1 g L⁻¹	2 g L⁻¹
Bangham	M0	11,8	14,6	6,1	3,8	1,5
	MN3	12,7	5,9	5,9	1,5	0,7
	MS1	15,2	9,4	4,3	2,7	1,1
Difusión intrapartícula	M0	29,1	17,0	10,0	7,9	5,6
	MN3	21,2	13,4	9,1	4,9	4,3
	MS1	18,9	16,2	6,4	6,6	6,5
Difusión en la película líquida	M0	45,9	6,4	3,7	2,5	1,3
	MN3	6,3	6,2	3,1	2,6	1,5
	MS1	20,3	10,7	4,3	3,5	1,4

Si nos basamos en el error que se obtiene tras la aplicación de los distintos modelos difusionales, el que menor error presenta de los tres es el de Bangham, aunque este no siempre presenta unos valores de r^2 suficientemente buenos (Tabla 4.5.16). Por ello, se puede decir que la difusión del adsorbato en los poros del adsorbente es probablemente el principal factor limitante.

Tabla 4.5.16. Valores de r^2 de la aplicación del modelo de Bangham a los carbones Merck

Coefficiente de regresión, r^2					
	0,1 g L⁻¹	0,25 g L⁻¹	0,5 g L⁻¹	1 g L⁻¹	2 g L⁻¹
M0	0,892	0,953	0,985	0,981	0,985
MN3	0,922	0,967	0,981	0,980	0,995
MS1	0,885	0,944	0,984	0,980	0,988

En el caso de los carbones de kenaf se han aplicado los mismos modelos cinéticos para la adsorción de fenol. A continuación se muestran los errores obtenidos para la aplicación de todos ellos (Tabla 4.5.17).

Tabla 4.5.17. Valores del error de la aplicación de los distintos modelos cinéticos a los carbones de kenaf

		0,1 g L ⁻¹	0,25 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
Pseudo- primer orden	KA	9,7	3,7	4,4	4,4	7,5
	KAN3	4,4	2,0	1,6	1,0	7,4
	KAS1	7,4	2,9	2,3	1,5	1,8
	KC	14,0	13,6	11,9	6,6	2,6
	KCN3	12,8	7,3	5,8	4,7	2,5
	KCS1	18,1	5,8	6,0	5,9	3,6
Pseudo- segundo orden	KA	7,9	3,9	2,9	3,8	2,7
	KAN3	8,3	5,4	1,9	1,6	0,9
	KAS1	7,4	2,3	2,0	1,2	1,5
	KC	10,0	13,7	7,2	4,5	1,2
	KCN3	19,9	5,9	4,5	4,8	1,8
	KCS1	14,8	4,1	4,5	3,7	2,5
Elovich	KA	6,1	4,2	1,7	1,7	0,9
	KAN3	7,5	5,4	4,6	2,9	0,8
	KAS1	8,3	2,5	1,8	1,6	0,5
	KC	11,2	12,9	4,9	2,3	2,1
	KCN3	24,4	5,6	4,0	6,4	4,1
	KCS1	18,8	3,3	3,4	1,8	0,9
Natarajan y Khalaf	KA	35,1	25,9	21,0	13,9	7,3
	KAN3	13,5	6,3	2,7	3,2	2,9
	KAS1	16,3	9,9	8,8	8,1	5,9
	KC	55,8	36,2	31,0	16,0	4,0
	KCN3	34,4	28,5	24,9	9,0	1,6
	KCS1	38,1	32,4	28,4	18,1	6,3
Bhattacharya y Venkobachar	KA	11,4	3,5	4,8	4,9	4,1
	KAN3	9,6	5,7	1,6	1,7	0,8
	KAS1	8,3	2,6	2,3	2,0	1,9
	KC	13,5	19,1	9,9	6,2	2,7
	KCN3	12,8	5,9	7,6	4,7	2,2
	KCS1	24,6	5,9	6,8	7,0	3,6

Si nos basamos en los valores del error no lineal se puede decir que los modelos cinéticos que mejor se ajustan a los datos experimentales son el de Elovich y el de pseudo-segundo orden, al igual que sucedía en el caso del anisol.

Cabe destacar además que, al igual que para todos los casos anteriores, independientemente del tipo de carbón y del adsorbente (anisol o fenol), los mayores errores se producen a las menores concentraciones de carbón.

Tabla 4.5.18. Valores de r^2 de la aplicación de los modelos cinéticos de pseudo-segundo orden y Elovich a los carbones de kenaf

		0,1 g L ⁻¹	0,25 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
Pseudo-segundo orden	KA	0,991	0,993	0,996	0,990	0,994
	KAN3	0,879	0,775	0,854	0,906	0,949
	KAS1	0,920	0,950	0,985	0,994	0,988
	KC	0,987	0,980	0,991	0,994	1,000
	KCN3	0,881	0,981	0,993	0,996	0,999
	KCS1	0,914	0,994	0,994	0,997	0,998
Elovich	KA	0,904	0,878	0,986	0,970	0,986
	KAN3	0,318	0,790	0,826	0,849	0,867
	KAS1	0,766	0,916	0,944	0,972	0,957
	KC	0,910	0,808	0,942	0,979	0,921
	KCN3	0,712	0,939	0,966	0,923	0,900
	KCS1	0,706	0,901	0,923	0,981	0,976

El modelo de pseudo-segundo orden presenta un mejor ajuste lineal en todos los casos. Se muestran a continuación (Tabla 4.5.19) los parámetros que se obtienen del ajuste a dicho modelo.

Tabla 4.5.19. Parámetros del ajuste del modelo de pseudo-segundo orden a los carbones de kenaf

		0,1 g L ⁻¹	0,25 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
KA	q_e, mg g⁻¹	100,65	63,91	58,89	56,00	43,48
	k₂, g h⁻¹ mg⁻¹·10⁻⁴	4,8	25,4	13,4	4,3	7,1
KAN3	q_e, mg g⁻¹	40,58	30,27	23,96	35,30	25,85
	k₂, g h⁻¹ mg⁻¹·10⁻⁴	8,2	15,3	4,2	1,4	3,0
KAS1	q_e, mg g⁻¹	71,87	38,53	47,78	43,32	35,19
	k₂, g h⁻¹ mg⁻¹·10⁻⁴	1,7	7,6	2,4	3,9	4,9
KC	q_e, mg g⁻¹	139,10	121,07	96,61	81,06	48,73
	k₂, g h⁻¹ mg⁻¹·10⁻⁴	6,1	2,3	8,2	9,1	37,9
KCN3	q_e, mg g⁻¹	200,01	118,76	132,18	96,17	51,13
	k₂, g h⁻¹ mg⁻¹·10⁻⁴	0,3	2,7	1,8	2,5	14,8
KCS1	q_e, mg g⁻¹	135,04	86,71	69,56	68,75	43,64
	k₂, g h⁻¹ mg⁻¹·10⁻⁴	2,4	9,6	27,5	9,4	67,4

La capacidad de adsorción de fenol de los carbones activados con CO₂ es superior en todos los casos a la de los activados con aire, siendo los valores de q_e mayores en el caso de KCN3. Cabe destacar los malos resultados que se obtienen con los carbones KAN3 y KAS1.

Además si se comparan estos datos con los de la tabla 4.5.15, las capacidades medidas, como se observó al emplear anisol, son muy superiores en los carbones Merck al

emplear una cantidad escasa de adsorbente, pero al usar una cantidad alta, estas diferencias desaparecen para la mayoría de carbones de kenaf.

Los carbones de kenaf adsorben, según el modelo de pseudo-segundo orden, una cantidad menor de fenol que de anisol, aunque el carbón activado KCN3 presenta unos valores similares con ambos adsorbatos.

Además, al igual que en los casos anteriores se han aplicado los modelos de Bangham, difusión intrapartícula y difusión en la película líquida.

Tabla 4.5.20. Valores del error de la aplicación de los distintos modelos a los carbones de kenaf

		0,1 g L ⁻¹	0,25 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
Bangham	KA	7,1	5,2	2,8	1,6	0,8
	KAN3	7,6	4,3	1,3	0,9	0,6
	KAS1	7,1	2,6	2,0	1,9	0,5
	KC	12,7	11,0	5,4	2,7	1,0
	KCN3	17,0	10,3	5,6	4,3	1,2
	KCS1	15,8	4,8	4,9	1,9	1,0
Difusión intrapartícula	KA	13,5	13,3	10,8	9,0	6,8
	KAN3	8,8	6,0	1,7	0,7	0,6
	KAS1	9,5	3,7	3,8	4,4	3,6
	KC	27,3	17,4	20,2	16,5	13,5
	KCN3	19,8	17,0	17,0	16,8	12,6
	KCS1	24,9	20,1	17,9	14,5	9,5
Difusión en la película líquida	KA	10,7	5,2	4,5	4,9	4,1
	KAN3	7,3	4,7	2,3	1,8	1,0
	KAS1	11,4	5,4	2,3	2,0	1,8
	KC	15,1	13,4	9,9	7,2	2,6
	KCN3	23,2	7,2	7,6	4,7	2,2
	KCS1	17,2	6,2	6,4	5,9	3,6

Si nos basamos en el error que se obtiene tras la aplicación de los distintos modelos difusionales, el que menor error presenta de los tres es el de Bangham, aunque algunos valores de r^2 no son suficientemente buenos. Por ello, no se puede afirmar categóricamente que la difusión del adsorbato en los poros del adsorbente sea el único factor limitante.

Tabla 4.5.21. Valores de r^2 de la aplicación del modelo de Bangham a los carbones de kenaf

	Coeficiente de regresión, r^2				
	0,1 g L ⁻¹	0,25 g L ⁻¹	0,5 g L ⁻¹	1 g L ⁻¹	2 g L ⁻¹
KA	0,869	0,878	0,949	0,973	0,992
KAN3	0,319	0,817	0,988	0,979	0,980
KAS1	0,838	0,923	0,970	0,982	0,995
KC	0,902	0,826	0,943	0,975	0,967
KCN3	0,887	0,856	0,927	0,944	0,925
KCS1	0,827	0,845	0,930	0,970	0,976

4.5.3. Isotermas de adsorción de anisol

Las isotermas de adsorción se han llevado a cabo partiendo de una concentración de 100 mg L⁻¹ de anisol, a distintos valores de pH (5, 7 y 9) con fuerza iónica 0,01 M y pH 7 con una fuerza iónica de 0,05 M. La concentración del adsorbato se ha medido una vez alcanzado el tiempo de equilibrio, que se determina mediante los estudios cinéticos realizados previamente.

En la tabla siguiente se muestran los tiempos de equilibrio determinados para el anisol con cada uno de los adsorbatos empleados.

Tabla 4.5.22. Tiempos de equilibrio para la adsorción de anisol

	Tiempo de equilibrio, días
M0	14
MN3	14
MS1	14
KA	25
KAN3	22
KAS1	14
KC	11
KCN3	25
KCS1	11

Se muestran a continuación (Figuras 4.5.26 a 4.5.27) las isotermas de adsorción de anisol de los carbones activados Merck a las distintas condiciones de pH y fuerza iónica.

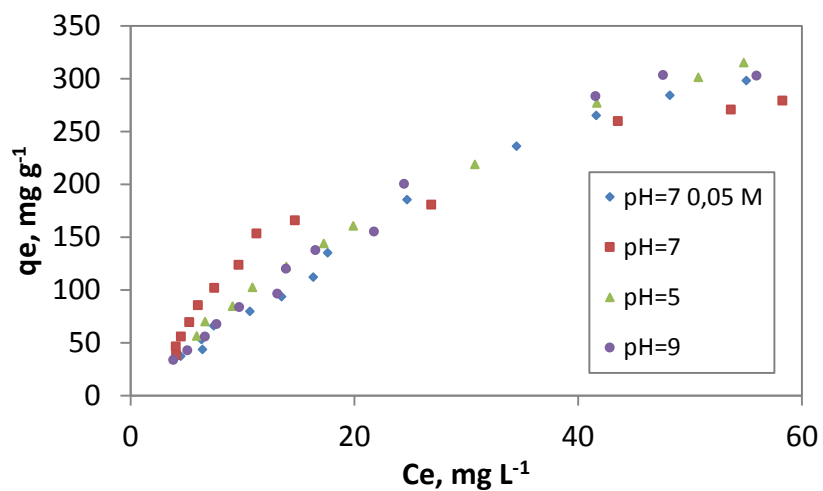


Figura 4.5.26. Isothermas de adsorción de anisol de la muestra M0

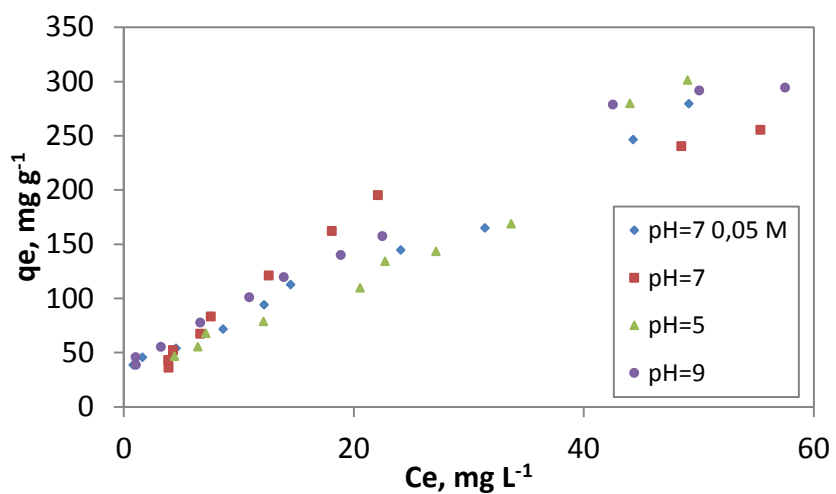


Figura 4.5.27. Isotherma de adsorción de anisol de la muestra MN3

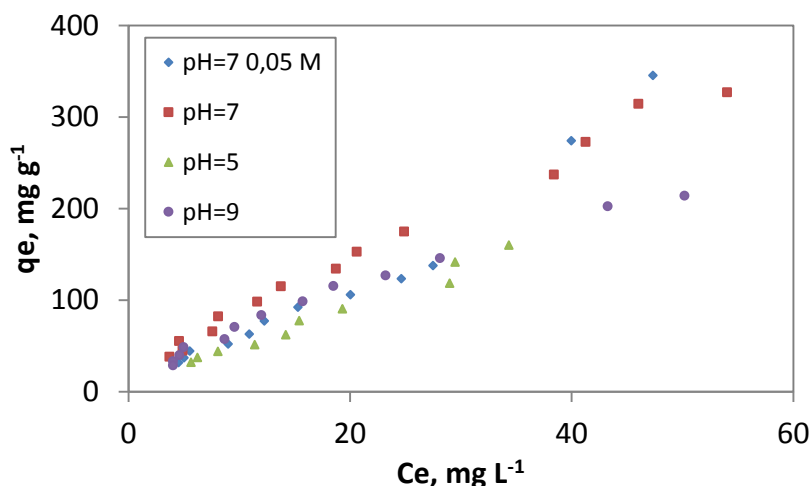


Figura 4.5.28. Isotherma de adsorción de anisol de la muestra MS1

Se puede decir que, en general, las isothermas de adsorción del carbón comercial M0 (Figura 4.5.26) son de tipo L. En cuanto al equilibrio de adsorción no se aprecian diferencias significativas con las distintas condiciones de pH o fuerza iónica.

En el caso del carbón MN3 (Figura 4.5.27), parece que en las condiciones de pH 7 y 9 la isoterma es del tipo L2 y del tipo L3 para el resto de condiciones. En este caso, tampoco se observan diferencias significativas con respecto al valor de pH. Al igual que ocurre para el carbón M0, para valores bajos de C_e a pH 7 se adsorbe una mayor cantidad de adsorbato, pero a medida que aumenta C_e , el valor de q_e se hace inferior al que se consigue para el resto de condiciones.

Las isothermas de adsorción del carbón activado Merck tratado con ácido sulfúrico (Figura 4.5.28) son intermedias entre el tipo L y el tipo C, con un carácter más o menos marcado de tipo L2 o L3, salvo la última correspondiente a pH 9 que estaría entre L1 ó L2. En este caso parece que la condición de pH 9 desfavorece la adsorción de anisol.

Se puede decir que, en general, todas las isothermas de los carbones comerciales son de tipo L. En este tipo de isothermas a medida que transcurre la adsorción es mayor la dificultad para que las moléculas de adsorbente encuentren sitios de adsorción vacantes. Además en estos casos no suele haber competencia entre el adsorbente y el disolvente por los sitios de adsorción.

En las siguientes figuras (Figuras 4.5.29 a 4.5.34) se muestran las isotermas de adsorción de anisol sobre carbones activados de kenaf en las distintas condiciones de pH y fuerza iónica.

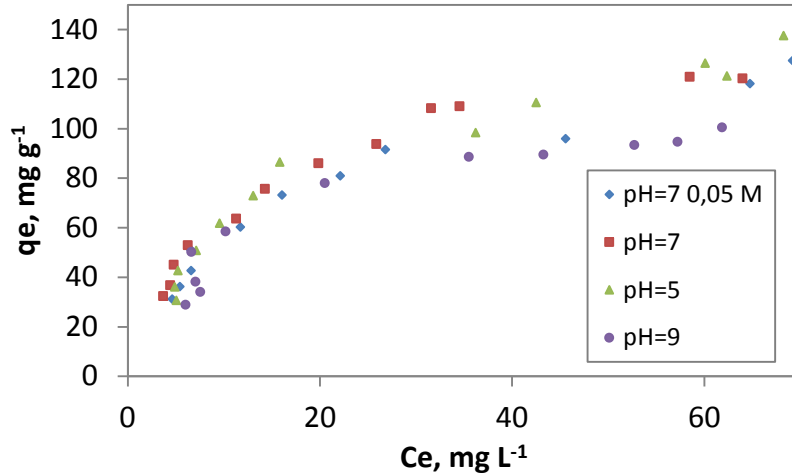


Figura 4.5.29. Isoterma de adsorción de anisol de la muestra KA

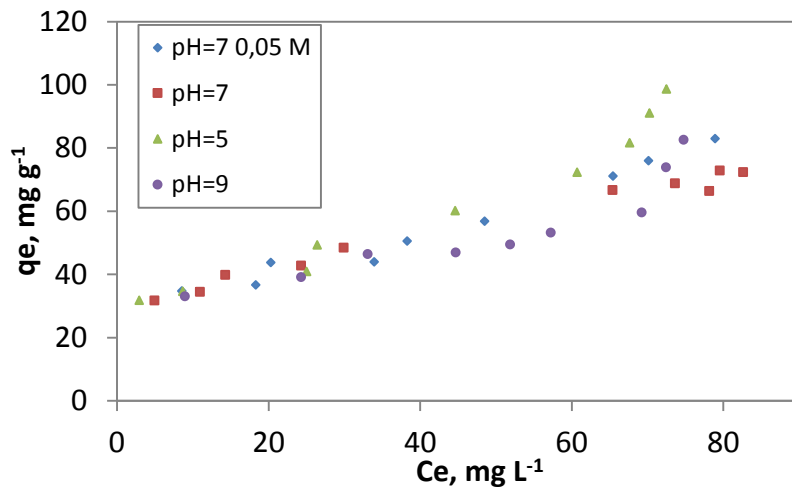


Figura 4.5.30. Isoterma de adsorción de anisol de la muestra KAN3

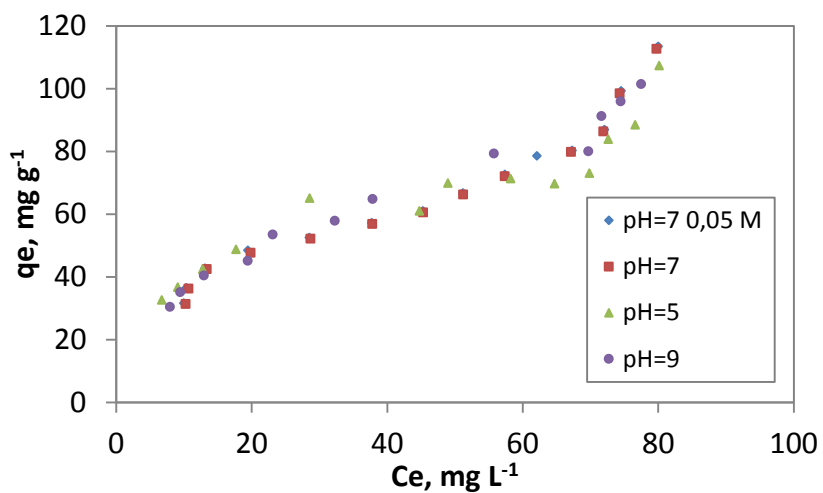


Figura 4.5.31. Isotherma de adsorción de anisol de la muestra KAS1

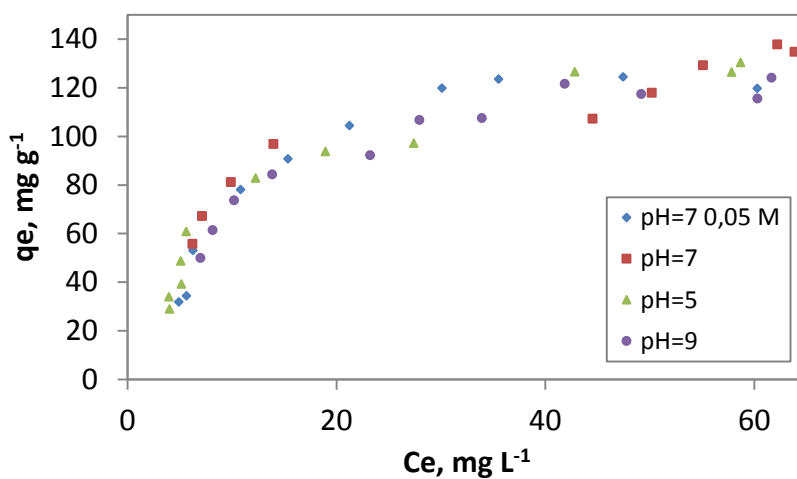


Figura 4.5.32. Isotherma de adsorción de anisol de la muestra KC

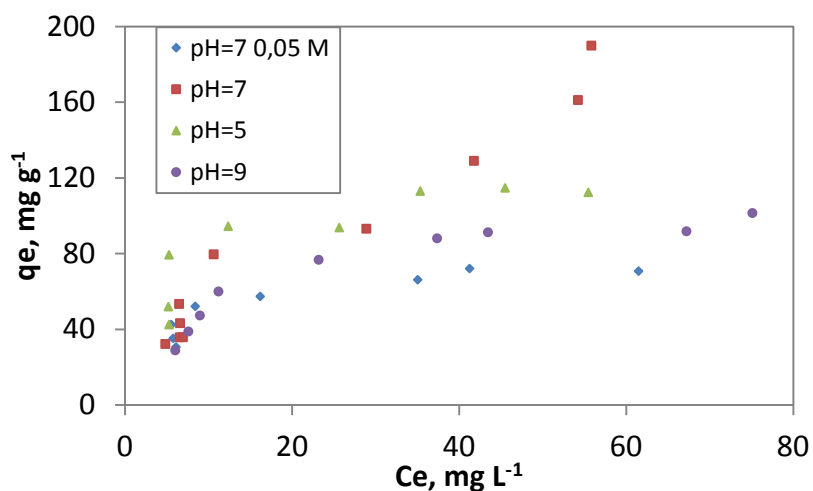


Figura 4.5.33. Isoterma de adsorción de anisol de la muestra KCN3

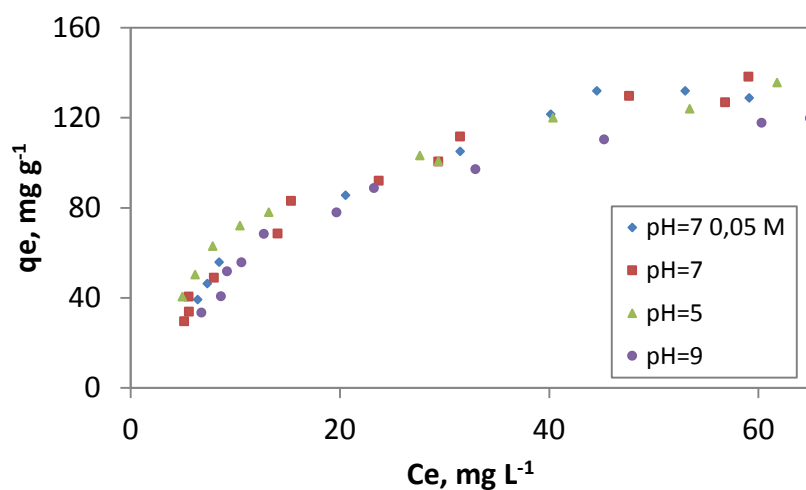


Figura 4.5.34. Isoterma de adsorción de anisol de la muestra KCS1

En el caso del carbón de kenaf activado con aire (KA) las isotermas de adsorción de anisol (Figura 4.5.29) se pueden asignar al tipo L3, lo que se aprecia más claramente a pH 7 y fuerza iónica 0,05 M.

