



TESIS DOCTORAL

**ADSORBENTES CARBONOSOS A PARTIR DE MATERIALES DE
DESECHO DE ORIGEN INDUSTRIAL: PREPARACIÓN,
CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES**

César Troca Torrado

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

Conformidad de los directores:

Fdo: D. Vicente Gómez Serrano Fdo: Carmen Fernández González Fdo: María Alexandre Franco

2017