Las isotermas de los carbonos KAN3 y KAS1 (Figuras 4.5.30 y 4.5.31) muestran isotermas tipo L3 en todos los casos, salvo KAN3 que para pH 7 es de tipo L2.

Al emplear carbón KC (Figura 4.5.32), se obtienen isotermas de adsorción que son intermedias entre el tipo L3 o L4 para todas las condiciones.

Mientras, en el caso del carbón KCN3 y KCS1 (Figuras 4.5.33 y 4.5.34) son de tipo L2 para todas las condiciones excepto para pH 7 de KCN3.

Las cantidades máximas adsorbidas aparentemente son superiores en los carbones comerciales, sin grandes diferencias entre ellos. También son muy similares en todos los carbones obtenidos de kenaf. Sin embargo, en estos carbones la adsorción puede ser muy diferente si están en equilibrio con disoluciones diluidas. Por ejemplo, compárese KAS1 y KCS1 cuando $C_e = 20 \text{ mg L}^{-1}$.

Una diferencia significativa en la cantidad adsorbida es la que se produce al emplear el carbón activado KCN3 a pH 7 y modificar la fuerza iónica. El aumento de este parámetro disminuye considerablemente la cantidad adsorbida. Este efecto no se ha observado de forma tan marcada en otros carbones activados.

Se muestran a continuación algunas comparaciones de los carbones estudiados en las mismas condiciones experimentales.

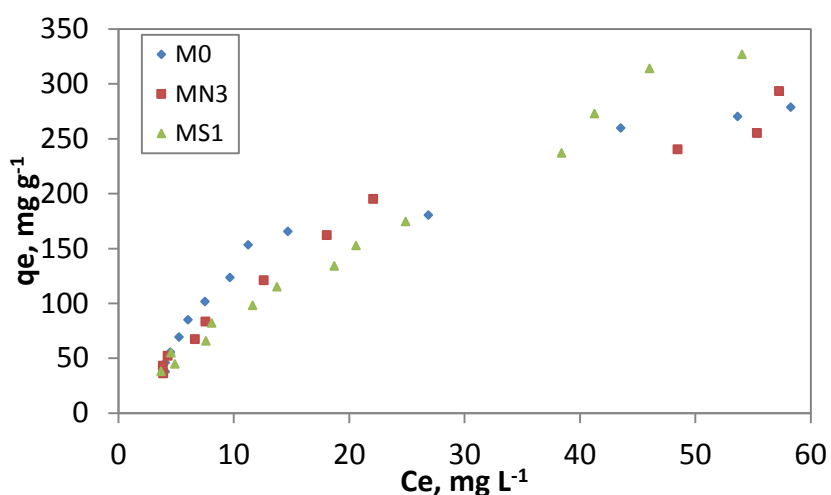


Figura 4.5.35. Isotermas de adsorción de anisol de los carbones Merck a pH 7

Puede observarse en la gráfica (Figura 4.5.35) que el carbón MS1 posee la menor capacidad de adsorción a valores bajos de C_e , pero la más alta a valores altos. No puede catalogarse a ninguno de los tres carbones como el de menor o mayor capacidad, ya que depende de la concentración en equilibrio.

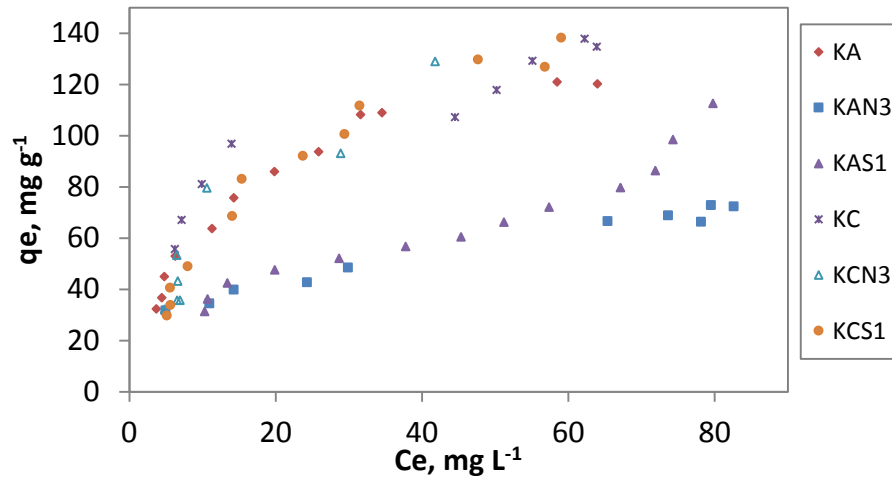


Figura 4.5.36. Isotermas de adsorción de anisol de los carbones de kenaf a pH 7

Aunque el carbón KA presenta un buen comportamiento, el tratamiento con ácidos minerales disminuye su capacidad de adsorción. No sucede lo mismo con el carbón activado KC. La utilización de un pH más ácido (pH 5) no provoca tampoco cambios significativos con respecto al pH de 7.

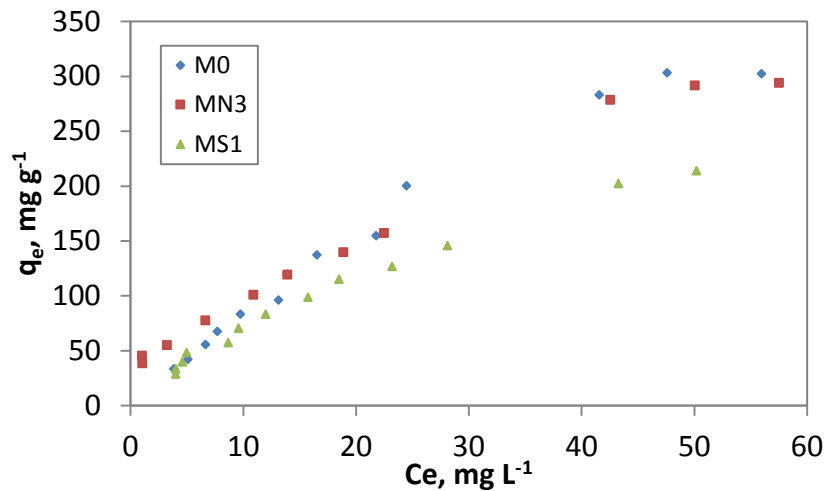


Figura 4.5.37. Isotermas de adsorción de anisol del carbón Merck a pH 9

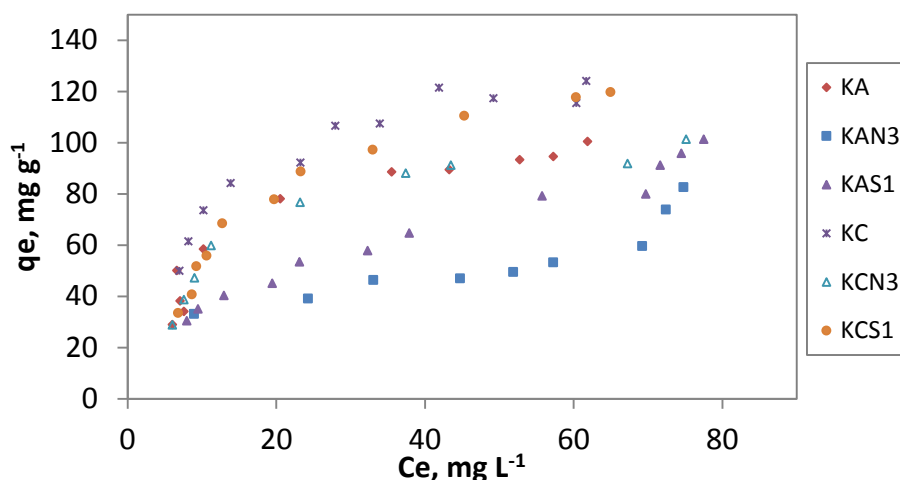


Figura 4.5.38. Isothermas de adsorción de anisol de los carbones de kenaf a pH 9

En cambio, la utilización de disoluciones con pH 9 da lugar a algunas modificaciones en las isothermas de adsorción. El carbón MS1 es el menos adsorbente de todos los comerciales incluso a concentraciones de anisol elevadas. En los carbones de kenaf existe disminución de la adsorción en algunos carbones (KA y KCN3) y no varía apreciablemente en los demás, por lo que se puede deducir este pH no es el idóneo para realizar la adsorción.

A modo de resumen puede decirse lo siguiente:

Los carbones Merck presentan una adsorción más favorable de anisol que los kenaf.

Los carbones de kenaf activados con CO₂ presentan, de forma habitual, una mayor adsorción de anisol que los activados con aire. La muestra KA presenta valores similares a estos, salvo a pH 9, donde destacan por encima del resto, KC y KCS1.

De los carbones de kenaf activados con aire, es el KA el que presenta una mayor adsorción de anisol en todas las condiciones experimentales estudiadas.

En general, no se aprecia una influencia significativa del pH. En el caso de los carbones Merck depende de la concentración de adsorbato en el medio por lo que no se puede hablar de ninguna tendencia. Aunque si se observa claramente como a pH 9 se desfavorece la adsorción sobre el carbón MS1.

Entre los carbones de kenaf, KCN3 parece ser el más afectado por el pH y la fuerza iónica, de forma que la adsorción es mayor a pH 5 y 7 que a pH 9 y con fuerza iónica mayor.

La oxidación con ácidos solo parece afectar en los carbones activados con aire y lo hace de forma negativa.

A los datos experimentales de equilibrio de adsorción de anisol se han aplicado varios modelos de isothermas. Al igual que en el caso de los modelo cinéticos la ecuación de error utilizada es la que se muestra a continuación.

$$\text{Error} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (|q_{e,\text{calc}} - q_{e,\text{exp}}|)_i \quad [4.5.2]$$

Para la aplicación del modelo de BET se ha tomado un valor de C_s para el anisol de $1,52 \text{ g L}^{-1}$ (Chiou et al., 1983).

El error obtenido al aplicar estos modelos en su forma no lineal se muestra en la tabla 4.5.23.

Se ha comprobado que se obtiene un menor error ajustando los modelos en su forma no lineal.

Según los valores del error obtenido para los carbones Merck, se puede decir que varios modelos se ajustan aceptablemente a los datos experimentales, siendo el mejor el modelo Multicapa, y existen dos modelos, el de Temkin y el de Dubinin-Radushkevich que claramente no describen el proceso de adsorción.

De los errores mostrados hay que destacar que el carbón MN3 es el que presenta unos valores más elevados de este error para todos los modelos.

Aunque hay algunos modelos que presentan un menor error para algunos carbones y en determinadas condiciones de pH, hay que decir que los ajustes de modelos con tres variables llegan en algunas condiciones a ofrecer parámetros que no parecen ser reales.

Tabla 4.5.23. Valores del error de la aplicación de los distintos modelos a los carbones

		Merck			
		pH 7	pH 7 y FI 0,05 M	pH 5	pH 9
Freundlich	M0	14,9	8,9	4,5	10,2
	MN3	14,6	9,4	15,5	10,8
	MS1	6,3	14,2	4,8	3,7
Langmuir	M0	10,1	7,1	2,2	7,7
	MN3	8,8	15,1	16,4	13,9
	MS1	7,8	17,2	5,2	4,0
Temkin	M0	3,9	16,1	12,7	16,0
	MN3	9,6	28,8	29,5	37,8
	MS1	23,6	31,6	10,8	10,9
Redlich-Peterson	M0	12,9	8,6	3,0	9,7
	MN3	10,0	12,1	15,7	13,1
	MS1	6,5	15,9	4,9	3,3
Toth	M0	8,8	6,6	2,0	7,5
	MN3	8,0	14,5	16,3	13,2
	MS1	7,3	17,0	5,3	3,5
Dubinin-Radushkevich	M0	22,0	24,0	30,6	26,1
	MN3	31,2	35,0	40,0	58,1
	MS1	36,8	42,4	17,6	22,5
Dubinin-Astakov	M0	6,5	6,7	2,3	7,5
	MN3	8,2	16,3	21,2	13,6
	MS1	8,3	18,2	6,3	3,4
Multicapa	M0	10,1	6,9	2,2	7,8
	MN3	8,8	9,2	10,4	13,9
	MS1	6,5	6,2	4,0	3,1
BET	M0	10,2	7,2	2,2	8,0
	MN3	9,5	20,4	20,8	15,1
	MS1	7,7	17,1	5,8	3,9

A continuación se muestran los parámetros calculados mediante la aplicación del modelo Multicapa que presenta el mejor ajuste.

Tabla 4.5.24. Parámetros del ajuste del modelo de multicapa los carbones Merck

		Multicapa			
		pH 7	pH 7 y FI 0,05 M	pH 5	pH 9
M0	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	377,0	800,0	671,4	750,0
	$K_1, \text{L mg}^{-1}$	0,05	0,01	0,02	0,01
	$K_2, \text{L mg}^{-1} \cdot 10^{-4}$	0,05	0,62	1,44	9,03
MN3	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	378,7	149,5	149,4	157,3
	$K_1, \text{L mg}^{-1}$	0,04	0,09	0,06	0,12
	$K_2, \text{L mg}^{-1} \cdot 10^{-4}$	0,07	105,54	115,27	96,23
MS1	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	263,3	99,8	108,2	184,6
	$K_1, \text{L mg}^{-1}$	0,04	0,10	0,06	0,06
	$K_2, \text{L mg}^{-1} \cdot 10^{-4}$	68,75	153,70	133,94	61,60

Un mayor valor de la constante K_2 indica, una mayor adsorción en multicapa. Por ello, según se deduce de los valores de la tabla anterior, los carbones MS1 y MN3 en todas las condiciones, excepto este último a pH 7, podrían presentar adsorción en multicapa.

Aunque esto no es fiable ya que a pesar del pequeño error en el ajuste los valores de q_m del ajuste no coinciden con lo que se observa en las isothermas en algunos casos.

Se muestran a continuación (Tablas 4.5.25 y 4.5.26) los resultados del error que se obtiene en el caso de aplicar diversos los modelos matemáticos a la adsorción de anisol sobre los carbones activados de kenaf.

Tabla 4.5.25. Valores del error de la aplicación de los distintos modelos a los carbones de kenaf activados con aire

		pH 7	pH 7 y FI 0,05 M	pH 5	pH 9
Freundlich	KA	5,3	5,0	5,4	6,4
	KAN3	2,0	4,0	7,1	6,6
	KAS1	5,7	5,7	5,8	2,8
Langmuir	KA	2,7	2,4	4,4	4,9
	KAN3	2,6	5,6	9,6	8,0
	KAS1	7,3	7,4	6,0	4,8
Temkin	KA	2,6	3,1	3,9	4,9
	KAN3	3,0	6,0	10,4	6,6
	KAS1	7,0	6,6	5,5	4,9
Redlich-Peterson	KA	2,6	3,3	4,4	4,8
	KAN3	2,3	4,2	7,3	5,9
	KAS1	5,6	5,4	5,1	2,8
Toth	KA	2,7	3,4	4,4	4,7
	KAN3	2,8	5,1	8,3	6,1
	KAS1	6,3	6,0	5,2	3,3
Dubinin-Radushkevich	KA	10,5	9,8	10,6	4,3
	KAN3	7,6	11,0	15,6	9,1
	KAS1	11,0	10,8	8,5	11,0
Dubinin-Astakov	KA	2,6	3,2	4,1	3,3
	KAN3	1,5	3,6	6,1	5,9
	KAS1	6,7	6,1	5,6	3,5
Multicapa	KA	2,6	3,2	4,1	5,0
	KAN3	2,0	1,8	2,3	3,4
	KAS1	2,6	5,5	4,3	2,5
BET	KA	2,9	3,3	4,9	4,9
	KAN3	3,3	5,6	9,6	6,7
	KAS1	7,6	6,8	6,0	4,6

Tabla 4.5.26. Valores del error de la aplicación de los distintos modelos a los carbones de kenaf activados con CO₂

		pH 7	pH 7 y FI 0,05 M	pH 5	pH 9
Freundlich	KC	6,0	12,5	4,4	5,3
	KCN3	9,7	3,5	10,0	7,3
	KCS1	5,4	4,8	3,7	5,6
Langmuir	KC	4,1	6,3	5,3	3,7
	KCN3	11,4	2,6	8,6	3,1
	KCS1	3,8	3,5	3,1	2,7
Temkin	KC	3,9	7,1	5,5	5,1
	KCN3	12,5	2,8	9,1	4,3
	KCS1	3,6	3,5	6,8	2,8
Redlich-Peterson	KC	3,8	6,2	5,4	3,7
	KCN3	10,3	2,5	8,8	3,1
	KCS1	3,6	3,4	2,8	2,8
Toth	KC	3,8	4,8	5,2	3,6
	KCN3	10,2	2,6	7,1	2,6
	KCS1	3,6	3,4	2,9	3,0
Dubinin-Radushkevich	KC	9,4	5,6	10,1	4,8
	KCN3	16,9	3,2	7,5	2,7
	KCS1	10,0	7,9	9,5	6,0
Dubinin-Astakov	KC	3,8	3,4	5,0	3,3
	KCN3	10,6	2,7	7,3	1,9
	KCS1	3,8	3,5	2,7	2,2
Multicapa	KC	3,5	6,3	5,6	3,7
	KCN3	9,4	2,4	8,5	3,1
	KCS1	3,6	3,5	2,5	2,7
BET	KC	3,5	6,6	5,4	3,7
	KCN3	11,4	2,5	9,0	3,5
	KCS1	3,8	3,5	2,9	2,7

En los carbones de kenaf se consigue un mejor ajuste de los datos experimentales con los modelos teóricos que en el caso de los Merck. De nuevo hay varios modelos que se ajustan razonablemente a los procesos reales, de los cuales los que presentan menor desviación, en general son, el modelo Multicapa y D-A.

El modelo D-R, es con claridad, el menos apropiado para la descripción del proceso de adsorción sobre estos carbones.

De modo que se muestran a continuación los resultados de los parámetros que se obtienen en la aplicación del modelo Multicapa a estos carbones.

Tabla 4.5.27. Parámetros calculados mediante los diferentes modelos en los carbones de kenaf

		Multicapa			
		pH 7	pH 7 y FI 0,05 M	pH 5	pH 9
KA	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	136,3	123,0	123,0	107,3
	$K_1, \text{L mg}^{-1}$	0,08	0,08	0,10	0,12
	$K_2, \text{L mg}^{-1} \cdot 10^{-3}$	0,95	1,81	2,54	0,26
KAN3	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	45,5	37,4	33,7	29,4
	$K_1, \text{L mg}^{-1}$	0,29	0,68	3,68	4,86
	$K_2, \text{L mg}^{-1} \cdot 10^{-3}$	4,86	7,32	8,98	8,31
KAS1	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	39,9	65,6	50,0	50,0
	$K_1, \text{L mg}^{-1}$	0,43	0,06	0,25	0,19
	$K_2, \text{L mg}^{-1} \cdot 10^{-3}$	8,07	4,77	5,82	6,66
KC	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	125,3	170,4	130,4	143,2
	$K_1, \text{L mg}^{-1}$	0,15	0,07	0,11	0,09
	$K_2, \text{L mg}^{-1} \cdot 10^{-3}$	2,26	0,00	1,99	0,00
KCN3	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	125,6	73,9	133,5	120,4
	$K_1, \text{L mg}^{-1}$	0,07	0,24	0,12	0,07
	$K_2, \text{L mg}^{-1} \cdot 10^{-3}$	6,28	0,31	0,21	0,00
KCS1	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	155,6	183,1	120,0	154,6
	$K_1, \text{L mg}^{-1}$	0,05	0,05	0,12	0,05
	$K_2, \text{L mg}^{-1} \cdot 10^{-3}$	2,12	0,22	3,26	0,00

Nos basaremos en la capacidad medida por los distintos modelos como una aproximación a la capacidad máxima de adsorción de cada uno de los adsorbentes en las distintas condiciones experimentales

Tabla 4.5.28. Valores de la capacidad máxima de adsorción (q_m) calculada mediante el modelo multicapa

$q_m, \text{mg g}^{-1}$ Multicapa				
	pH 7	pH 7 y FI 0,05 M	pH 5	pH 9
MO	377,0	600,0	471,7	350,2
MN3	378,7	500,4	149,4	157,4
MS1	263,4	99,8	108,3	184,7
KA	136,3	123,0	123,0	107,3
KAN3	45,5	37,4	33,7	29,4
KAS1	39,9	65,6	50,0	50,0
KC	125,3	170,4	130,4	143,2
KCN3	125,6	73,9	133,5	120,4
KCS1	155,6	183,1	120,0	154,6

De los valores de q_m de la tabla anterior se pueden sacar las siguientes conclusiones:

El carbón KA es el que presenta una mayor adsorción de los activados con aire en todas las condiciones, a pesar del valor tan pequeño de S_{BET} .

Los carbones activados con CO₂, presentan en la mayoría de las condiciones experimentales, una mayor capacidad que los activados con aire.

En cuanto al tratamiento con ácidos perjudica claramente a los carbones de kenaf activados con aire.

No se pueden establecer unas condiciones idóneas (pH y FI) para la adsorción, ya que dependen del carbón empleado y, como se ha visto en el estudio de las isothermas, de la concentración del anisol.

Se puede concluir que aunque los carbones Merck resultan más efectivos en la eliminación de anisol, carbones con una menor superficie y porosidad estrecha, como son los carbones de kenaf, también son capaces de eliminar cantidades importantes de este compuesto aromático.

4.5.4. Isothermas de adsorción de fenol

Las isothermas de adsorción se han llevado a cabo partiendo de una concentración de 100 mg L⁻¹ de fenol, a distintos valores de pH (5, 7 y 9) y fuerza iónica 0,01 M y a pH 7 con una fuerza iónica de 0,05 M. La concentración del adsorbato se ha medido en el equilibrio, que se determina con estudios cinéticos realizados previamente.

En el caso del fenol se muestran en la tabla siguiente (Tabla 4.5.29) se muestran los tiempos de equilibrio determinados para cada adsorbato.

Tabla 4.5.29. Tiempos de equilibrio para la adsorción de fenol

Tiempo de equilibrio, días	
MO	14
MN3	11
MS1	18
KA	14
KAN3	18
KAS1	18
KC	14
KCN3	14
KCS1	14

Las isothermas de adsorción de fenol correspondientes a los carbones activados Merck se muestran en las siguientes figuras (Figuras 4.5.39 a 4.5.41).

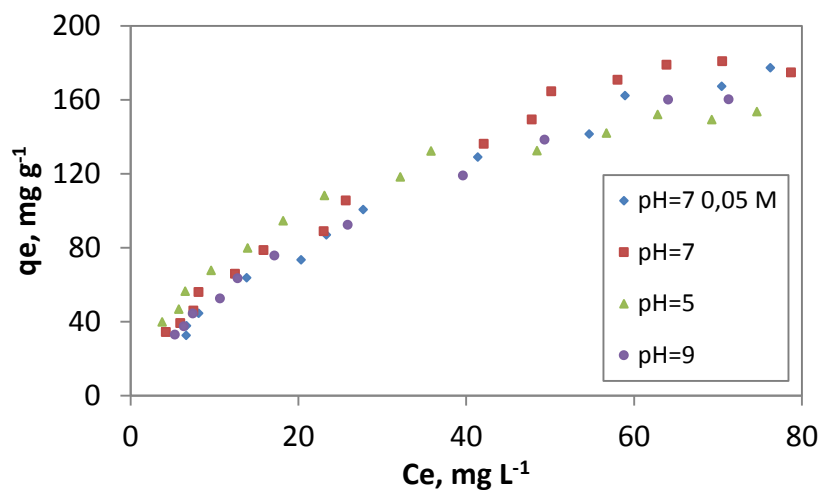


Figura 4.5.39. Isothermas de adsorción de fenol de la muestra M0

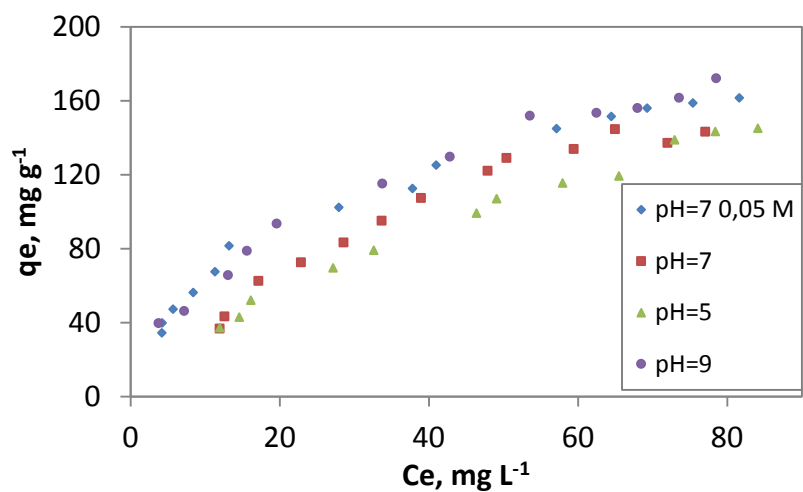


Figura 4.5.40. Isothermas de adsorción de fenol de la muestra MN3

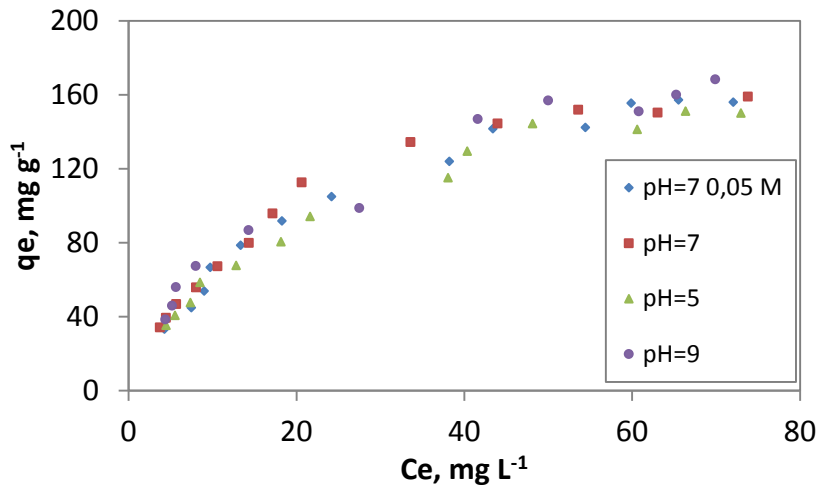


Figura 4.5.41. Isothermas de adsorción de fenol de la muestra MS1

Según lo mostrado en las figuras anteriores las isothermas de adsorción de fenol de los carbonos Merck se pueden asignar mayoritariamente al tipo L2, excepto a pH 9 en el caso de MN3 y MS1, donde se pueden considerar entre L2 y L4. La cantidad adsorbida es significativamente menor que al adsorber anisol.

A continuación se representan las isothermas de los carbonos de kenaf que se obtienen para la adsorción de fenol (Figuras 4.5.42 a 4.5.47).

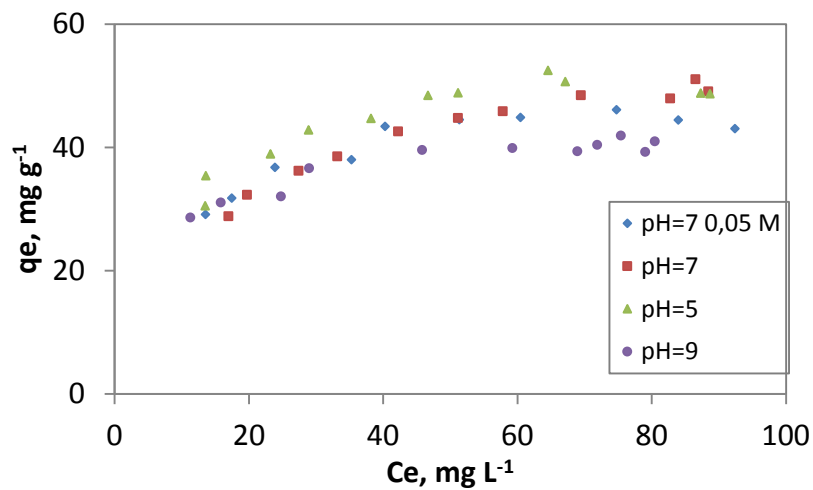


Figura 4.5.42. Isotherma de adsorción de fenol de la muestra KA

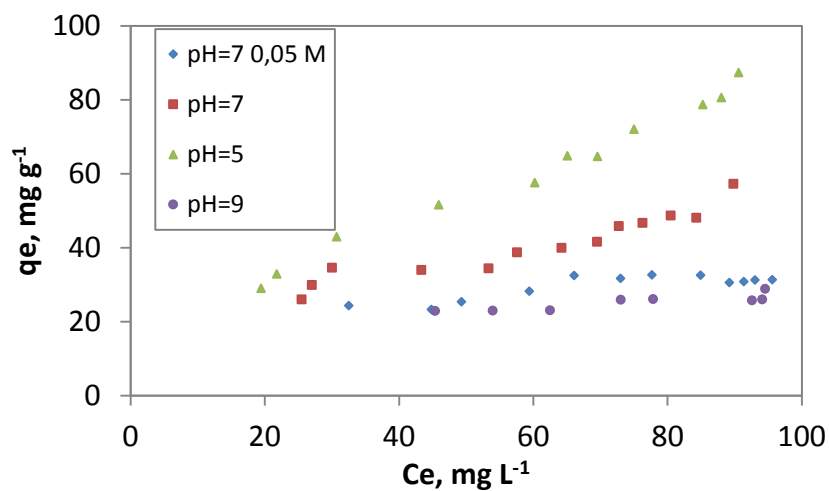


Figura 4.5.43. Isotherma de adsorción de fenol de la muestra KAN3

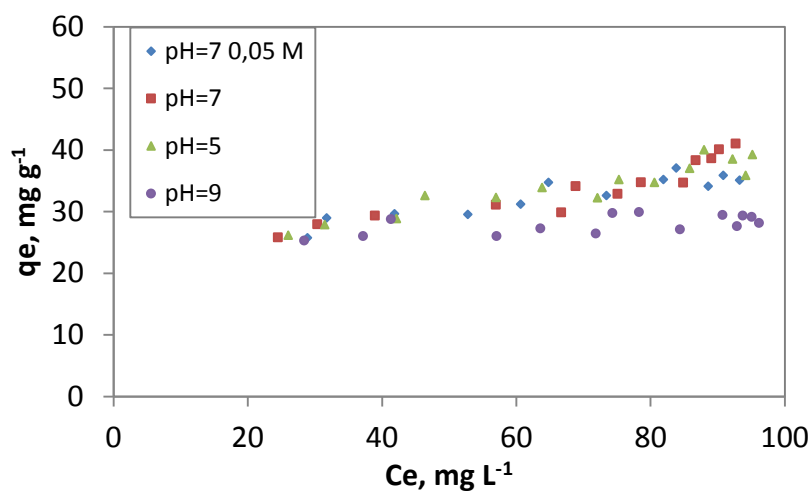


Figura 4.5.44. Isotherma de adsorción de fenol de la muestra KAS1

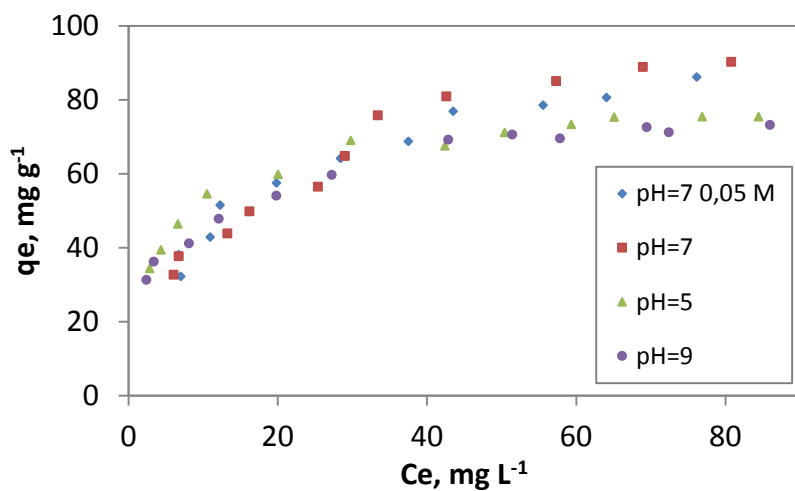


Figura 4.5.45. Isotherma de adsorción de fenol de la muestra KC

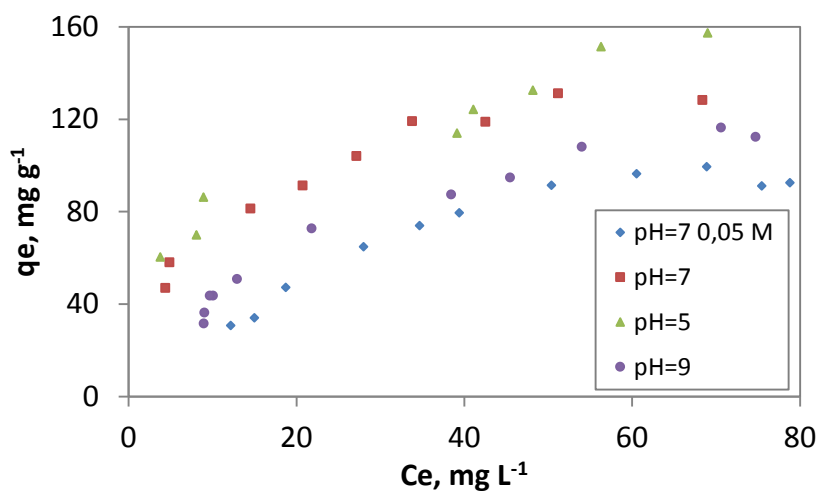


Figura 4.5.46. Isotherma de adsorción de fenol de la muestra KCN3

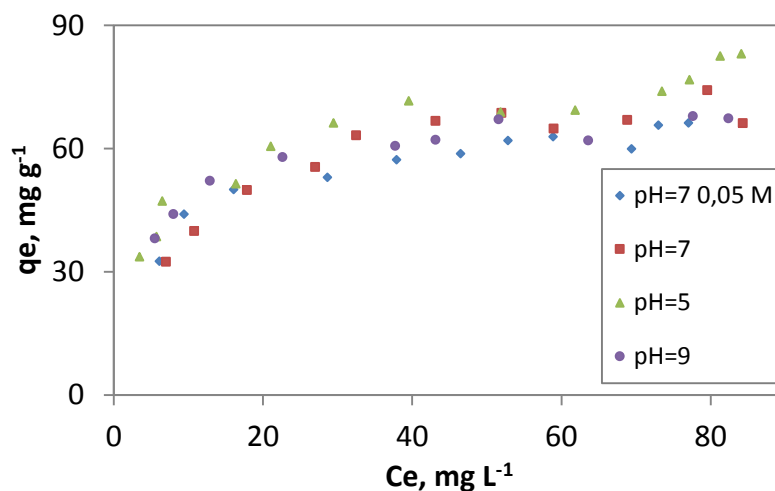


Figura 4.5.47. Isoterma de adsorción de fenol de la muestra KCS1

En la muestra KA (Figura 4.5.42) en todos los casos se observan isotermas de tipo L2 que se saturan a bajas concentraciones, de forma los valores de q_e de este carbón son bajos para todas las condiciones.

Con los carbones KAN3 (Figura 4.5.43) y KAS1 (Figura 4.5.44) las isotermas de adsorción de fenol se asemejan al tipo L4. En el primer caso, muestra KAN3, esta tipología no está muy marcada en alguna de las isotermas y en el caso de KAS1 la rápida saturación de estos carbones hace que resulte difícil observar una forma definida en la isoterma. Lo que si se observa de forma clara en el carbón KAN3 es una diferencia significativa de la adsorción de fenol con las distintas condiciones de pH. De forma que a pH 5 se consigue la mayor adsorción de fenol, seguida por pH 7. Los menores valores se obtienen a pH 9.

En el caso del carbón KC (Figura 4.5.45), todas las isotermas parecen ser de tipo L4 aunque salvo para pH 7, la forma de la isoterma no está demasiado marcada y podría pasar también por L2. No se observan además diferencias significativas con las condiciones de pH empleadas.

También se pueden asignar al tipo L4 las isotermas de adsorción del carbón activado tratado con ácido nítrico (KCN3), aunque con el primer plato de la isoterma a valores muy bajos de C_e . En este caso al igual que ocurría con el carbón KAN3 la adsorción de fenol se produce en mayor medida en las condiciones de pH de 5 y 7.

El aumento de la FI parece desfavorecer el proceso de adsorción en el caso de los dos carbones de kenaf tratados con ácido nítrico.

Por último, en el caso de la muestra KCS1, todas las isothermas son de tipo L2 excepto para pH 5 que es L4. En este caso no se observan diferencias de adsorción debidas a las condiciones de pH.

La cantidad adsorbida de fenol es, en la mayor parte de los ensayos, muy inferior a la de anisol, al igual que sucede con los carbones Merck.

Se realiza a continuación una comparativa de los carbones empleados en las mismas condiciones experimentales.

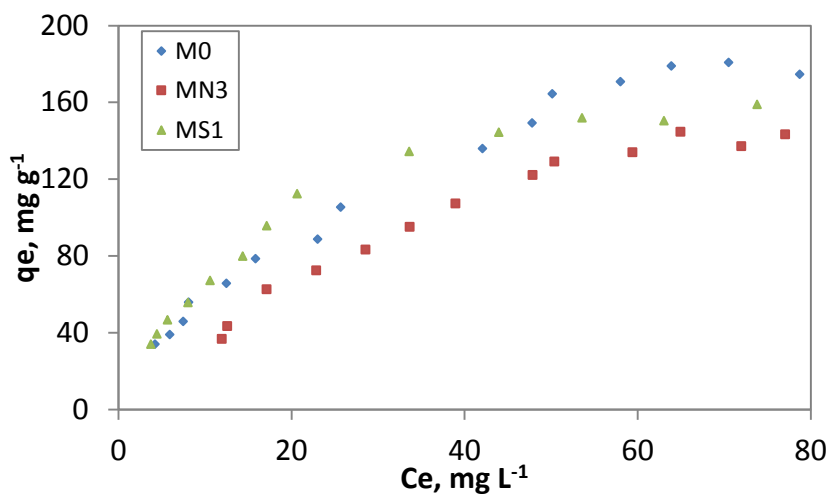


Figura 4.5.48. Isothermas de adsorción de fenol de los carbones Merck a pH 7

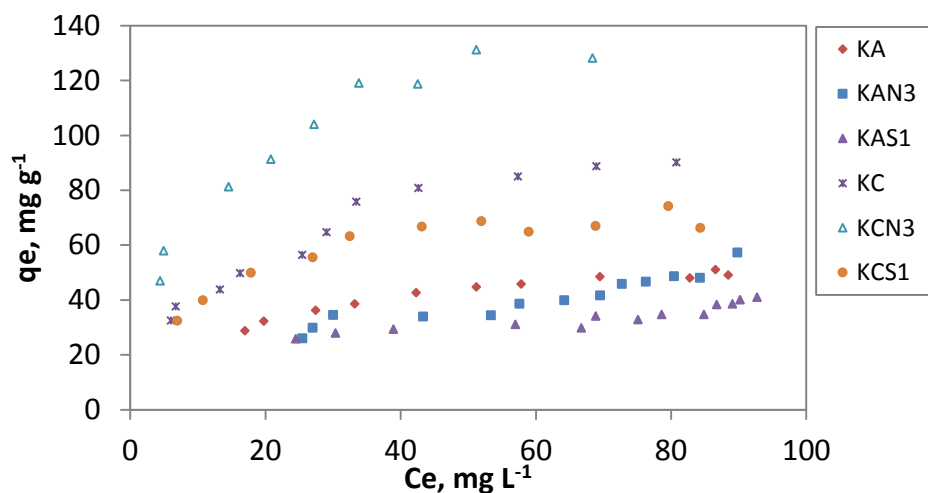


Figura 4.5.49. Isotermas de adsorción de fenol de los carbones de kenaf a pH 7

En los carbones Merck, la mayor capacidad de adsorción depende de la concentración: a valores bajos, el mejor adsorbente es MS1, y a valores altos, M0.

MN3 presenta una capacidad de adsorción siempre inferior a la de los otros dos carbones activados.

En los carbones de kenaf, los activados con aire presentan menor capacidad de adsorción. De los activados con CO₂, destaca el KCN3 por su elevada capacidad de adsorción.

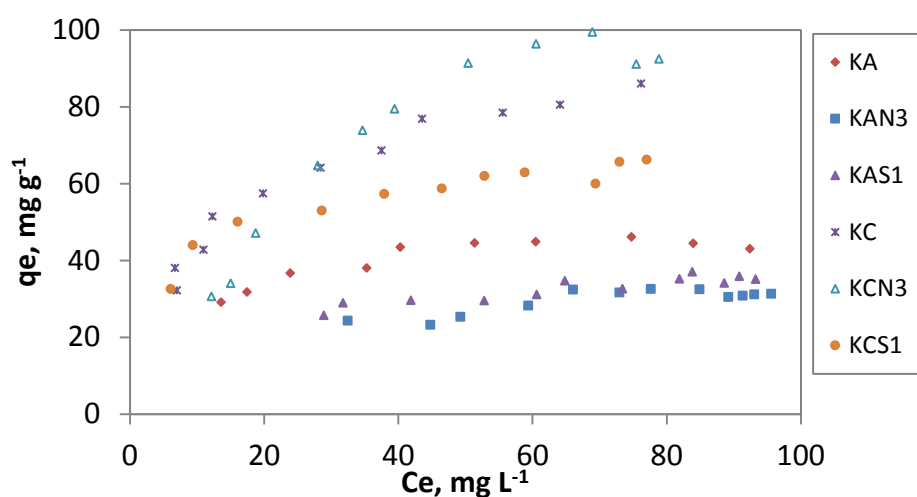


Figura 4.5.50. Isotermas de adsorción de fenol de los carbones de kenaf a pH 7 y FI 0,05 M

Al aumentar la fuerza iónica o emplear pH 9, las diferencias de adsorción entre carbones Merck se hacen menores. En cambio el comportamiento de los carbones de kenaf apenas varía en ambos casos. El cambio más destacado es la disminución de capacidad del carbón KCN3 al variar la fuerza iónica. Esto puede ser debido a que este carbón es muy polar al haberse oxidado con ácido nítrico, y el aumento de fuerza iónica en la disolución compite en polaridad con la superficie del carbón activado. Este efecto también se ha observado en la adsorción de anisol.

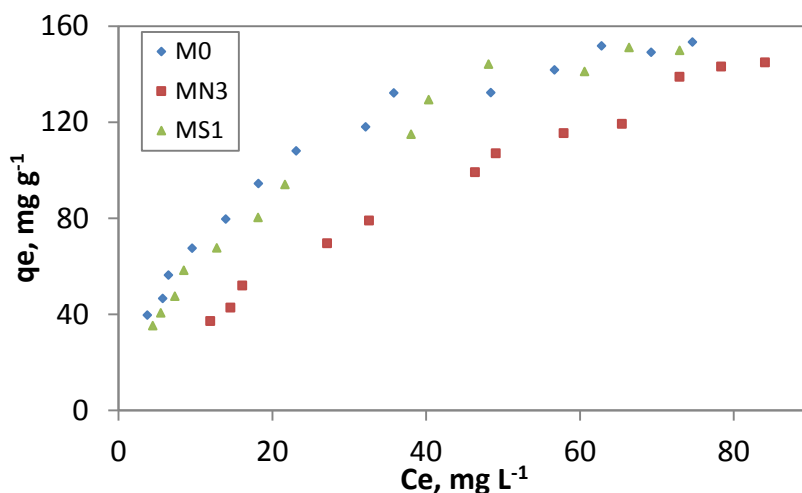


Figura 4.5.51. Isotermas de adsorción de fenol de los carbones Merck a pH 5

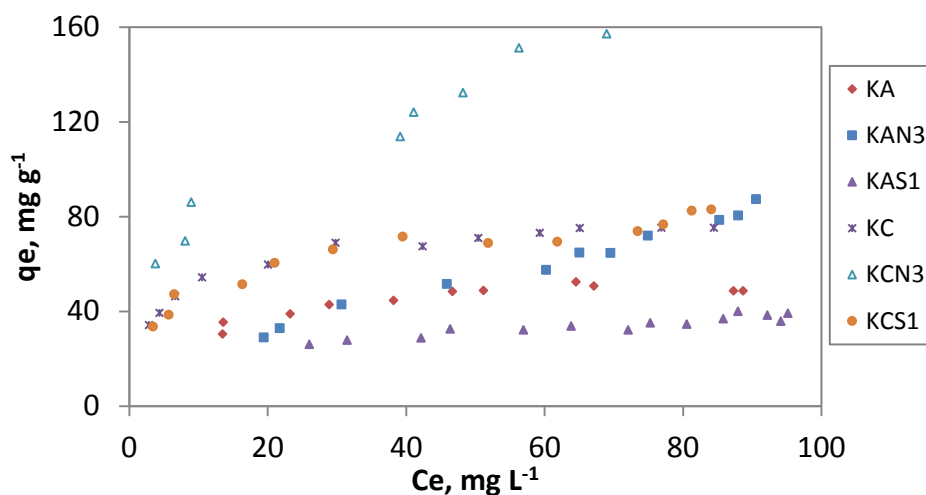


Figura 4.5.52. Isotermas de adsorción de fenol de los carbones de kenaf a pH 5

La adsorción a pH 5 provoca una disminución de la capacidad de adsorción en MN3, y un aumento en los dos carbones activados de kenaf tratados con ácido nítrico.

En términos generales se pueden sacar las siguientes conclusiones:

Los carbones Merck presentan habitualmente una mayor adsorción de fenol que los carbones de kenaf.

Únicamente KCN3 en las condiciones de pH 5 y 7 presenta una adsorción similar a los carbones Merck.

De los carbones de kenaf activados, el carbón KCN3 presenta en todos los casos una mayor adsorción de fenol que el resto de carbones de kenaf.

Los carbones de kenaf activados con aire son los que peor adsorben el fenol.

En cuanto a la influencia del pH, se aprecia una influencia clara de este en los carbones de kenaf tratados con ácido nítrico donde las condiciones de pH más favorables siguen el orden $5 > 7 > 9$. Es decir, que la superficie es más efectiva cuanto más positiva sea su carga. Los carbones activados más influenciados por los cambios en las condiciones experimentales son los que contienen mayor número de grupos funcionales, por tanto, los tratados con ácido nítrico. Estos grupos funcionales pueden ser ácidos o básicos y deben estar fuertemente influenciados por las variables (pH y FI) modificadas. De hecho, el aumento de la fuerza iónica desfavorece el proceso de adsorción en los casos de los carbones KCN3 y KAN3.

La influencia del pH en la adsorción con carbones Merck es menor, y aparentemente en el sentido contrario, ya que se obtienen mejores resultados al aumentar el pH de la disolución.

A los datos experimentales de equilibrio de adsorción de fenol se han aplicado los modelos de isotermas ya comentados. El error obtenido al aplicar estos modelos en su forma no lineal se muestra a continuación (Tabla 4.5.30).

Para la aplicación del modelo de BET se ha tomado un valor de C_s para el fenol de $83,0 \text{ g L}^{-1}$.

Tabla 4.5.30. Valores del error de la aplicación de los distintos modelos a los carbones

		Merck			
		pH 7	pH 7 y FI 0,05 M	pH 5	pH 9
Freundlich	M0	5,0	3,8	4,0	2,4
	MN3	5,7	3,6	2,4	3,5
	MS1	7,7	5,9	4,7	6,6
Langmuir	M0	5,5	3,7	3,0	2,9
	MN3	3,9	4,4	2,6	4,1
	MS1	3,4	3,6	3,9	5,9
Temkin	M0	8,9	7,9	3,0	6,3
	MN3	3,7	4,5	5,3	6,0
	MS1	5,0	4,5	4,8	5,7
Redlich-Peterson	M0	4,7	3,4	2,5	2,1
	MN3	5,0	2,6	2,3	3,3
	MS1	5,3	3,6	3,6	4,0
Toth	M0	4,5	3,3	2,5	2,1
	MN3	3,9	2,7	2,2	3,6
	MS1	3,2	3,5	3,5	5,7
Dubinin-Radushkevich	M0	20,8	20,9	14,1	16,3
	MN3	9,1	19,3	9,6	13,0
	MS1	14,3	13,5	15,3	14,1
Dubinin-Astakov	M0	4,5	3,4	2,5	2,4
	MN3	3,5	2,8	3,4	3,7
	MS1	4,0	3,8	3,6	3,6
Multicapa	M0	5,0	3,4	3,0	2,9
	MN3	4,0	3,0	2,2	4,0
	MS1	3,4	3,5	3,7	5,9
BET	M0	5,5	3,7	3,0	3,0
	MN3	3,9	4,4	2,6	4,0
	MS1	3,4	3,6	3,9	3,7

Hay varios modelos que describen apropiadamente el fenómeno de adsorción de fenol sobre los carbones Merck. Como ya se ha visto también en el caso de la adsorción de anisol, se puede descartar el modelo de D-R.

En este caso cabe destacar el modelo de Toth por su buen ajuste a los datos experimentales. Se muestran a continuación los parámetros que se obtienen del ajuste de los datos experimentales a este modelo.

Según se puede observar en los parámetros del ajuste a este modelo, aunque ofrece un error pequeño, no ofrece un buen ajuste a los datos experimentales en algunos casos, ya que se obtiene un valor que parece demasiado elevado de q_m a la vista de las isothermas mostradas.

Tabla 4.5.31. Parámetros del ajuste del modelo de Toth a los carbones Merck

		Toth			
		pH 7	pH 7 y FI 0,05 M	pH 5	pH 9
M0	$K_T, \text{mg g}^{-1}$	557,6	560,9	243,6	472,1
	$A_T, \text{L g}^{-1}$	8,9	11,7	4,7	8,4
	ζ	0,6	0,6	0,6	0,6
MN3	$K_T, \text{mg g}^{-1}$	273,9	349,9	549,9	252,0
	$A_T, \text{L g}^{-1}$	76,9	4,6	21,0	15,9
	ζ	1,0	0,5	0,6	0,8
MS1	$K_T, \text{mg g}^{-1}$	180,0	222,1	250,1	300,0
	$A_T, \text{L g}^{-1}$	44,0	16,7	8,1	6,1
	ζ	1,3	0,9	0,7	0,6

En la tabla siguiente se muestran los errores que se obtienen en la aplicación de los distintos modelos de isothermas a los carbones activados de kenaf.

Tabla 4.5.32. Valores del error de la aplicación de los distintos modelos a los carbones de kenaf activados con aire

		pH 7	pH 7 y FI 0,05 M	pH 5	pH 9
Freundlich	KA	1,1	2,0	2,0	1,0
	KAN3	1,7	1,3	1,8	0,9
	KAS1	1,5	1,5	1,0	1,1
Langmuir	KA	0,6	1,3	1,6	0,8
	KAN3	1,5	1,3	2,8	0,9
	KAS1	1,8	1,1	1,2	1,0
Temkin	KA	0,7	1,8	1,9	0,9
	KAN3	2,1	1,3	3,3	1,2
	KAS1	1,6	1,1	1,0	1,0
Redlich-Peterson	KA	0,8	1,6	1,7	0,8
	KAN3	1,8	1,3	2,0	0,9
	KAS1	1,6	1,1	1,0	1,0
Toth	KA	0,6	1,4	1,6	0,8
	KAN3	1,9	1,3	2,4	1,1
	KAS1	1,6	1,1	1,1	1,0
Dubinin-Radushkevich	KA	1,6	1,4	1,8	1,3
	KAN3	3,2	1,4	6,5	0,9
	KAS1	2,2	1,3	1,5	1,1
Dubinin-Astakov	KA	0,6	1,4	1,7	0,8
	KAN3	2,2	1,3	3,0	0,9
	KAS1	1,7	1,1	1,1	1,0
Multicapa	KA	0,6	1,3	1,6	0,8
	KAN3	1,2	1,3	1,5	0,9
	KAS1	1,8	1,1	1,1	1,0
BET	KA	0,6	1,3	1,6	0,8
	KAN3	2,1	1,3	2,8	0,9
	KAS1	1,9	1,1	1,2	1,0

Tabla 4.5.33. Valores del error de la aplicación de los distintos modelos a los carbones de kenaf activados con CO₂

		pH 7	pH 7 y FI 0,05 M	pH 5	pH 9
Freundlich	KC	3,1	2,3	2,1	1,6
	KCN3	4,3	6,7	6,1	3,0
	KCS1	3,5	1,6	3,2	3,0
Langmuir	KC	3,4	2,1	1,6	3,0
	KCN3	4,8	4,5	9,4	3,0
	KCS1	1,8	1,8	3,6	1,3
Temkin	KC	3,5	1,9	1,3	1,7
	KCN3	4,0	3,7	8,0	2,5
	KCS1	2,6	1,6	3,0	1,7
Redlich-Peterson	KC	3,1	1,9	1,1	1,6
	KCN3	4,0	5,5	7,2	2,4
	KCS1	2,4	1,7	2,9	1,2
Toth	KC	3,0	1,8	1,0	1,5
	KCN3	3,8	4,8	7,4	3,1
	KCS1	2,5	1,6	2,9	1,3
Dubinin-Radushkevich	KC	9,3	6,2	5,0	6,3
	KCN3	9,7	4,1	16,7	6,8
	KCS1	3,5	2,9	6,1	2,8
Dubinin-Astakov	KC	3,6	2,0	1,0	1,7
	KCN3	3,9	2,9	7,1	2,5
	KCS1	2,3	1,7	2,9	1,2
Multicapa	KC	3,4	2,1	1,2	2,9
	KCN3	4,7	4,5	4,1	2,5
	KCS1	2,2	1,5	2,8	1,1
BET	KC	3,4	2,1	1,6	3,0
	KCN3	4,7	4,5	9,4	3,1
	KCS1	2,2	1,8	3,6	1,3

En cuanto a los carbones de kenaf, de nuevo muchos de los modelos parecen aceptables aunque hay que exceptuar otra vez el modelo de D-R.

Se muestran a continuación los parámetros del ajuste obtenido en algunos de los modelos que ofrecen un buen ajuste de los datos experimentales.

Tabla 4.5.34. Parámetros del ajuste del modelo Multicapa y Langmuir a los carbonos de kenaf

		Multicapa			
		pH 7	pH 7 y FI 0,05 M	pH 5	pH 9
KA	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	60,3	51,9	58,8	43,7
	$K_1, \text{L mg}^{-1}$	0,05	0,09	0,09	0,17
	$K_2, \text{L mg}^{-1} \cdot 10^{-4}$	0,10	1,82	0,10	1,00
KAN3	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	28,7	37,5	54,5	30,0
	$K_1, \text{L mg}^{-1}$	0,15	0,05	0,05	0,06
	$K_2, \text{L mg}^{-1} \cdot 10^{-4}$	54,27	1,00	46,02	0,49
KAS1	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	35,3	40,7	36,2	28,5
	$K_1, \text{L mg}^{-1}$	0,10	0,06	0,07	0,25
	$K_2, \text{L mg}^{-1} \cdot 10^{-4}$	11,82	1,03	16,47	2,70
KC	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	115,5	97,4	72,6	73,4
	$K_1, \text{L mg}^{-1}$	0,05	0,07	0,27	0,15
	$K_2, \text{L mg}^{-1} \cdot 10^{-4}$	1,01	1,03	10,11	8,05
KCN3	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	143,5	155,3	102,5	129,2
	$K_1, \text{L mg}^{-1}$	0,11	0,03	0,35	0,05
	$K_2, \text{L mg}^{-1} \cdot 10^{-4}$	1,55	1,00	53,00	10,98
KCS1	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	76,0	61,8	67,1	66,2
	$K_1, \text{L mg}^{-1}$	0,11	0,18	0,29	0,25
	$K_2, \text{L mg}^{-1} \cdot 10^{-4}$	0,10	16,08	20,40	7,34
		Langmuir			
		pH 7	pH 7 y FI 0,05 M	pH 5	pH 9
KA	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	61,4	53,0	58,9	44,0
	$K_L, \text{L mg}^{-1}$	0,053	0,090	0,093	0,165
KAN3	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	76,0	37,7	159,5	33,2
	$K_L, \text{L mg}^{-1}$	0,020	0,052	0,011	0,041
KAS1	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	41,4	41,4	43,3	29,6
	$K_L, \text{L mg}^{-1}$	0,068	0,060	0,057	0,201
KC	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	114,9	98,6	79,1	79,5
	$K_L, \text{L mg}^{-1}$	0,047	0,070	0,215	0,133
KCN3	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	145,5	157,1	150,9	150,3
	$K_L, \text{L mg}^{-1}$	0,109	0,025	0,149	0,040
KCS1	$q_m, \text{mg g}^{-1}$	76,1	70,2	80,1	69,4
	$K_L, \text{L mg}^{-1}$	0,107	0,143	0,163	0,223

Según se desprende de la tabla anterior y como ya se ha visto en las isothermas, los carbonos de kenaf activados con aire presentan una peor adsorción de fenol que los activados con CO_2 , siendo el KCN3 el que lo adsorbe en una mayor cantidad.

Con objeto de comparar los distintos adsorbentes, en la siguiente tabla se muestran las capacidades q_m calculadas según el modelo multicapa.

Tabla 4.5.35. Valores de la capacidad máxima de adsorción (q_m) calculada mediante el modelo multicapa

	$q_m, \text{mg g}^{-1}$ Multicapa			
	pH 7	pH 7 y FI 0,05 M	pH 5	pH 9
M0	195,79	184,06	181,10	244,78
MN3	270,74	144,19	176,79	223,69
MS1	198,09	186,76	164,76	203,11
KA	60,31	51,92	58,82	43,66
KAN3	28,74	37,53	54,52	30,02
KAS1	35,30	40,72	36,17	28,54
KC	115,46	97,45	72,64	73,37
KCN3	143,47	155,26	102,45	129,20
KCS1	76,04	61,76	67,13	66,23

Así, según lo indicado por estos valores, los carbones Merck adsorben una mayor cantidad de fenol en comparación con los carbones de kenaf. Esto puede estar justificado por la mayor superficie que presenta y el mayor desarrollo de mesoporos y sobre todo de microporos frente a los carbones de kenaf.

Los carbones de kenaf activados con CO_2 , son mejores adsorbentes frente a los activados con aire.

La muestra KCN3 resulta tener valores mayores de adsorción de fenol que el resto de los carbones de kenaf, en todas las condiciones de pH.

Aunque en la bibliografía existente no hay muchas referencias a la adsorción de anisol con carbones activados, sí existen referencias a la adsorción de fenol y de otros compuestos aromáticos.

Se proponen varias teorías como posibles mecanismos de adsorción.

Una de las teorías sugiere que los compuestos aromáticos son adsorbidos a través de interacciones dispersivas π - π entre el anillo aromático y los electrones π deslocalizados de la estructura de grafeno del carbón. Esta teoría fue en principio sugerida por Coughlin y Ezra (Coughlin y Ezra, 1968). Según esta teoría cualquier modificación que conduce a una disminución de la densidad electrónica de la superficie del carbón, tales como oxidación, causan una disminución en la adsorción.

Coughlin también propuso que los enlaces de hidrógeno de las moléculas de agua, al oxidar a los grupos funcionales, pueden jugar un papel importante en la adsorción de compuestos fenólicos (Coughlin y Ezra, 1968).

Otro mecanismo propuesto por Mattson y colaboradores (Mattson et al., 1969), establece que la adsorción se produce por la formación de complejos dador-aceptor donde los grupos carbonilo de la superficie del carbón actúan como donantes de electrones y el anillo aromático como aceptor. Este mecanismo ha sido descartado por algunos autores (Franz et al., 2000).

Probablemente en realidad el proceso global de adsorción ocurra a través de más de un mecanismo en el que las interacciones electrostáticas pueden jugar además un papel importante (Valente- Nabais et al., 2009).

De forma que, por un lado, la dificultad de desplazar a las moléculas de agua de la superficie del carbón por encontrarse unidas a los grupos oxigenados de ésta mediante puentes de hidrógeno. Y por otro, que los grupos funcionales formados en la superficie del carbón tras la oxidación pueden impedir las interacciones dispersivas π - π entre los electrones π deslocalizados de la superficie del carbón y los del anillo aromático, haría que la adsorción en carbones oxidados se vea desfavorecida.

En este caso no se observa, en general, que la adsorción de estos compuestos se vea desfavorecida con la oxidación del carbón. Esto ocurre únicamente en el caso de la adsorción de anisol y los carbones de kenaf activados con aire oxidados. Esto puede deberse a que estos carbones (KAN3 y KAS1) a la vista de su elevado contenido en volátiles y oxígeno, presentan un alto contenido en grupos superficiales oxigenados que como se ha comentado anteriormente, desfavorecen las interacciones dispersivas entre la superficie del carbón y la del adsorbato.

En cuanto al pH, no se observa una influencia muy significativa, salvo en los carbones de kenaf tratados con ácido nítrico.

La adsorción de anisol en el carbón KCN3 se ve favorecida en el siguiente orden $5 \approx 7 > 9$. En el caso del fenol y los carbones KCN3 y KAN3, las condiciones más favorables siguen el orden $5 > 7 > 9$. Y en el carbón MN3, es donde se observa una mayor influencia del pH de entre los carbones Merck y también está tratado con ácido nítrico, aunque el orden es el contrario: $9 > 7 > 5$.

Como ya se ha comentado anteriormente el tratamiento con ácido nítrico parece provocar un mayor cambio en la química superficial de los carbones con respecto al ácido sulfúrico o la ausencia de tratamiento ácido.

En principio y teniendo en cuenta que los adsorbatos se encuentran en su mayor parte en forma molecular (el pKa del fenol es 9,95) las interacciones dispersivas teóricamente deben ser el mecanismo fundamental y por tanto la adsorción sería independiente del pH. Sin embargo existe numerosa bibliografía donde se apunta que esto no ocurre siempre así.

Parece entonces que la carga superficial de los carbones activados es importante en el proceso de adsorción.

Ocurre que en condiciones de pH menor que el pH_{PZC} la superficie del carbón quedaría cargada positivamente mientras que para un pH mayor que el pH_{PZC} su carga predominante sería negativa.

En el caso del fenol el hecho de que la adsorción se vea favorecida a pH ácido y desfavorecida a pH 9 podría explicarse porque a este pH, cercano al pKa, parte del fenol se encuentra disociado en forma de ión fenolato y puede existir una repulsión electrostática con la superficie de los carbones KCN3 y KCS1 cuyo pH_{PZC} es inferior a 9, y que por tanto, se encontrarían cargados negativamente. Otros autores también han encontrado que la adsorción de fenol se ve favorecida a pH ácidos y disminuye con el aumento del pH. (Lazo-Cannata et al., 2011).

También se hace referencia en la bibliografía a la influencia de las condiciones de pH y del tratamiento de los carbones en la adsorción de compuestos aromáticos que no sufren disociación. Terzyk y colaboradores (Terzyk et al., 2007) concluyen que en la adsorción de benceno existe una influencia negativa a pH ácidos en carbones modificados frente a los no modificados, y que a valores bajos de pH aumenta la adsorción especialmente en los carbones modificados si se compara con valores mayores de pH. Radovic y colaboradores (Radovic et al, 1997) establecen que la adsorción para el nitrobenzeno es máxima a un pH similar al pH_{PZC} del carbón en el que se adsorbe, punto en el que se minimizan las interacciones repulsivas.

En la adsorción de anisol se ha visto que a pH 9 se reduce la diferencia entre la adsorción de KA frente a KAN3 y KAS1 que se ve desfavorecida en todos los casos en los carbones tratados. También parece verse desfavorecida a pH 9 en el caso del MS1.

En el KAN3, el que presenta una mayor influencia del pH, se ve favorecida la adsorción de fenol en el siguiente orden $5 > 7 > 9$, y no hay influencia aparente del pH en la adsorción de anisol.

En cuanto a la fuerza iónica según se observa en las isothermas se desfavorece la adsorción de fenol en el caso de los carbones KCN3 y KAN3 y la de anisol en el caso del carbón KCN3.

Cuando las interacciones electrostáticas entre la superficie del carbón y el adsorbato son repulsivas un incremento de la fuerza iónica provoca un incremento en la adsorción, mientras que cuando son atractivas un incremento de ésta produce una disminución (Moreno-Castilla, 2004). Sin embargo lo que se describe en la bibliografía en la mayor parte de los casos, es un aumento de la adsorción al aumentar la fuerza iónica, hecho que atribuyen a una menor solubilidad del compuesto (Lazo-Cannata et al, 2011).

Si se compara la adsorción de los dos compuestos aromáticos (anisol y fenol) en los diferentes carbones estudiados, es mayor para todos los carbones y condiciones estudiadas la adsorción de anisol. La única excepción se produce en el carbón KCN3.

Esto puede verse de forma clara en las figuras siguientes donde se representan las isothermas de los distintos carbones de anisol y fenol a pH 7.

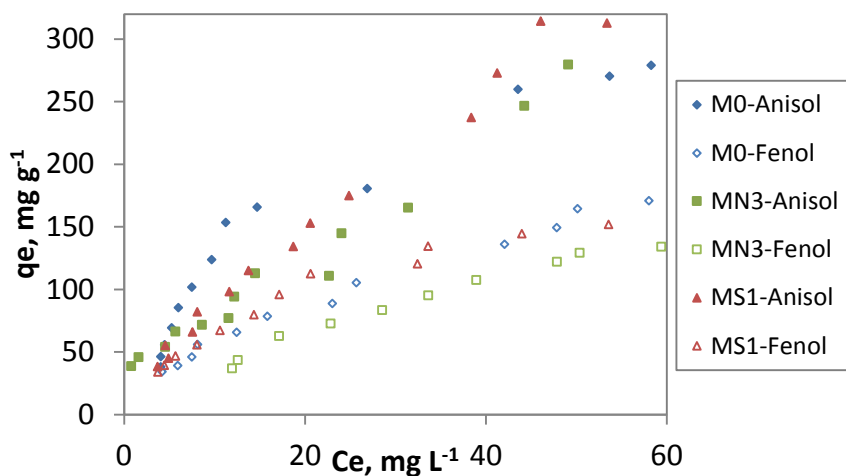


Figura 4.5.53. Isothermas de adsorción de los carbones Merck a pH 7

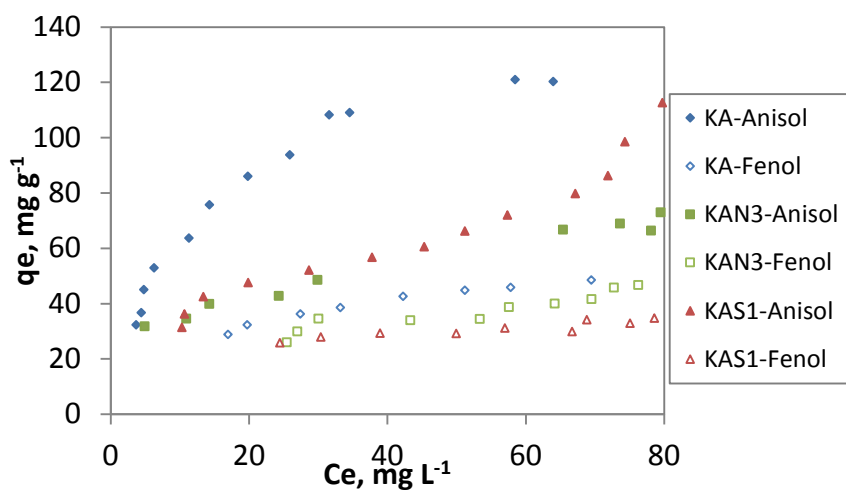


Figura 4.5.54. Isothermas de adsorción de los carbones de kenaf activados con aire a pH 7

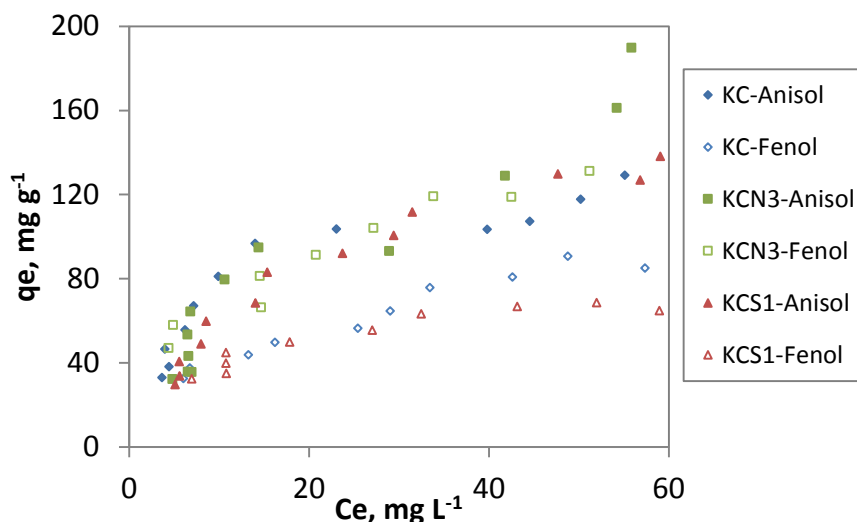


Figura 4.5.55. Isotermas de adsorción de los carbones de kenaf activados con CO_2 a pH 7

Esto puede explicarse por la menor solubilidad del anisol en disolución acuosa frente al fenol. Esto es lo que se conoce como “regla de Lundelius” (Lundelius, 1920) en la que se explica que cuanto mayor sea la solubilidad del adsorbato menor será el grado de adsorción.

Dado que no existe un modelo teórico que sea de aplicación universal para todos los experimentos realizados, resulta difícil comparar cuantitativamente los adsorbentes y las condiciones empleadas. Por ello, con objeto de comparación de adsorbentes y condiciones, en las tablas siguientes se muestra la cantidad adsorbida cuando se emplea una disolución con una concentración de 100 mg L^{-1} del adsorbato y $0,48 \text{ g L}^{-1}$ del adsorbente.

Tabla 4.5.36. Cantidad adsorbida de anisol (mg g^{-1}).

	pH 7	pH 7 y FI 0,05 M	pH 5	pH 9
M0	165	146	160	153
MN3	162	144	143	157
MS1	152	137	141	125
KA	109	95	110	89
KAN3	61	60	76	53
KAS1	68	85	69	78
KC	107	123	98	107
KCN3	113	71	113	91
KCS1	111	111	103	110

Tabla 4.5.37. Cantidad adsorbida de fenol (mg g⁻¹).

	pH 7	pH 7 y FI 0,05 M	pH 5	pH 9
M0	120	114	132	119
MN3	107	125	107	118
MS1	134	124	129	112
KA	58	46	58	40
KAN3	47	32	65	25
KAS1	33	33	31	30
KC	85	76	75	69
KCN3	119	94	124	101
KCS1	62	60	67	59

Los mejores adsorbentes son los carbones microporosos Merck, seguidos de los carbones de kenaf activados con dióxido de carbono. Los carbones con menor capacidad son los de kenaf activados con aire, aunque KA presenta una buena capacidad de adsorción de anisol.

El tratamiento con ácidos no modifica en un sentido claro la capacidad de adsorción, salvo en que la disminuye en los carbones activados de la serie KA.

La cantidad adsorbida de anisol es mayor que la de fenol, excepto en el carbón KCN3.

En cuanto a las condiciones de pH y fuerza iónica, en términos generales la capacidad es menor a pH 9 y cuando se aumenta la fuerza iónica.

4.6. DEPURACIÓN DE AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA CORCHERA

Se hicieron estudios de depuración de aguas residuales procedentes de la industria corchera, para lo que se hizo uso de los distintos carbones activados que están siendo utilizados a lo largo del presente trabajo. Para ello, se utilizó un agua de caldera simulada, preparada disolviendo las cantidades apropiadas de diferentes reactivos químicos en agua destilada. El tiempo de contacto entre el agua “sintética” y el carbón se fijó en 2 horas, siendo la temperatura de trabajo de 25 °C. La cantidad de carbón utilizada, en todos los casos, fue de 1 g L⁻¹, manteniendo, en todo momento, una agitación del baño termostático de 45 U/min. Se han empleado los carbones Merck y los obtenidos a partir de kenaf y activados con CO₂ ya que presentan mejores propiedades como adsorbentes que los activados con aire.

Tabla 4.6.1. Resultados a 25 °C y concentración de 1g L⁻¹ de carbón

	DQO, mgO ₂ L ⁻¹	PO ₄ ⁻³ , mg L ⁻¹	NH ₃ , mg L ⁻¹	Fenol, mg L ⁻¹
Agua inicial	1016	94,0	33,2	426,8
M0	877	92,8	29,6	368,5
MN3	942	94,0	33,5	395,8
MS1	934	93,2	32,6	392,4
KC	941	93,6	34,3	395,3
KCN3	904	96,0	32,4	379,8
KCS1	933	92,0	33,4	392,0

Según se desprende de los resultados mostrados en la tabla anterior (Tabla 4.6.1) el carbón activado disminuye la DQO presente en el agua mientras que el resto de parámetros no se ven modificados. Los mejores resultados se obtienen con la muestra M0 seguida de KCN3, mientras que para el resto se obtienen resultados similares.

El valor de DQO es una representación de la materia orgánica presente en el agua y el carbón adsorbe preferentemente este tipo de compuestos. Es por ello que se reduce su valor de forma apreciable.

Aunque el tratamiento con carbón activado en este ensayo consigue eliminar parte de los compuestos orgánicos, el valor residual sigue siendo alto. Esto puede deberse al tipo de ensayo realizado, ya que, como se ha visto en las isotermas de adsorción de los distintos carbones, son necesarios varios días para que se alcance el equilibrio.

Es por ello que se han realizado ensayos con agitación interna y se ha probado con el carbón que mejores resultados ha ofrecido en este ensayo previo, M0.

Se muestran en la siguiente tabla los resultados que se obtienen cuando ha transcurrido una hora, empleando también una concentración de 1 g L^{-1} de carbón y se compara con los resultados anteriores.

Tabla 4.6.2. Resultados a 25 °C y concentración de 1 g L^{-1} de carbón

	DQO, $\text{mgO}_2\text{ L}^{-1}$	PO_4^{3-} , mg L^{-1}	NH_3 , mg L^{-1}	Fenol, mg L^{-1}
Agitación baño vaivén	893	92,4	28,2	375,2
Agitación interna	893	96,4	33,4	375,2

A la vista de los resultados obtenidos se produce una adsorción de la materia orgánica similar en este segundo ensayo.

Aunque en la tabla anterior únicamente se muestran los resultados cuando ha transcurrido una hora, el ensayo con agitación interna se ha alargado hasta las 5 horas, tiempo durante el cual se han ido tomando muestras de forma periódica. Así se ha podido observar la reducción de la DQO con el tiempo, y un aumento del pH de la disolución. En las siguientes figuras (Figuras 4.6.1 y 4.6.2) se representa la evolución de estos parámetros con el tiempo.

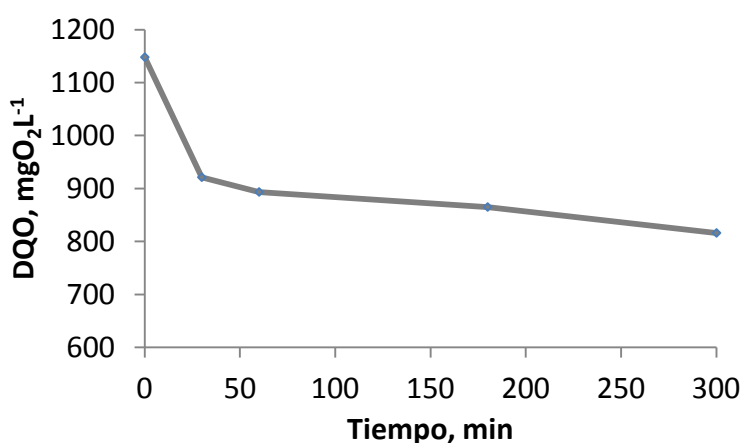


Figura 4.6.1. Evolución de la DQO con el tiempo

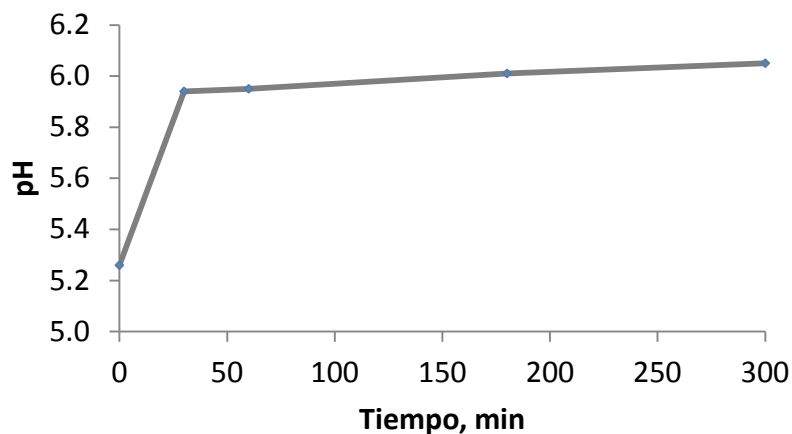


Figura 4.6.2. Evolución del pH con el tiempo

Se observa como los mayores cambios se producen en los primeros 30 minutos para después evolucionar de forma más lenta. El valor de DQO llega a reducirse en un 30 % respecto del valor inicial. Este es un buen resultado partiendo de un valor tan elevado de DQO. En ensayos realizados sobre aguas de caldera en condiciones experimentales similares se ha llegado a una reducción de aproximadamente el 20 % (Sánchez, 2007).

La adsorción con carbón activado suele emplearse como tratamiento terciario en la depuración de aguas, por lo que no suelen tratarse aguas tan cargadas de materia orgánica. Altas concentraciones de ésta saturan el carbón activado. Además no se han probado mayores cantidades de carbón activado, que en principio, podrían mejorar la eficacia del proceso.

Se han realizado además experimentos a una temperatura de 80 °C y con agitación interna (150 r.p.m) con el objeto de comparar la eficacia de los distintos carbones estudiados. Se han realizado a esta temperatura ya que en el caso del tratamiento de las aguas de caldera este tratamiento podría tener que llevarse a cabo a temperaturas elevadas por razones de eficiencia energética.

Tabla 4.6.3. Resultados a 80 °C con una concentración de carbón de 1g L⁻¹ y agitación interna. Tiempo: 1h

	DQO, mg L⁻¹	PO₄⁻³, mg L⁻¹	NH₃, mg L⁻¹	Fenol, mg L⁻¹	pH
Inicial	239,5	96	34,2	100,6	5,1
M0	133,9	100,4	34,8	56,2	5,3
MN3	140,9	98,8	35,3	59,2	4,9
MS1	143,2	96,0	35,4	60,1	4,6
KC	150,3	95,2	36,5	63,1	7,1
KCN3	161,0	93,2	36,4	67,6	4,9
KCS1	155,9	95,2	36,6	65,5	5,4

En este caso la DQO llega a reducirse hasta un 55 % en la primera hora, en el caso de la muestra M0. Al igual que ya se mencionó anteriormente lo que se observa es que se reduce la DQO mientras que el resto de parámetros se mantiene constante. Además los carbones Merck ofrecen un mejor resultado que los carbones de kenaf destacando la muestra M0.

Esta mayor reducción del valor de DQO puede deberse a la temperatura pero también a que se parte de valores iniciales inferiores de este parámetro que quizás no lleguen a saturar el carbón.

Con el fin de evaluar la influencia de la temperatura en el fenómeno de adsorción, y dada la importancia de este parámetro en las aguas de caldera, se han realizado ensayos a distintas temperaturas. Estas temperaturas son 25, 40, 60 y 80 °C, y se ha partido de una disolución acuosa con 100 mg L⁻¹ de fenol y pH 5. Se ha empleado 1 g L⁻¹ de carbón y la agitación se ha llevado a cabo mediante motor de agitación con varilla.

Tabla 4.6.4. Influencia de la temperatura, 1 g L⁻¹ de carbón, 100 mg L⁻¹ de fenol y pH 5.

M0								
	25 °C		40 °C		60 °C		80 °C	
Tiempo, h	1	2	1	2	1	2	1	2
pH	5,1	5,2	5,1	5,2	5,1	5,1	5,2	5,2
Fenol, mg L⁻¹	66,6	48,3	62,0	47,8	54,6	44,6	57,2	48,5
MN3								
	25 °C		40 °C		60 °C		80 °C	
Tiempo, h	1	2	1	2	1	2	1	2
pH	5,2	5,2	5,2	5,1	5,0	5,1	5,1	5,0
Fenol, mg L⁻¹	65,8	55,3	63,6	53,4	62,7	54,8	65,2	58,1
MS1								
	25 °C		40 °C		60 °C		80 °C	
Tiempo, h	1	2	1	2	1	2	1	2
pH	5,0	5,0	5,0	4,8	4,9	5,0	4,8	4,8
Fenol, mg L⁻¹	62,1	48,9	62,9	50,8	59,0	51,7	66,5	57,9
KC								
	25 °C		40 °C		60 °C		80 °C	
Tiempo, h	1	2	1	2	1	2	1	2
pH	5,9	6,0	5,9	5,9	6,0	6,1	6,0	6,0
Fenol, mg L⁻¹	73,1	68,8	73,7	67,3	67,8	62,6	70,2	67,2
KCN3								
	25 °C		40 °C		60 °C		80 °C	
Tiempo, h	1	2	1	2	1	2	1	2
pH	5,2	5,2	5,2	5,2	5,1	5,1	5,0	4,9
Fenol, mg L⁻¹	81,4	77,3	79,9	76,2	74,5	73,3	77,2	75,7
KCS1								
	25 °C		40 °C		60 °C		80 °C	
Tiempo, h	1	2	1	2	1	2	1	2
pH	5,1	5,2	5,2	5,1	5,2	5,1	5,2	5,2
Fenol, mg L⁻¹	73,9	71,4	69,2	65,7	72,8	67,3	71,5	68,2

Según lo mostrado en la tabla anterior, los carbonos Merck resultan ser más eficaces en la adsorción. Con respecto a la temperatura, un aumento de la misma, hasta un valor comprendido entre 40 y 60 °C, lleva a una mejora de la adsorción, pero al seguir aumentándola, la adsorción se reduce. El pH se ve levemente alterado en función del carácter ácido o básico del carbón empleado.

En la bibliografía el efecto de la temperatura se explica, por un lado, por un aumento de la difusión intrapartícula del adsorbato, y por otro lado debido a un aumento de la

interacción química entre el adsorbato y la superficie del adsorbente (Li et al., 2009). Marinovic encuentra que la adsorción física se ve incrementada hasta los 20 °C, mientras que la contribución de la quimisorción se ve incrementada cuando la temperatura se aumenta desde los 25 hasta los 60 °C (Marinovic et al., 2005).

Los resultados obtenidos indican que los carbones activados ensayados podrían emplearse de forma efectiva en el tratamiento de aguas residuales de cocido de corcho como tratamiento terciario. No obstante, dada la limitada capacidad del carbón activado, sería importante realizar tratamientos primarios y secundarios extensivos para disminuir la concentración de contaminantes que llegan a la tercera fase de la depuración de aguas de caldera, especialmente en el caso de que estas aguas vayan a ser vertidas y no reutilizadas.

4.7. CAPTURA DE CO₂

Se ha estudiado la capacidad de adsorción de CO₂ que presentan las muestras de carbón KA, KAN3, KAS1, KC, KCN3, KCS1, M0, MN3 y MS1. La cantidad de CO₂ que es capaz de retener cada una de las muestras de carbón se calcula mediante la diferencia de masa que experimenta una cantidad conocida de dicha muestra cuando se hace pasar una corriente de este gas de forma isotérmica.

A continuación se representa la cantidad de CO₂ adsorbido en cada una de ellas, expresado como porcentaje respecto de la masa inicial de la muestra de carbón empleada en el ensayo.

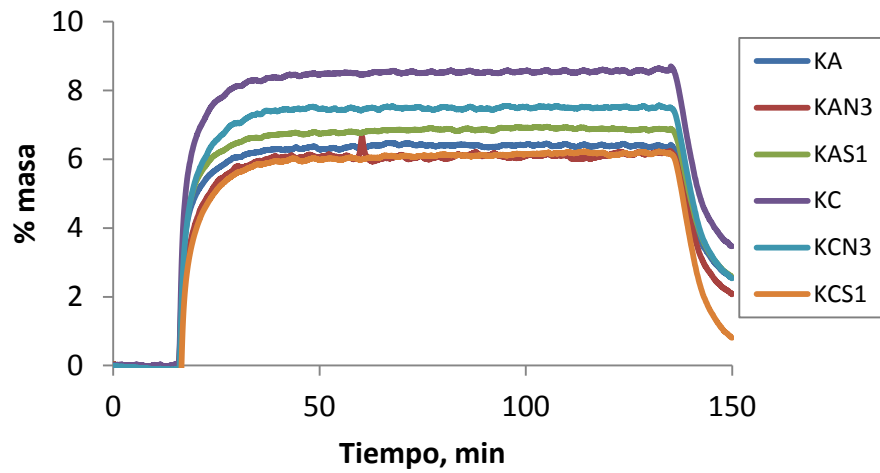


Figura 4.7.1. Adsorción de CO₂ sobre los carbones de kenaf

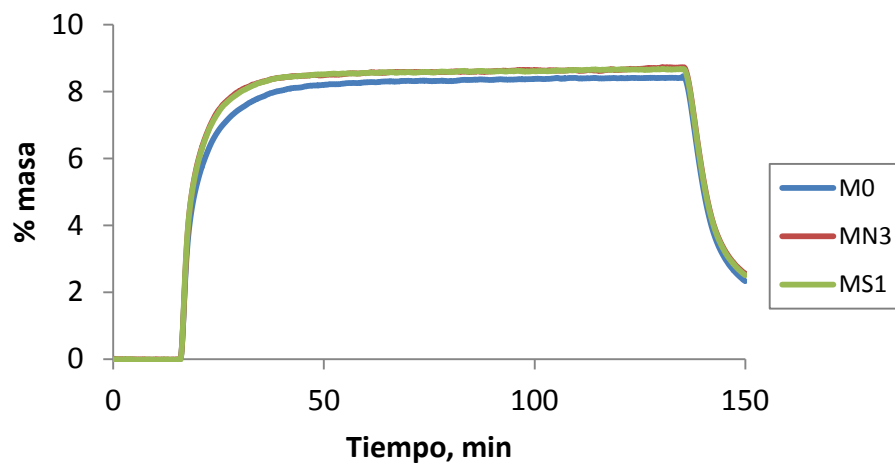


Figura 4.7.2. Adsorción de CO₂ sobre los carbones Merck

En la tabla siguiente se muestran los valores máximos de CO₂ adsorbidos en los distintos carbones ensayados

Tabla 4.7.1. Valores máximos de adsorción de CO₂

MUESTRA	%CO₂
M0	8,5
MN3	8,7
MS1	8,7
KA	6,5
KAN3	6,7
KAS1	6,9
KC	8,7
KCN3	7,6
KCS1	6,2

A las vista de lo que se muestra en la tabla anterior, la cantidad de CO₂ máxima adsorbida se sitúa entre el 6,2 y el 8,7 %. Los carbones comerciales presentan una adsorción mayor que todos los de kenaf, excepto la muestra KC, no existiendo diferencias significativas entre ellos. Este hecho puede explicarse por la mayor superficie específica de los carbones Merck, siendo la adsorción obtenida con el carbón KC excepcional en relación a este parámetro. En cuanto a los carbones de kenaf, parecen ser los activados con CO₂ los que presentan una mayor adsorción, a excepción de la muestra KCS1. Estos carbones activados son además los que presentan una mayor variación de sus propiedades en función de la modificación química que se haya realizado sobre su superficie.

Dado que la cantidad adsorbida parece depender fuertemente de la superficie específica del carbón, para determinar la influencia de la química superficial es interesante establecer una relación entre los mg de CO₂ absorbidos y la superficie específica que presenta cada uno de los carbones estudiados. De esta forma se puede apreciar cuales de las muestras presentan una superficie más activa para la adsorción de este gas.

Esta relación se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 4.7.2. Cantidad de CO₂ adsorbida por m² de superficie de los carbones

MUESTRA	S _{BET} , m ² g ⁻¹	mg CO ₂ m ⁻²
M0	731	0,012
MN3	810	0,011
MS1	684	0,013
KA	15	0,432
KAN3	315	0,021
KAS1	106	0,066
KC	124	0,070
KCN3	185	0,041
KCS1	316	0,020

Al relacionar la cantidad de CO₂ adsorbido con la superficie del carbón sí se observan diferencias significativas entre ellos. Destaca la muestra KA que aparentemente es la más efectiva para la adsorción del gas. Aunque debido a una superficie específica muy diferente de la del resto de las muestras, esta afirmación debe hacerse con grandes reservas. Según lo mostrado en la tabla 4.8.2, el tratamiento de oxidación afecta negativamente al proceso de adsorción de este gas en los carbones de kenaf.

Respecto a los carbones comerciales siguen sin observarse diferencias significativas entre ellos. Su eficiencia por unidad de superficie es significativamente menor que en las muestras de carbón de kenaf.

Como ya se he comentado anteriormente, para la adsorción de CO₂ se prefieren carbones básicos (Shafeeyan et al., 2010) debido al carácter ácido del CO₂. Así, no es de extrañar que sean los carbones KA y KC los que presentan una mayor adsorción de este gas, ya que como se ha mostrado anteriormente (Tabla 4.3.18), son los que presentan una mayor cantidad de grupos superficiales básicos. La activación con CO₂ se ha propuesto como un método para conseguir carbones más eficientes en la adsorción de este gas (Plaza et al., 2009).

Además se pone de manifiesto la diferencia de los grupos superficiales que presenta la muestra M0 y la que presentan KA y KC, a pesar de tener el mismo valor de pH_{PZC}.

En cuanto a la velocidad de adsorción, los carbones de kenaf tardan entre 10 y 15 minutos en adsorber el 90 % de la cantidad máxima de CO₂, a excepción del KAN3 que presenta una adsorción algo más lenta, siendo el tiempo necesario de 21 minutos.

Los carbones comerciales Merck, por su parte, tardan entre 13 y 16 minutos en adsorber la mayor parte del CO₂, no existiendo entre ellos por tanto, una diferencia importante.

Para comprobar la reproducibilidad de los resultados anteriores y la resistencia de estos carbones a su uso en ciclos repetidos, se ha realizado un ensayo de adsorción de múltiples ciclos de forma que se alternan periodos en atmósfera de CO₂ (adsorción) con otros de la misma duración en atmósfera de N₂ (desorción). Se ha elegido un tiempo de 15 minutos por ciclo ya que con este intervalo se consigue una adsorción cercana a la máxima posible. A la vista de los resultados mostrados en las dos figuras siguientes, todos los carbones estudiados se pueden utilizar para adsorber CO₂ ya que adsorben la misma cantidad de este gas en los distintos ciclos llevados a cabo. No se aprecian grandes variaciones entre ciclos, con la excepción hecha del aproximadamente un 1% de CO₂ que se adsorbe en el primer ciclo y no llega a desorberse en los siguientes. Hay un ligero incremento de la cantidad de CO₂ adsorbido en ciclos sucesivos que se ve compensada con otro ligero incremento de la cantidad no desorbida. También hay que señalar que en este experimento, con tiempos más cortos de adsorción, los carbones de kenaf activados con CO₂ ofrecen un rendimiento idéntico a los carbones comerciales Merck. Es de suponer que una porosidad más ancha favorezca la difusión del gas.

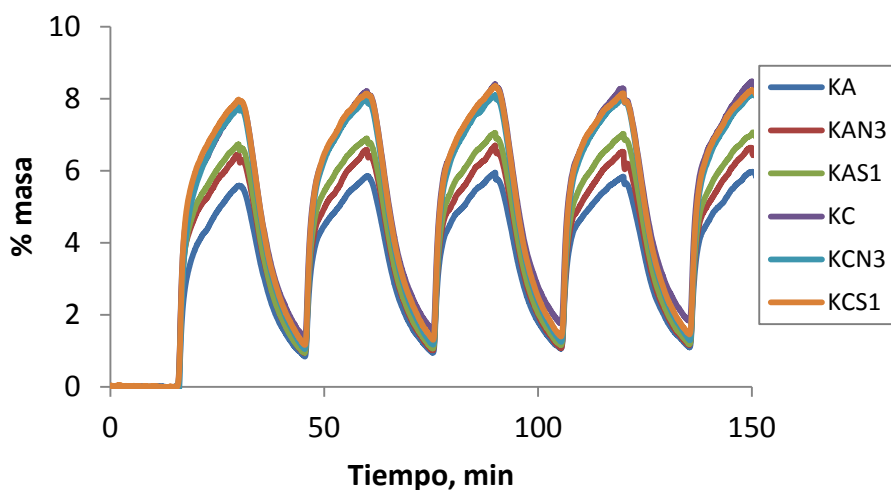


Figura 4.7.3. Adsorción en multiciclos de CO₂ sobre los carbones de kenaf

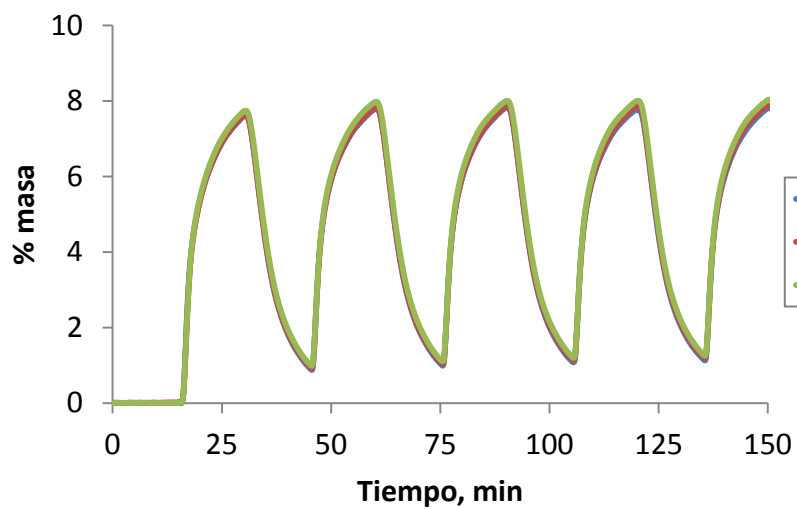


Figura 4.7.4. Adsorción en multiciclos de CO₂ sobre los carbones Merck

4.8. ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE IBUPROFENO

4.8.1. Adsorción en discontinuo de ibuprofeno en condiciones fisiológicas (proceso de intoxicación oral)

En las gráficas siguientes se muestra el porcentaje de concentración residual de una disolución de ibuprofeno de 1 g L^{-1} conseguido con las distintas muestras de carbón estudiadas. Las condiciones de la adsorción de ibuprofeno corresponden a las del intestino delgado ($T=37 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\text{pH}=7,4$) que coinciden con las del plasma sanguíneo, con el fin de evaluar cuáles de las muestras de carbón estudiadas podrían ser empleadas en casos de intoxicación oral con ibuprofeno.

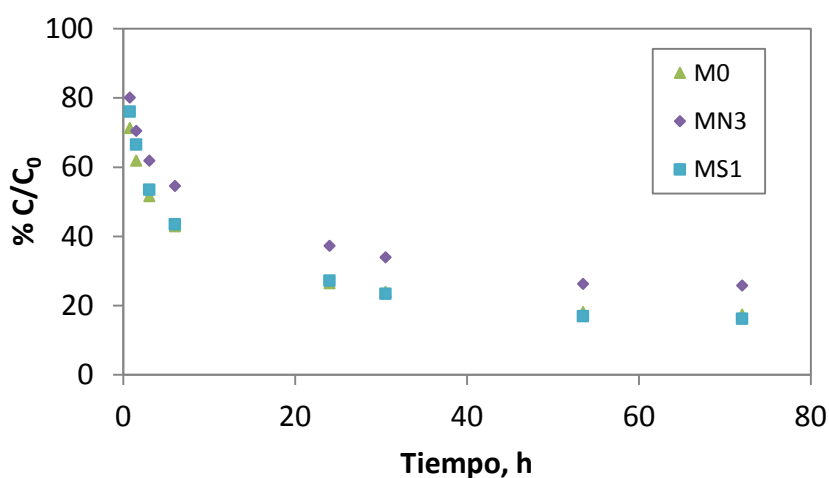


Figura 4.8.1. % Concentración residual de ibuprofeno a $37 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\text{pH} 7,4$ en modo discontinuo

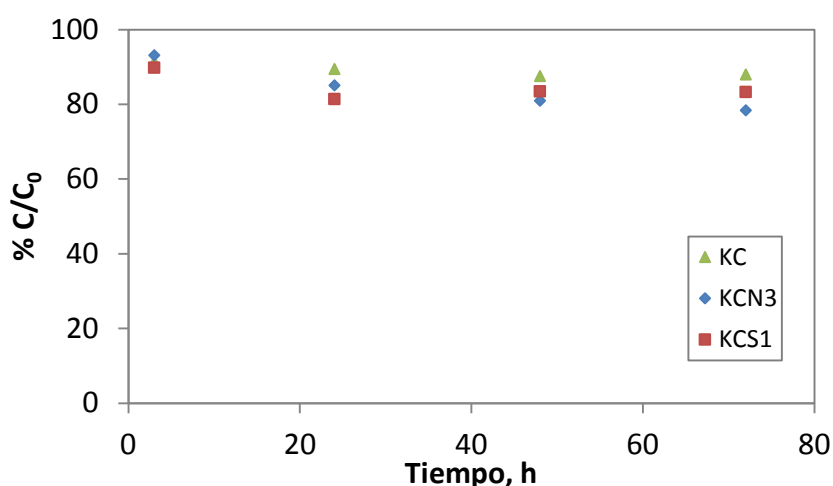


Figura 4.8.2. % Concentración residual de ibuprofeno a $37 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\text{pH} 7,4$ en modo discontinuo

Mediante el empleo de los carbones comerciales se llega a valores de eliminación de ibuprofeno que superan el 80 % a las 72 h en las muestras M0 y MS1 (lo que supone alrededor de 160 mg de ibuprofeno por gramo de carbón empleado), siendo este valor algo inferior en el caso de la muestra MN3. Además es importante mencionar que la adsorción de ibuprofeno se realiza de forma rápida, sobre todo en el caso de las muestras M0 y MS1, que a las 3 h desde el contacto con la disolución ya han adsorbido casi el 50 % del ibuprofeno inicial.

Respecto a los carbones de kenaf el tratamiento con ácidos mejora levemente la adsorción, llegando a valores de eliminación cercanos al 20 % a las 72 h en el caso de las muestras KCN3 y KCS1, y que son cercanos al 12 % en el caso de la muestra KC.

De lo mostrado en las figuras anteriores se deduce que se podría plantear la utilización de los carbones Merck para la adsorción de ibuprofeno en estas condiciones, mientras que los carbones de kenaf no presentan unos buenos resultados para tal fin.

4.8.2. Adsorción en continuo de ibuprofeno en condiciones fisiológicas (simulación del proceso de perfusión sanguínea)

Se ha comprobado la eficacia de los carbones Merck, que son los que han ofrecido mejores resultados para la adsorción de ibuprofeno, en condiciones de flujo continuo y con recirculación simulando un proceso de diálisis en laboratorio. En la figura siguiente se muestra la concentración residual de ibuprofeno con el tiempo para las distintas muestras de carbón ensayadas.

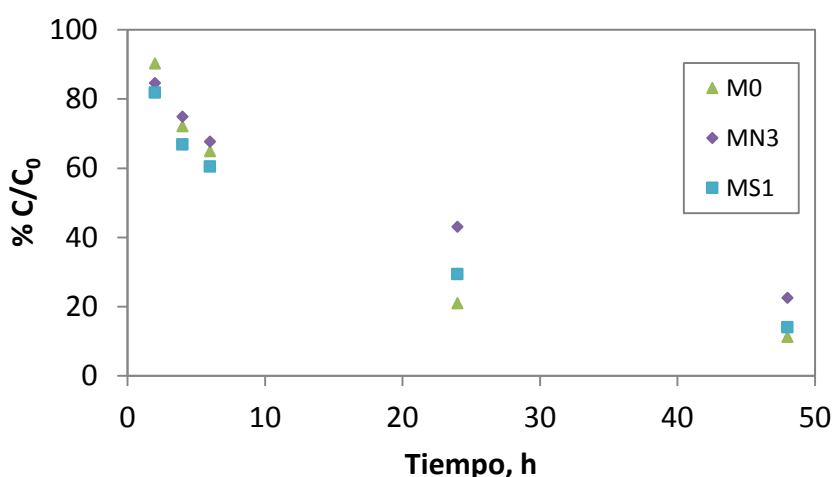


Figura 4.8.3. % Concentración residual de ibuprofeno a 37 °C y pH 7,4 en modo continuo

Al igual que se ha visto anteriormente, la muestra MN3 presenta una adsorción algo inferior que el resto. De los resultados obtenidos cabe destacar que se llega a eliminaciones cercanas al 90 % para las muestras M0 y MS1. Además durante las primeras 6 horas se ha eliminado en todos los casos más de un 30 % del ibuprofeno inicial. La cantidad adsorbida por cada carbón activado al final de los experimentos de adsorción se muestra en la tabla siguiente:

Tabla 4.8.1. Capacidad de adsorción de ibuprofeno por los carbones activados empleados.

MUESTRA	Cantidad adsorbida mg g ⁻¹	
	Discontinuo (48 h)	Continuo (72 h)
M0	165,1	88,7
MN3	148,4	77,4
MS1	167,6	85,9

Los datos de las dos columnas no son comparables entre sí ya que se han realizado en distintas condiciones de concentración y tiempo, adaptándose a los dos procesos (ingestión oral de carbón activado y perfusión sanguínea) que se pretende simular. No obstante, se observa que el comportamiento de los carbones Merck sigue un mismo patrón, siguiendo la cantidad adsorbida el orden MS1=M0>MN3.

En el caso de la adsorción de ibuprofeno se aprecia una influencia negativa del tratamiento con ácido nítrico del carbón Merck. En base a las posibles interacciones electrostáticas la adsorción debería ser menor en el carbón MS1 frente a MN3 y M0, debido a que este se encontrará cargado negativamente mientras que el ibuprofeno estará en su forma aniónica, existiendo por tanto repulsión electrostática entre ambos.

Sin embargo no es esto lo que ocurre, de forma que este caso hay que suponer que la adsorción ocurrirá preferentemente mediante interacción dispersiva.

4.8.3. Desorción de ibuprofeno en discontinuo

Se ha realizado un experimento de desorción in vitro en las mismas condiciones, con objeto de evaluar la capacidad de desorción de distintos carbones, tanto en velocidad como en cantidad desorbida.

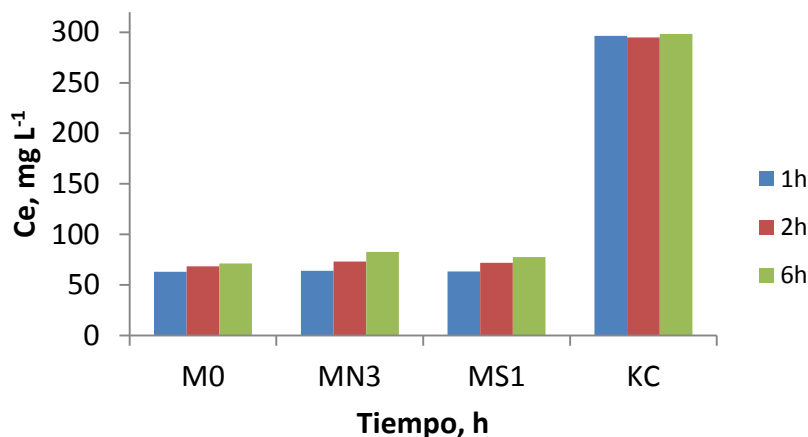


Figura 4.8.4. Concentración de ibuprofeno desorbido a 37 °C y pH 7,4 en modo discontinuo

Según lo mostrado en la figura anterior, en el caso de los carbones Merck, la liberación de ibuprofeno es menor que en el caso del carbón KC, que desorbe una cantidad muy elevada del fármaco. Se puede observar también que la llegada al equilibrio en estas condiciones es muy rápida en el caso del KC, ya que apenas existe variación en la concentración a distintos tiempos.

A la vista de los resultados obtenidos para la desorción de ibuprofeno se puede concluir que los carbones de kenaf no son adecuados para su empleo en la liberación controlada de fármacos ya que no retienen el ibuprofeno sino que lo liberan en grandes concentraciones y no lo hacen de forma progresiva. En las situaciones en las que se pretende realizar una liberación controlada de fármacos, se intenta que la concentración sea lo más constante posible, lo que no es realizable si la liberación del compuesto activo es rápida como en el caso del kenaf.

4.8.4. Desorción de ibuprofeno en modo continuo

Se ha estudiado además la liberación de este fármaco en modo continuo y se ha comparado con el empleo del fármaco en su forma comercial. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

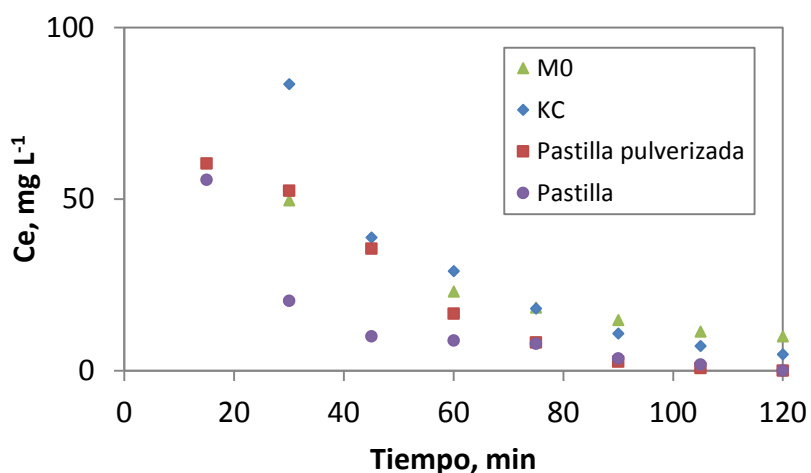


Figura 4.8.5. Concentración de ibuprofeno liberado a 37 °C y pH 7,4 en modo continuo

En la figura anterior se puede observar que el carbón KC libera rápidamente el ibuprofeno (concentración 200,6 mg L⁻¹ a los 15 min, no mostrado en la figura anterior), por lo que, como se ha comentado anteriormente, no es recomendable para la desorción lenta de este compuesto. El producto comercial pulverizado da lugar a una concentración más alta que el producto en pastilla, como es de esperar y ambos agotan su contenido en ibuprofeno a las 2 horas. El mejor resultado se obtiene con el carbón M0, ya que desorbe el fármaco de forma más constante y durante más tiempo. Hay que tener en cuenta, además, que los carbones activados se han empleado en polvo, y que fabricar aglomerados con ellos probablemente disminuiría la desorción inicial y aumentaría la regularidad de la liberación y su duración.

5. Conclusiones

Caracterización

-Los carbones activados de kenaf son esencialmente macroporosos. Presentan una cantidad limitada o baja de micro y mesoporos, y destacan por su baja densidad real y aparente.

-La activación con dióxido de carbono del carbón de kenaf da lugar a un mayor desarrollo poroso que la activación con aire.

-El tratamiento con ácidos minerales puede dar lugar a cambios importantes en la estructura porosa de los carbones de kenaf, pero apenas modifica la de los carbones comerciales.

-El tratamiento con ácido nítrico aumenta el contenido en oxígeno y nitrógeno. El tratamiento con ácido sulfúrico puede aumentar o disminuir el contenido en oxígeno, pero siempre aumenta el contenido en azufre.

-El aumento en el contenido en oxígeno se corresponde con un aumento en el contenido de la materia volátil.

-El tratamiento con ambos ácidos produce una disminución en el contenido de ceniza.

-La reacción con ácidos minerales afecta de forma similar a la superficie de los carbones y al conjunto del sólido.

-Los carbones activados sin modificar con ácidos son alcalinos. En cambio, los tratados presentan un punto de carga cero neutro o ácido. El punto de carga cero está relacionado con el número de grupos funcionales ácidos y básicos de cada carbón.

-Los carbones tratados con ácido sulfúrico presentan, mayoritariamente, menor pH_{PZC} y número de grupos funcionales ácidos que los tratados con ácido nítrico. Este dato, junto con los recogidos en la bibliografía y los resultados de caracterización permiten afirmar que su mayor acidez se debe a la formación de grupos sulfónicos.

Catálisis

-Los carbones activados tratados con ácidos minerales son catalizadores activos en la síntesis de acetales a partir de cetonas y alcoholes.

-En esta reacción, al emplear catalizadores se llega al equilibrio con rapidez y con un alto grado de selectividad en la mayoría de las condiciones ensayadas.

-La cantidad óptima de catalizador es de aproximadamente el 2% en peso.

-Una mayor cantidad de alcohol desplaza el equilibrio, aumentando el rendimiento. El efecto de la dilución produce una velocidad menor de la reacción, pero este efecto no se ha observado al emplear catalizadores muy activos.

-El orden de reactividad observado en las cetonas empleadas depende de la estabilidad del producto final y de la estabilidad del carbocatión formado como intermedio.

-Es posible mejorar el rendimiento de la reacción desplazando el equilibrio al eliminar agua. El método de destilar continuamente el agua formada se puede aplicar a todos los catalizadores. La utilización de TEOF/etanol solamente es efectiva al emplear un catalizador fuertemente ácido. Y además el mejor rendimiento se consigue empleando un mayor tiempo de reacción.

Adsorción de fenol y anisol

-La velocidad de eliminación de contaminantes en disolución es mayor en los carbones activados de kenaf que en los carbones comerciales microporosos. Esto puede explicarse por su carácter macroporoso, que favorece la difusión interna.

-Los carbones microporosos presentan una mayor capacidad de adsorción, según se desprende de los experimentos cinéticos realizados con pequeñas proporciones de adsorbentes. En cambio, al emplear cantidades elevadas de carbón, la cantidad adsorbida es similar.

-El modelo matemático que mejor se ajusta a los datos experimentales de cinética es el de pseudo-segundo orden.

-No es posible determinar si alguna etapa de la adsorción es limitante en la cinética de todos los experimentos, pero la más frecuentemente encontrada es la difusión en el interior de poros.

-La cantidad adsorbida de anisol es mayor que la de fenol. La presencia de un grupo hidroxilo, polar y con posibilidad de disociarse según el pH, no supone ninguna ventaja en

la adsorción. En cambio el factor que si influye es que al ser poco polar el anisol, consecuentemente es poco soluble en agua y su adsorción sobre carbones activados está favorecida.

-Las isothermas de adsorción de anisol son mayoritariamente de tipo L según la clasificación de Giles, siendo frecuentes las de tipo L2 y L3.

-El pH y la fuerza iónica tienen una influencia escasa sobre el comportamiento de la mayoría de los adsorbentes. Esta influencia es mayor en los carbones más oxidados, por lo que se puede concluir que la abundancia de grupos funcionales oxigenados sobre un carbón activado lo hace más sensible a las condiciones experimentales.

-En la mayor parte de los casos en los que hay influencia del pH y la fuerza iónica la adsorción disminuye cuando el pH es básico y la fuerza iónica aumenta.

-Los carbones comerciales microporosos empleados presentan una mayor capacidad de adsorción de anisol y fenol, según se puede deducir de las isothermas de adsorción. De entre los carbones de kenaf, presentan más capacidad los activados con dióxido de carbono. Destaca entre ellos el carbón KCN3, cuya capacidad se acerca a la de los carbones microporosos.

-No existe ningún modelo teórico que describa adecuadamente todas las isothermas de adsorción realizadas en este trabajo. El que da lugar a un mejor ajuste suele ser el modelo Multicapa.

-Los carbones activados microporosos y algunos de los carbones activados de kenaf son adsorbentes eficientes en la eliminación de contaminantes aromáticos de disolución acuosa.

Depuración de aguas residuales de la industria corchera

-Los carbones activados adsorben preferentemente los compuestos orgánicos presentes en una disolución acuosa.

-Aunque los carbones activados reducen la contaminación de las aguas residuales de la cocción del corcho, no es recomendable emplear carbones activados como una primera etapa, ya que dichas aguas presentan una concentración muy elevada de contaminantes

que podrían saturar su superficie de adsorción. Sí es recomendable en cambio su uso cuando la concentración de contaminantes se ha disminuido por otros métodos.

-El aumento de la temperatura produce inicialmente un aumento en la adsorción y a partir de unos 50 °C, una disminución, por lo que es recomendable realizar el proceso a temperatura media.

Captura de CO₂

-Los carbones microporosos empleados presentan una elevada capacidad de adsorción de dióxido de carbono. De los carbones de kenaf, el que mayor capacidad presenta es KC, siendo algo menor la capacidad de los demás.

-Los carbones activados con un mayor número de grupos básicos en su superficie (KA y KC), presentan una adsorción mayor de CO₂ por superficie (mgCO₂ m⁻²).

-Después del primer ciclo de adsorción/desorción, la capacidad de los adsorbentes no se modifica, lo que implica que pueden usarse durante un elevado número de ciclos.

Aplicaciones médicas

-Los carbones microporosos son adsorbentes adecuados para la eliminación de ibuprofeno del tubo digestivo en casos de intoxicación por sobredosis. Los carbones de kenaf no son útiles en este proceso.

-Los carbones microporosos son adsorbentes eficientes en el proceso de perfusión sanguínea o diálisis.

-En ambos procesos, son más efectivos los carbones menos oxidados.

-En la liberación controlada de ibuprofeno, los carbones microporosos empleados como soportes dan lugar a una concentración más regular que el uso de grageas o ibuprofeno en polvo.

6. Referencias bibliográficas

Abe, H., Otsuka, M. "Comparison of physico-chemical characteristics among three pharmaceutical spherical carbon adsorbents". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2012, 100, 90-94.

Adibi, H., Jafari, H. "Facile protection of carbonyl compounds as oxathiolanes and transoxathioacetalization of oxyacetals promoted by iron(III) trifluoroacetate or trifluoromethanesulfonate as chemoselective and recyclable catalysts". *Journal of Fluorine Chemistry*, 2007, 128, 679-682.

Agirre, I., García, I., Requies, J., Barrio, V.L., Güemez, M.B., Cambra, J.F., Arias, P.L. "Glycerol acetals kinetic study of the reaction between glycerol and formaldehyde". *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35, 3636-3642.

Agirre, I., Güemez, M.B., Ugarte, A., Requies, J., Barrio, V.L., Cambra, J.F., Arias, P.L. "Glycerol acetals as diesel additives: Kinetic study of the reaction between glycerol and acetaldehyde". *Fuel Processing Technology*, 2013, 16, 182-188.

Aharoni C., Sideman S. and Hoffer E. Adsorption of phosphate ions by collodion-coated alumina. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1979, 29, 404-412.

Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., El-Sheikh, A.H., Walker, G.M. "Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon". *Dyes and Pigments*, 2008, 77, 16-23.

Anastas, P.T., Barlett, L.B., Kirchhoff, M.M., Williamson, T.C. "The role of catalysis in the design, development, and implementation of green chemistry". *Catalysis Today*, 2000, 55, 11-22.

Anjos, O., Rodrigues, C., Morais, J., Pereira, H. "Effect of density on the compression behaviour of cork". *Material and Design*, 2014, 43, 1089-1096.

Ávila, L.J., Bernal, C., Botet, A., Cardillo, E., García, M., González, J.A., Hernández, A., Herreros de Tejada, J., Marco, P., del Pozo, J.L. "Manual didáctico del Taponero". Junta de Extremadura, Dirección General de Promoción Educativa, 1998.

Aygün, A., Yenisoý-Karakaş, S., Duman, I. "Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties". *Microporous and Mesoporous Materials*, 2003, 66, 189-195.

Azevedo, D.C.S., Araujo, J.C.S., Bastos-Neto, M., Torres, A.E.B., Jaguaribe, E.F., Cavalcante, C.L. "Microporous activated carbon prepared from coconut shells using chemical activation with zinc chloride". *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 100, 361-364.

Baiker, A. "Heterogeneous catalysis- an interdisciplinary approach". *Chimia*, 2001, 55(10), 796-800.

Bhattacharya, A.K., and Venkobachar, C. "Removal of cadmium by low cost adsorbents". *Journal of Environmental Engineering*, 1984, 110, 110-116.

Bauer, K., Garbe, D., Surburg, H. "Common fragrances and flavour materials". Wiley, 1990.

Becidan, M., Skreiberg, O., Hustad, J.E. "Products distribution and gas release in pyrolysis of thermally thick biomass residues samples". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2007, 78(1), 207-213.

Benitez, F.J., Acero, J.L., García, J., Leal, A.I. "Purification of cork processing wastewaters by ozone, by activated sludge, and by their two sequential applications". *Water Research*, 2003, 37, 4081-4090.

Benitez, F.J., Acero, J.L., Leal, A.I. "Application of microfiltration and ultrafiltration processes to cork processing wastewaters and assessment of the membrane fouling". *Separation and Purification Technology*, 2006, 50, 354-364.

Benitez, F.J., Acero, J.L., Leal, A.I. "Treatment of wastewaters from the cork process industry by using ultrafiltration membranes". *Desalination*, 2008, 229, 156-169.

Benitez, F.J., Acero, J.L., Leal, A.I. "Ozone and membrane filtration based strategies for the treatment of cork processing wastewaters". *Journal of Hazardous Materials*, 2008b, 152, 373-380.

Bernardo, E.C., Egashira, R., Kawasaki, J. "Decolorization of molasses wastewater using activated carbon prepared from cane bagasse". *Carbon*, 1997, 35(9), 1217-1221.

Bernardo, M., Santos, A., Cantinho, P., Minhalma, M. "Cork industry wastewater partition by ultra/nanofiltration: A biodegradation and valorisation study". *Water Research*, 2011, 45, 904-912.

Bilgili, M.S. "Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis". *Journal of Hazardous Materials*, 2006, B137, 157-164.

Blanco-Martínez, D.A., Giraldo, L., Moreno-Piraján, J.C. "Effect of the pH in the adsorption and in the immersion enthalpy of monohydroxylated phenols from aqueous solutions on activated carbons". *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 169, 291-296.

Boehm, H.P. "Surface oxides on carbon and their analysis". *Carbon*, 2002, 40, 145-149.

Boncel, S., Zajac, P., Koziol, K.K.K. "Liberation of drugs from multi-wall carbon nanotube carriers". *Journal of Controlled Release*, 2013, 169, 126-140.

Boyd, G.E., Adamson, A.W., Myers, L.S. "The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites, II, Kinetics". *Journal of the American Chemical Society*, 1947, 69(11), 2836-2848.

Brent, J., Jaeger, A., McGuigan, M., Meulenbelt, J., Tenenbein, M., Bradberry, S., Cage, S., Dodd, M., Harrison, W., Jones, G., Reeves, B., Watt, B. "Position statement and practice guidelines on the use of multi-dose activated charcoal in the treatment of acute poisoning: American Academy of Clinical Toxicology and European Association of Poisons Centres and Clinical Toxicologists." *Clinical Toxicology*, 1999, 37 (6), 731-751.

Bronstein, J., Bedell, S. F., Drummond, P. E., Kopsloski, C. L. (1956). "The synthesis of α -amino-o-tolualdehyde diethylacetal and its attempted conversion to pseudoisindole". *Journal of the American Chemical Society*, 1956, 78, 83-86.

Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E. "Adsorption of gases in multimolecular layers". *Journal of the American Chemical Society*, 1938, 60(2), 309-319.

Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E. "On the theory of the van der Waals adsorption of gases". *Journal of the American Chemical Society*, 1940, 62, 1723-1732.

Budinova, T., Ekinci, E., Yardim, F., Grimm, A., Bjornbom, E., Minkova, V. "Characterization and application of activated carbon produced by H₃PO₄ and water vapor activation". *Fuel Processing Technology*, 2006, 87, 899-905.

Buser, H.R., Poiger, T., Muller, M.D. "Occurrence and environmental behavior of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewater". *Environmental Science & Technology*. 1999, 33, 2529-2535.

Calvino-Casilda, V., López-Peinado, A.J., Durán-Valle, C.J., Martín-Aranda, R.M. "Last decade of research on activated carbons as catalytic support in chemical processes". *Catalysis Reviews*, 2010, 52(3), 325-380.

Campbell, J.W., Chyka P.A. "Physicochemical characteristics of drugs and response to repeat-dose activated charcoal". *American Journal Emergency Medicine*, 1992, 10, 208-210.

Cammass, S., Suzuki, K., Sone,C., Sakurai, Y., Kataoka, K., Okano, T. "Thermo-responsive polymer nanoparticles with a core-shell micelle structure as site-specific drug carriers". *Journal of Controlled Release*, 1997, 48, 157-164.

Caturla, F., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F. "Preparation of activated carbon by chemical activation with ZnCl₂". *Carbon*, 1991, 29(7), 999-1007.

Chetri, P., Dass, N.N. "Preparation of poly (vinyl formal) of high acetalization". *Polymer*, 1997, 38(15), 3951-3956.

Chien, S.H., Clayton, W.R. "Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils". *Soil Science Society of America Journal*, 1980, 44(2), 265-268.

Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R.J. "Surface modification and characterisation of a coal-based activated carbon". *Carbon*, 2005, 43(15), 3132-3143.

Chiou, C.T., Porter, P.E., Schmedding, W. "Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water". *Environmental Science & Technology*, 1983, 17(4), 227-231.

Chyka, P.A., Holley, J.E., Mandrell, T.D., Sugathan, P. "Correlation of drug pharmacokinetics and effectiveness of multiple-dose activated charcoal therapy". *Annals of Emergency Medicine*, 1995, 25, 356-362.

Chyka, P.A., Seger, D."Position paper: single-dose activated charcoal: American Academy of Clinical Toxicology and European Association of Poisons Centres and Clinical Toxicologists". *Clinical Toxicology*, 2005, 43, 61-87.

Ciceri, P., Demnitz, F.W.J. "An efficient, rapid and highly selective preparation of the wieland-miescher ketone-9-ethylene ketal". *Tetrahedron Letters*, 1997, 38(3), 389-390.

Climent, M.J., Corma, A., Iborra, S., Navarro, M.C., Primo, J. "Use of mesoporous MCM-41 aluminosilicates as catalysts in the production of fine chemicals: preparation of dimethylacetals". *Journal of catalysis*, 1996, 161, 783-789.

Climent, M.J., Corma, A., Velty, A., Susarte, M. "Zeolites for the production of fine chemicals: Synthesis of the fructose fragance. *Journal of Catalysis*, 2000, 196, 345-351.

Climent, M.J., Corma, A., Velty, A. "Synthesis of hyacinth, vanilla, and blossom orange fragrances: the benefit of using zeolites and delaminated zeolites as catalysts". *Applied Catalysis A: General*, 2004, 263, 155-161.

Clode, D.M. "Carbohydrate cyclic acetal formation and migration". *Chemical Reviews*, 1979, 79(6), 491-513.

Confédération Européenne du Liège (C.E. Liege). Código Internacional de Prácticas Taponeras. Versión 6.05, 2015.

Coughlin, R.W., Ezra, F.S. "Role of surface acidity in the adsorption of organic pollutants on the surface of carbon". *Environmental Science & Technology*, 1968, 2 (4), 291-297.

Cuerda-Correa, E.M., Macías-García, A., Díaz-Díez, M.A., Ortíz, A.L. "Textural and morphological study of activated carbon fibers prepared from kenaf". *Microporous and Mesoporous Materials*, 2008, 111, 523-529.

De Torres-Socías, E., Fernández-Calderero, I., Oller, I., Trinidad-Lozano, M.J., Yuste, F.J., Malato, S. "Cork boiling wastewater treatment at pilot plant scale: Comparison of solar photo-Fenton and ozone (O₃, O₃/H₂O₂). Toxicity and biodegradability assessment". *Chemical Engineering Journal*, 2013, 234, 232-239.

Decker, W.J., Combs, H.F., Corby, D.G. "Adsorption of drugs and poisons by activated charcoal". *Toxicology and Applied Pharmacology*, 1968, 13, 454-460.

Demirbas, A. "Calculation of higher heating values of biomass fuels". *Fuel*, 1997, 76(5), 431-434.

Doadrio, A.L., Sousa, E.M.B., Doadrio, J.C., Pérez Pariente, J., Izquierdo-Barba, I., Vallet-Regí, M. "Mesoporous SBA-15 HPLC evaluation for controlled gentamicin drug delivery". *Journal of Controlled Release*, 2004, 97, 125-132.

Dollimore, D., Spooner, P., Turner, A. "The best method of analysis of gas adsorption data and its relevance to the calculation of surface areas". *Surface Technology*, 1976, 4, 121-160.

Domínguez, J.R., González, T., García, M., Sánchez-Lavado, F., Beltrán de Heredia, J. "Aluminium sulfate as coagulant for highly polluted cork processing wastewaters: Removal of organic matter". *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 148, 15-21.

Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V. "Equation of the characteristic curve of activated charcoal". *Chemisches Zentralblatt*, 1947, 1, 875-890.

Dubinin, M.M., Zaverina, E.D. *Doklady Akademii. Nauk SSSR*, 1949, 68, 91-94.

Durán-Valle, C.J. "Geometrical relationship between elemental composition and molecular size in carbonaceous materials". *Applied Surface Science*, 2006, 252(17), 6097-6101.

Durán-Valle, C.J., Gómez-Corzo, M., Gómez-Serrano, V., Pastor-Villegas, J., Rojas-Cervantes, M.L. "Preparation of charcoal from cherry stones". *Applied Surface Science*, 2006, 252 (17), 5957-5960.

Durán-Valle, C.J. "Techniques Employed in the Physicochemical Characterization of Activated Carbons, Lignocellulosic Precursors Used in the Synthesis of Activated Carbon" en "Characterization Techniques and Applications in the Wastewater Treatment". Editado por Hernández, V., Petriciolet, B, Intech, 2012.

Durán-Valle, C.J., Madrigal-Martínez, M., Martínez-Gallego, M., Fonseca, I.M., Matos, I., Botelho do Rego, A.M. "Activated carbon as a catalyst for the synthesis of N-alkylimidazoles and imidazolium ionic liquids". *Catalysis Today*, 2012,187, 108-114.

Ebadi, A., Mohammadzadeh, Khudiev, A. "What is ther correct form of BET isotherm form modeling liquid phase adsorption?". *Adsorption*, 2009, 15, 65-73.

ECA. "Estudio de las necesidades de tratamiento de vertidos del sector corchero en San Vicente de Alcántara". 2006.

Elías, X., Velo, E. "La pirolisis: Tratamiento y valorización energética de residuos". Ediciones Díaz de Santos, 2012.

El-Hendawy, A.A., Samra, S.E., Girgis, B.S. "Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 180, 209-221.

El-Sheikh, A.H., Newman, A.P., Al-Daffae, H.K., Phull, S., Cresswell, N. "Characterization of activated carbon prepared from a single cultivar of Jordanian olive stones by chemical and physicochemical techniques". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2004, 71, 151-164.

Fogler, H.S. "Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas". Tercera Edición, Pearson Education , 2001.

Fombuena, M., Valentín, A. "Manual del carbón activo". Aguapedia, Universidad de Sevilla, 2010.

Franz, M., Arafat, H., Pinto, N. "Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon". *Carbon*, 2000, 38, 1807-1819.

Freundlich, H. "Over the adsorption in solution". *Physical Chemical*, 1906, 57, 384-470.

Fritz, W., Schlunder, E.U. "Competitive adsorption of two dissolved organics onto activated carbon-I". *Chemical Engineering Science*, 1981, 36, 721-730.

Gabaldón, C., Marzal, P., Ferrer, J., Seco, A. "Single and competitive adsorption of Cd and Zn onto a granular activated carbon". *Water Research*, 1996, 30(12), 3050-3060.

Gallagher, E.J., Howland, M., Greenblatt, H. "Hemolysis following treatment of theophylline overdose with coated charcoal hemoperfusion". *The Journal of Emergency Medicine*, 1987, 5(1), 19-22.

García, R., Pizarro, C., Lavín, A.G., Bueno, J.L. "Characterization of Spanish biomass wastes for energy use". *Bioresource Technology*, 2012, 103, 249-258.

Gierak, A. "Preparation, characterization and adsorption application of spherical carbon adsorbents obtained from sulfonated polymers". *Materials Chemistry and Physics*, 1995, 41(1), 28-35.

Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, T. "Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis for adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids". *Journal of the Chemical Society*, 1960, 3973-3993.

Giudicianni, P., Cardone, G., Ragucci, R. "Cellulose, hemicellulose and lignin slow steam pyrolysis: Thermal decomposition of biomass components mixtures". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 100, 213-222.

Gokce, Y., Aktas, Z. "Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol". *Applied Surface Science*, 2014, 313, 352-359.

Gómez-Serrano, V., Piriz-Almeida, F., Durán-Valle, C.J., Pastor-Villegas, J. "Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy". *Carbon*, 1999, 37(10), 1517-1528.

Gómez-Tamayo, M.M., Macías-García, A., Díaz-Díez, M.A., Cuerda-Correa, E.M. "Adsorption of Zn(II) in aqueous solution by activated carbons prepared from evergreen oak (*Quercus rotundifolia* L.)". *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 153, 28-36.

González, J. "Energías Renovables". Editorial Reverté, 2009.

Gousse, C., Gandini, A. "Acetalization of polyvinyl alcohol with furfural". *European Polymer Journal*, 1997, 33(5), 667-671.

Green, T.W., Wuts, P.G.M. "Protective Groups on Organic Synthesis". Segunda edición, Wiley. 1991.

Gregg, B.T., Golden, K.C., Quinn, J.F. "Indium(III) trifluoromethanesulfonate as a mild, efficient catalyst for the formation of acetals and ketals in the presence of acid sensitive functional groups". *Tetrahedron*, 2008, 64(15), 3287-3295.

Groso Cruzado, G. "El carbón activado granular en el tratamiento del agua". Editorial Aconcagua, 1997.

Grunewald, G.C., Drago, R.S. "Oxidative dehydrogenation of ethylbenzene to styrene over carbon-based catalysts". *Journal of molecular catalysis*, 1990, 58, 227-233.

Guedes, A.M.F.M., Madeira, L.M.P., Boaventura, R.A.R., Costa, C.A.V. "Fenton oxidation of cork cooking wastewater overall kinetic analysis". *Water Research*, 2003, 37, 3061-3069.

Guerrero-Ruiz, A., Sepúlveda-Escribano, A., Rodríguez-Ramos, I. "Carbon-supported bimetallic catalysts containing iron II. Catalytic behaviour in benzene hydrogenation and thiophene hydrodesulphurization". *Applied Catalysis A: General*, 1992, 81, 101-112

Guerrero-Ruiz, A., Sepúlveda-Escribano, A., Rodríguez-Ramos, I., López-Agudo, A., Fierro, J.L.G. "Catalytic behaviour of carbon-supported FeM (M = Ru, Pt) in pyridine hydrodenitrogenation". *Fuel*, 1995, 74, 279-283.

Guo, Y., Qi, J., Yang, S., Yu, K., Wang, Z., Xu, H. "Adsorption of Cr(VI) on micro- and mesoporous rice husk-based active carbon". *Materials Chemistry and Physics*, 2002, 78, 132-137.

Hameed, B.H., Rahman, A.A. "Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material". *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160, 576-581.

Ho, Y.S., McKay, G. "A comparison of chemisorptions kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents". *Process Safety and Environmental Protection*, 1988, 76(4), 332-340.

Ho, Y.S., McKay, G. "Pseudo-second order model for sorption processes". *Process Biochemistry*, 1999, 34, 451-465.

Hobson, J.P. "Physical adsorption isotherms extending from ultrahigh vacuum to vapor pressure". *The Journal of Physical Chemistry*, 1969, 73, 2720-2727.

Hölderich, W.F., Heitmann, G. "Synthesis of intermediate and fine chemicals on heterogeneous catalysts with respect to environmental protection". *Catalysis Today*, 1997, 38 (2), 227-233.

Ishitani, A. "Application of X-Ray photoelectron spectroscopy to surface analysis of carbon fiber". *Carbon*, 1981, 19(4), 269-275.

Isik, M. "Biosorption of Ni(II) from aqueous solutions by living and non-living ureolytic mixed culture". *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2008, 62, 97-104.

IUPAC. "Compendium of chemical terminology: the gold book", segunda edición, recopilado por McNaught, A.D. y Wilkinson, A. Blackwell, Scientific Publications, Oxford, 1997.

Janik, J., Kornmayer, C., Saglam, M., Yüksel, M. "Fast pyrolysis of agricultural wastes: Characterization of pyrolysis products". *Fuel Processing Technology*, 2007, 88, 942-947.

Jiang, Z., Liu, Y., Sun, X., Tian, F., Sun, F., Liang, C., You, W., Han, C., Li, C. "Activated carbons chemically modified by concentrated H₂SO₄ for the adsorption of the pollutants from wastewater and the dibenzothiophene from fuel oils". *Langmuir*, 2003, 19, 731-736.

Jiménez, L.M. "Caracterización y valoración de los residuos del proceso de cocción del corcho". Trabajo fin de carrera, Universidad de Extremadura, 2011.

Kannan, N., Vanangamudi, A. "A Study on removal of chromium VI by adsorption on lignite coal". *Indian Journal of Environmental Protection*, 1991, 114, 241-245.

Karamé, I., Alamé, M., Kanj, A., Baydoun, G.N., Hazimeh, H., El Masri, M., Christ, L. "Mild and efficient protection of diol and carbonyls as cyclic acetals catalysed by iron (III) chloride". *Comptes Rendus Chimie*, 2011, 14, 525-529.

Kaur, S., Rani, S., Mahajan, R.K., Asif, M., Gupta, V.K. "Synthesis and adsorption properties of mesoporous material for the removal of dye safranin: Kinetics, equilibrium, and thermodynamics". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 22, 19-27.

Kawasaki, C., Nishi, R., Uekihara, S., Hayano, S., Otagiri, M. "Charcoal hemoperfusion in the treatment of phenytoin overdose". *American Journal of Kidney Diseases*, 2000, 35(2), 323-326.

Kennedy, L.J., Vijaya, J.J., Kayalvizhi, K., Sekaran, G. "Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process". *Chemical Engineering Journal*, 2007, 132, 279-287.

Khan, A.R., Atallah, R., Al-Haddad, A. "Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute solutions on activated carbon at different temperatures". *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 194, 154-165.

Kumamoto, K., Ichikawa, Y., Kotsuki, H. "High-pressure-promoted uncatalyzed ketalization of ketones and oxy-michael/ketalization of conjugated enones [1]", *Synlett*, 2005, 14, 2254-2256.

Kozlowski, C., Sherwood, P.M.A. "X-ray photoelectron spectroscopic studies of carbon fiber surfaces VIII-A comparison of type I and type II fibers and their interaction with thin resin films". *Carbon*, 1987, 25, 751-760.

Lagergren, S. "Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe". *Kungliga Svenska Vetenskap-Akademiens Handlingar*, 1898, 24(4), p1-39.

Langmuir, I. "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum". *Journal of the American Chemical Society*, 1918, 40(9), 1361-1403.

Laszló, K., Tombácz, E., Josepovits. "Effect of activation on the surface chemistry of carbons from polymer precursors". *Carbon*, 2001, 39, 1217-1228.

Lazo-Cannata, J.C., Nieto-Márquez, A., Jacoby, A., Paredes-Doig, A.L., Romero, A., Sun-Kou, M.R., Valverde, J.L. "Adsorption of phenol and nitrophenols by carbon nanospheres: Effect of pH and ionic strength". *Separation and Purification Technology*, 2011, 80, 217-224.

León y León, C.A., Solar, J.M., Calemma, V., Radovic, L.R. "Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon". *Carbon*, 1992, 30(5), 797-811.

Levy, G. "Gastrointestinal clearance of drugs with activated charcoal". *The New England Journal Medical*, 1982, 307(11), 676-678.

Li, K., Zheng, Z., Huang, X., Zhao, G., Feng, J., Zhang. "Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of 2-nitroaniline onto activated carbon prepared from cotton stalk fibre". *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 166, 213-220.

Lillo-Ródenas, M.A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. "Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH an insight into the chemical activation mechanism". *Carbon*, 2003, 41, 267-275.

Liu, Z., Robinson, J.T., Sun, X., Dai, H. "PEGylated nanographene oxide for delivery of water-insoluble cancer drugs". *Journal of the American Chemical Society*, 2008,130, 10876-10877.

Liu, Q-S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J-P., Li, N. "Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers". *Chemical Engineering Journal*, 2010, 157, 348-356.

López, F.A., Centeno, T.A., García-Díaz, I., Alguacil, F.J. "Textural and fuel characteristics of the chars produced by the pyrolysis of waste wood, and the properties of activated carbons prepared from them". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 104, 551-558.

López-Sanz, J., Pérez-Mayoral, E., Soriano, E., Omenat-Morán, D., Durán-Valle, C.J., Martín-Aranda, R.M., Matos, I., Fonseca, I. "Acid-Activated Carbon Materials: Cheaper Alternative Catalysts for the Synthesis of Substituted Quinolines". *ChemCatChem*, 2013, 5(12), 3736-3742.

Low, M.J.D. "Kinetics of chemisorption of gases on solids". *Chemical Reviews*, 1960, 60, 267-312.

Luna, D., González, A., Gordon, M., Martínez, N. "Obtención de carbón activado a partir de la cáscara de coco". *ContactoS*, 2007, 64, 39-48.

Lundelius, E.F. "Adsorption and solubility". *Colloid and Polymer Science*, 1920, 26, 145-151.

Mahmoodi, N.M., Hayati, B., Arami, M., Lan, C. "Adsorption of textile dyes on Pine Cone from colored wastewater: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies". *Desalination*, 2011, 268, 117-125.

Manals Cutiño, E., Penedo Medina, M., Giralt Ortega, G., Beltrán Guilarte, Y., Sánchez del Campo, A.E. "Cromatogramas Gram-Schmidt del ácido piroleñoso obtenido en la pirolisis de diferentes biomásas vegetales". *Tecnología Química*, 2009, 29(3), 27-37.

Marcilla, A.F. "Carbón activado a partir de cáscara de almendra: Estudio del proceso de activación mediante cloruro de zinc". Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 1982.

Marcos, F. "Biocombustibles sólidos de origen forestal". AENOR, 2001.

Marinovic, V., Mirjana Ristic, M., Dostanic, M. "Dynamic adsorption of trinitrotoluene on granular activated carbon". *Journal of Hazardous Materials*, 2005, B117, 121-128.

Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F. "Activated Carbon". Elsevier Science &Technology Books, 2006.

Martín, J.M. "Adsorción física de gases y vapores por carbones". Secretariado de Publicaciones de la Universidad de Alicante, 1990.

Martín-Echevarría, E., De Arriba, G., Pereira-Juliá, A., Albaya, A. "Acute carbamazepine intoxication treated with haemoperfusion". *Revista Clínica Española*. 2006, 206, 300.

Martín, I. "Diseño, construcción y operación de una planta piloto para la obtención de carbones activados. Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 1995.

Martínez de Yuso, A. “Desarrollo de carbones activados a partir de residuos lignocelulósicos para la adsorción y recuperación de tolueno y n-hexano”. Tesis Doctoral, Universidad San Jorge, 2012.

Mattson, J., Mark, H.B., Malbin, M.D., Weber, W.J., Crittenden, J.C. “Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols”. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1969, 31(1), 116-130.

McEnaney, B. “Properties of Activated Carbons” en “Handbook of Porous Solids”. Editado por Schüth, F., Sing, K.S.W., Weitkamp, J, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002.

Mendoça, E., Pereira, H., Martins, A., Anselmo, M. “Fungal biodegradation and detoxification of cork boiling wastewaters”. *Engineering in Life Sciences*, 2004, 4(2), 144-149.

Mendoça, E., Picado, A., Silva, L., Anselmo, A.M. “Ecotoxicological evaluation of cork-boiling wastewaters”. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 66, 384-390.

Menéndez Díaz, J. “El carbón en la vida cotidiana: de la pintura rupestre al ascensor espacial”. CreateSpace Independent Publishing Platform, 2012.

Mestre, A.S., Pires, J., Nogueira, J.M.F., Carvalho, A.P. “Activated carbons for the adsorption of ibuprofen”. *Carbon*, 2007, 45, 1979-1988.

Michailof, C., Stavropoulos, G.G., Panayiotou, C. “Enhanced adsorption of phenolic compounds, commonly encountered in olive mill wastewaters, on olive husk derived activated carbons”. *Bioresource Technology*, 2008, 99, 6400-6408.

Mikhailovsky, S.V. “Emergency technologies in extracorporeal treatment: focus and adsorption”. *Perfusion*, 2003, 18, 47-54.

Minhalma, M., de Pinho, M.N. “Flocculation/Flotation/Ultrafiltration integrated process for the treatment of cork processing wastewaters”. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35, 4916-4921.

Minhalma, M., Domínguez, J.R., de Pinho, M.N. “Cork processing wastewaters treatment by an ozonation/ultrafiltration integrated process”. *Desalination*, 2006, 191, 148-152.

Mohamed, A., Bhardwaj, H., Hamama, A., Webber, C. "Chemical composition of Kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) seed oil". *Industrial Crops and Products*, 1995, 4, 157-165.

Molina-Sabio, M., González, M.T., Rodríguez-Reinoso, F., Sepúlveda-Escribano, A. "Effect of steam and carbon dioxide activation in the micropore size distribution of activated carbon". *Carbon*, 1996, 34(4), 505-509.

Moreno-Castilla, C. "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials". *Carbon*, 2004, 42, 83-94.

Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marín, F., Maldonado-Hódar, F.J., Rivera-Utrilla, J. "Effects of non-oxidant and oxidant acid treatments on the surface properties of an activated carbon with very low ash content". *Carbon*, 1998, 36, 145-151.

Moreno-Castilla, C., Ferro-García, M.A., Joly, J.P., Bautista-Toledo, I., Carrasco-Marín, F., Rivera-Utrilla, J. "Activated carbon surface modifications by nitric acid, hydrogen peroxide, and ammonium peroxydisulfate treatments". *Langmuir*, 1995, 11, 4386-4392.

Moreno-Castilla, C., López-Ramón, M.V., Carrasco-Marín, F. "Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation". *Carbon*, 2000, 38, 1995-2001.

Morrison, R.T., Boyd, R.N. "Química Orgánica". Quinta Edición. Pearson Education, 1999.

Mudoga, H.L., Yucel, H., Kincal, N.S. "Decolorization of sugar syrups using commercial and sugar beet pulp based activated carbons". *Bioresource Technology*, 2008, 99, 3528-3533.

Muller, G., Radke, J.C., Prausnitz, J.M. "Adsorption of weak organic electrolytes from dilute aqueous solution onto activated carbon. Part 1. Single-solute systems". *Journal of Colloid and Interface Science*, 1985, 103(2), 466-483.

Nabais, J.V., Carrott, P., Carrott, M., Luz, V., Ortiz, A.L. "Influence of preparation conditions in the textural and chemical properties of activated carbons from a novel biomass precursor: The coffee endocarp". *Bioresource Technology*, 2008, 99, 7224-7231.

Nakagawa, Y., Molina-Sabio, M., Rodríguez-Reinoso, F. "Modification of the porous structure along the preparation of activated carbon monoliths with H₃PO₄ and ZnCl₂". *Microporous and Mesoporous Materials*, 2007, 103, 29-34.

Nelson, G.H., Nieschlag, H.J., Wolff, I.A. "A search for new fiber crops, V. Pulping studies on kenaf". *TAPPI*, 1962, 45, 780-786.

Neuvonen, P.J., Elonen, E. "Effect of activated charcoal on absorption and elimination of phenobarbitone, carbamazepine, phenylbutazone in man". *European Journal of Clinical Pharmacology*, 1980, 17, 51-57.

Newcombe, G., Drikas, M. "Adsorption of nom onto activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects". *Carbon*, 1997, 35(9), 1239-1250.

Nieuwenhuijsen, M.J., Toledano, M.B., Eaton, N.E., Fawell, J., Elliott, P. "Chlorination disinfection byproducts in water and their association with adverse reproductive outcomes: A review". *Occupational and Environmental Medicine*, 2000, 57 (2), 73-85.

Noh, J.S., Schwarz, J.A. "Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration". *Journal of Colloid and Interface Science*, 1989, 130(1), 157-164.

Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., Verstraete, W. "Removal of PCBs from wastewater using fly ash". *Chemosphere*, 2003, 53(6), 655-665.

Oda, H., Kishida, M., Yokokawa, C. "Adsorption of benzoic acid and phenol from aqueous solution by activated carbons effect of surface acidity". *Carbon*, 1981, 19(4), 243-248.

Ortega-Suarez, F., Liaño, F., Yañez, A., Gago, E., Baños, M., Torres, A., Marín, R., Martínez, M.J., Taboada, F., Álvarez-Grande, J. "La hemoperfusión en el tratamiento de las intoxicaciones graves por drogas". *Nefrología*, 1982, 2(2), 115-119.

Ovín, M.C. "Depuración de efluentes industriales con carbón activo. Adsorción de contaminantes y regeneración del adsorbente". Tesis Doctoral, Universidad de Oviedo, 2003.

Oyama, S.T., Somorjai, G.A. "Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis". *Journal of Chemical Education*, 1986, 65, 765-769.

Ozcan, A.S., Ozcan, A. "Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite". *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 276, 39-46.

Pastor-Villegas, J., Durán-Valle, C. J., Valenzuela-Calahorro, C., Gómez-Serrano, V. "Organic chemical structure and structural shrinkage of chars prepared from rockrose". *Carbon*, 1998, 36(9), 1251-1256.

Pastor-Villegas, J., Gómez-Serrano, V., Durán-Valle, C.J., Higes-Rolando, F.J. "Chemical study of extracted rockrose and of chars and activated carbons prepared at different temperatures". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999, 50, 1-16.

Pastor-Villegas, J., Durán-Valle, C. J. "Pore structure of chars and activated carbons prepared using carbon dioxide at different temperatures from extracted rockrose". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2001, 57, 1-13.

Pastor-Villegas, J., Durán-Valle, C. J. "Pore structure of activated carbons prepared by carbon dioxide and steam activation at different temperatures from extracted rockrose". *Carbon*, 2002, 40, 397-402.

Pastorin, G., Wu, W., Wieckowski, S., Briand, J.P., Kostarelos, K., Prato, M., Bianco, A. "Double functionalisation of carbon nanotubes for multimodal drug delivery". *Chemical Communications*, 2006 (11), 1182-1184.

Pels, J.R., Kapteijn, F., Moulijn, J.A., Zhu, Q., Thomas, K.M. "Evolution of nitrogen functionalities in carbonaceous materials during pyrolysis". *Carbon*, 1995, 33(11), 1641-1653.

Pereira, H. "Cork: biology, production and uses". Elsevier, 2007.

Peres, J.A., Beltrán de Heredia J., Domínguez, J.R. "Integrated Fenton's reagent coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters". *Journal of Hazardous Materials*, 2004, B107, 115-121.

Pérez-Mayoral, E., Martín-Aranda, R.M., López-Peinado, A.J., Ballesteros, P., Zukal, A., Cejka, J. "Green synthesis of acetals/ketals: Efficient solvent-free process for the carbonyl/hydroxyl group protection catalyzed by SBA-15 materials". *Top Catalysis*, 2009, 52, 148-152.

Pério, B., Dozias, M.J., Jacquault, P., Hamelin, J. "Solvent free protection of carbonyl group under microwave irradiation". *Tetrahedron Letters*, 1997, 38(45), 7867-7870.

Plaza, M.G., Pevida, C., Arias, B., Feroso, J., Casal, M.D., Martín, C.F. Rubiera, J.J. "Development of low-cost biomass-based adsorbents for postcombustion CO₂ capture". *Fuel*, 2009, 88, 2442–2447.

Polanyi, M. *Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft*. 1914, 16, 1012.

Qu, F., Zhu, G., Lin, H., Zhang, W., Sun, J., Li, S., Qiu, S. (2006). "A controlled release of ibuprofen by systematically tailoring the morphology of mesoporous silica materials". *Journal of Solid State Chemistry*, 2006, 179, 2027-2035.

Radke, C.J., Prausnitz, J.M. "Adsorption of organic solutes from dilute aqueous solution of activated carbon". *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1972, 11(4), 445-451.

Radovic, L.R., Silva, I.F., Ume, J.I., Menéndez, J.A., León y León, C.A., Scaroni, A.W. "An experimental and theoretical study of the adsorption of aromatics possessing electron-withdrawing and electron-donating functional groups by chemically modified activated carbons". *Carbon*, 1997, 35 (9), 1339-1348.

Radovic, L.R., Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J. "Carbon Materials as Adsorbents in Aqueous Solutions" en "Chemistry and Physics of Carbon". Editado por Radovic, L.R., Marcel Dekker, 2001.

Radushkevich L.V. "Potential theory of sorption and structure of carbons". *Zhurnal Fizicheskoi Khimii (Russian Journal of Physical Chemistry A)*, 1949, 23, 1410-1420.

Razak, N.I.A., Ibrahim, N.A., Zainuddin, N., Rayung, M., Saad, W.Z. "The influence of chemical surface modification of kenaf fiber using hydrogen peroxide on the mechanical properties of biodegradable kenaf fiber/poly(lactic acid) composites". *Molecules*, 2014, 19, 2957-2968.

Redlich, O., Peterson, D.L. "A useful adsorption isotherm". *Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63(6), 1024-1026.

Robinson, M.W.C., Graham, A.E. "Mesoporous aluminosilicate promoted protection and deprotection of carbonyl compounds". *Tetrahedron Letters*, 2007, 48, 4727-4731.

Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. "Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview". *Carbon*, 1992, 30(7), 1111-1118.

Rodríguez-Reinoso, F. "Carbon as catalyst support" en "Porosity in Carbons: Characterization and Applications." Editado por Patrick, J.W. Edward Arnold, 1995.

Rodríguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., González, M.T. "The use of steam and CO₂ as activating agents in the preparation of activated carbons. *Carbon*, 1995, 33(1), 15-23.

Rodríguez-Reinoso, F. "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis". *Carbon*, 1998, 36 (3), 159-175.

Rodríguez, F.J. "Procesos de potabilización del agua e influencia del tratamiento de ozonización". Ediciones Díaz de Santos, 2003.

Royo, C., González, F. "Plantas industriales". En "Prontuario de Agricultura. Cultivos agrícolas". Editado por Mateo, J.M. Ministerio Agricultura, Pesca y Alimentación, Mundi-prensa, 2005.

Román, S., González, J.F., Gañán, J., Sabio, E., González-García, C.M., Ramiro, A., Mangut, V. "Preparation and characterization of carbons for the retention of halogens in the condenser vacuum system of a thermonuclear plant". *Applied Surface Science*, 2006, 252, 6036-6041.

Rosa, M.E., Fortes, M.A. "Rate effects on the compression and recovery of dimensions of cork". *Journal of Materials Science*, 1988, 23(3), 879-885.

Rouquerol, J., Avnir, D., Fairbridge, C.W., Everett, D.H., Haynes, J.H., Pernicone, N., Ramsay, J.D.F., Sing, K.S.W., Unger, K.K. "Recommendations for the characterization of porous solids". *Pure and Applied Chemistry*, 1994, 66(8), 1739-1758.

Rubio-Gómez, J., Martín-Aranda, R.M., Rojas-Cervantes, M.L., López-González, J.D., Fierro, J.L.G. "Ultrasound enhanced reactions involving activated carbons as catalysts: synthesis of α,β -unsaturated nitriles". *Carbon*, 1999, 37, 213-219.

Sáez, V., Hernáez, E., López, L. "Liberación controlada de fármacos. Aplicaciones biomédicas". *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2003, 4(2), 111-122.

Sánchez, F. "Tratamientos combinados físico-químicos y de oxidación para la depuración de aguas residuales de la industria corchera". Tesis Doctoral, Universidad de Extremadura, 2007.

Santos, J.L., Aparicio, I., Alonso, E. "Occurrence and risk assessment of pharmaceutically active compounds in wastewater treatment plant. A case study Seville city (Spain)". *Environment International*, 2007, 33, 596-601.

Santos, D.C., Silva, L., Albuquerque, A., Simões, R., Gomes, A.C. "Biodegradability enhancement and detoxification of cork processing wastewater molecular size fractions by ozone". *Bioresource Technology*, 2013, 147, 143-151.

Sathishkumar, M., Vijayaraghavan, K., Binupriya, A.R., Stephan, A.M., Choi, J.G., Yun, S.E. "Porogen effect on characteristics of banana pith carbon and the sorption of dichlorophenols". *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 320, 22-29.

Sebastián Nogués, F., García-Galindo, D., Rezeau, A. "Energía de la Biomasa" (Volumen I). Prensas Universitarias de Zaragoza, 2010.

Seidel, A., Tzscheutschler, E., Radeke, K.H., Gelbin, D. "Adsorption equilibria of aqueous phenol and indol solutions on activated carbons". *Chemical Engineering Science*, 1985, 40(2), 215-222.

Sellaoui, L., Guedidi, H., Knani, S., Reinert, L., Duclaux, L., Ben Lamine, A. "Application of statistical physics formalism to the modeling of adsorption isotherms of ibuprofen on activated carbon". *Fluid Phase Equilibria*, 2015, 387, 103–110

Sepúlveda, A. "Catalizadores de hierro soportado en carbón activo para la hidrogenación de CO: Estudio del efecto de la porosidad del soporte y de la presencia de óxidos de cromo y molibdeno". Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, 1989.

Shafeeyan, M.S., Daud, W.M.A.W., Houshmand, A., Shamiri, A. "A review on surface modification of activated carbon for carbon dioxide adsorption". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2010, 89(2), 143-151.

Sheldon, R.A., Dakka, J. "Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals". *Catalysis Today*, 1994, 19, 215-246.

Sheldon, R.A., Downing, R.S. "Heterogeneous catalytic transformations for environmentally friendly production" *Applied Catalysis A: General*, 1999, 189 (2), 163-183.

Shimizu, K., Hayashi, E., Hatamachi, T., Kodama, T., Kitayama, Y. "SO₃H-functionalized silica for acetalization of carbonyl compounds with methanol and tetrahydropyranylation of alcohols". *Tetrahedron Letters*, 2004, 45, 5135-5138.

Silva, C.A., Madeira, L.M., Boaventura, R.A., Costa, C.A. "Photo-oxidation of cork manufacturing wastewater". *Chemosphere*, 2004, 55, 19-26.

Silvestre-Albero, J., Silvestre-Albero, A., Casco, M.E., Rodríguez-Reinoso, F. "Retos actuales para la captura y almacenamiento de CO₂". *Anales de la Real Sociedad Española de Química*, 2014, 110(1), 30-34.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.S., Rouquerol, J., Siemieniewska, T. "Reporting physisorption data for gas/solid system with special reference to the determination of surface area and porosity". *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4), 603-609.

Smith, B.M., Graham, A.E. "Indium triflate mediated acetalization of aldehydes and ketones". *Tetrahedron Letters*, 2006, 47, 9317-9319.

Sotelo, J.L., Ovejero, G., Rodríguez, A., Álvarez, S., Galán, J., García, J. "Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon". *Chemical Engineering Journal*, 2014, 240, 443-453.

Stoeckli F. "Microporous carbons and their characterization: The present state of the art". *Carbon*, 1990, 28(1), 1-6.

Stoeckli, H.F. "Characterization of microporous carbons by adsorption and immersion techniques". En "Porosity in Carbons: Characterization and Applications". Editado por Patrick, J.W, Wiley, 1995.

Stoeckli, H.F., Rebstein, P., Ballerini, L. "On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison of theoretical and experimental data". *Carbon*, 1990, 28(6), 907-909.

Sulaymon, A.H., Ahmed, K.W. "Competitive adsorption of furfural and phenolic compounds onto activated carbon in fixed bed column". *Environmental Science & Technology*, 2008, 42, 392-397.

Swingle, R.S., Urias, A.R., Doyle, J.C., Voigt, R.L. "Chemical composition of kenaf forage and its digestibility by lambs and in vitro". *Journal of Animal Science*, 1978, 46, 1346-1350.

Terzyk, A. A.P. "The influence of activated carbon surface chemical composition on the adsorption of acetaminophen (paracetamol) in vitro Part II. TG, FTIR, and XPS analysis of carbons and the temperature dependence of adsorption kinetics at the neutral pH". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, 177, 23-45.

Terzyk, A.P., Ćwiertnia, M.S., Wiśniewski, M., Gauden, P.A., Rychlicki, G., Szymański, G.S. "Impact of the interaction with the positive charge in adsorption of benzene and other organic compounds from aqueous solutions on carbons". *Applied Surface Science*, 2007, 253, p4006-4009.

Thomas, B., Prathapan, S., Sugunan, S. "Synthesis of dimethyl acetal of ketones: design of solid acid catalysts for one-pot acetalization reaction". *Microporous and Mesoporous Materials*, 2005, 80, 65-72.

Tovar-Gómez, R., Rivera-Ramírez, D.A., Hernández-Montoya, V., Bonilla-Petriciolet, A., Durán-Valle, C.J., Montes-Morán, M.A. "Synergic adsorption in the simultaneous removal of acid blue 25 and heavy metals from water using a Ca(PO₃)₂-modified carbon". *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 199– 200, 290-300.

Toyoguchi, T., Ebihara, M., Ojima, F., Hosoya, J., Nakagawa, Y. "In vitro study of the adsorption characteristics of drugs". *Biological & Pharmaceutical Bulletin*, 2005, 28(5), 841-844.

Tsunoda, T., Suzuki, M., Noyori, R. "A facile procedure for acetalization under aprotic conditions". *Tetrahedron Letters*, 1980, 21, 1357-1358.

Tütem, E., Apak, R., Ünal, C.F. "Adsorptive removal of chlorophenols from water by bituminous shale". *Water Research*, 1988, 32 (8), 2315-2324.

Ubago, R. "Reacciones de descomposición y oxidación parcial de metanol sobre catalizadores de platino y paladio soportados sobre materiales de carbón". Tesis Doctoral, Universidad de Granada, 2005.

Valente-Nabais, J.M., Carrott, P.J.M. "Chemical characterization of activated carbon fibers and activated carbons". *Journal of Chemical Education*, 2006, 83(3), 436-438.

Valente-Nabais, J.M., Gomes, J.A., Suhas; Carrott, P.J.M., Laginhas, C., Roman, S. "Phenol removal onto novel activated carbons made from lignocellulosic precursors: Influence of surface properties". *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167, 904-910.

Vashist, S.K., Zheng, D., Pastorin, G., Al-Rubeaan, K., Luong, J.H.T., Sheu, F-S. "Delivery of drugs and biomolecules using carbon nanotubes". *Carbon*, 2013, 49, 4077-4097.

Vaz, M.F., Fortes, M.A. "Friction properties of cork". *Journal of Materials Science*, 1998, 33(8), 2087-2093.

Velusamy, S., Punniyamurthy, T. "Cobalt(II)-catalyzed chemoselective synthesis of acetals from Aldehydes". *Tetrahedron Letters*, 2004, 45, 4917-4920.

Vilar, V.J.P., Maldonado, M.I., Oller, I., Malato, S., Boaventura, R.A.R. "Solar treatment of cork boiling and bleaching wastewaters in a pilot plant". *Water Research*, 2009, 43, 4050-4062.

Walker, P.L., Verma, S.K., Rivera-Utrilla, J., Davis, A. "Densities, porosities and surface areas of coal macerals as measured by their interaction with gases, vapours and liquids". *Fuel*, 1988, 67, 1615-1623.

Wang, J-P., Feng, H-M., Yu, H-Q. "Analysis of adsorption characteristics of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by activated carbon fiber". *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 144, 200-207.

Wang, J., Huang, C.P., Allen, H.E., Cha, D.K., Kim, D.W. "Adsorption characteristics of dye onto sludge particulates". *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 208, 518-528.

Washburn, E.W. "The dynamics of capillary flow". *Physical review*, 1921, 17(3), 273-283.

Weber, W.J. "Control de la calidad del agua: procesos fisicoquimicos". Editorial Reverté, 1979.

Weber, W.J., Morris, J.C. "Kinetics of adsorption on carbon from solution". Journal of the Sanitary Engineering Division. *American Society of Civil Engineers*, 1963, 89(2), 31-60.

Winchester, J.F., Edwards, R.O., Tilstone, W.J., Woodcock, B.G. "Activated charcoal hemoperfusion and experimental acetaminophen poisoning". *Toxicology and applied pharmacology*, 1975, 31, 120-127.

Yang, S., Wang, M., Liang, Y., Sun, J. "Eco-friendly one-pot synthesis of acetals and ketals by heterogeneously catalyzed liquid-solid phase reaction". *Rare Metals*, 2006, 25, 625-629.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H., Zheng, C. "Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis". *Fuel*, 2007, 86, 1781-1788.

Yang, G., Chen, H., Qin, H., Feng, Y. "Amination of activated carbon for enhancing phenol adsorption: Effect of nitrogen-containing functional groups". *Applied Surface Science*, 2014, 293, 299-305.

Zalac, S., Kallay, N. "Application of mass titration to the point of zero charge determination". *Journal of Colloid and Interface Science*, 1992, 149(1), 233-240.

Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., Xu, Y. "Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research". *Energy Conversion and Management*, 2007, 48, 87-92.

Zhang, R., Olin, H. "Carbon nanomaterials as drug carriers: Real time drug release investigation". *Materials Science and Engineering: C*, 2012, 32, 1247-1252.

Zhang, Y-J., Xing, Z-J., Duan, Z-K., Li, M., Wang, Y. "Effects of steam activation on the pore structure and surface chemistry of activated carbon derived from bamboo waste". *Applied Surface Science*, 2014, 315, 279-286.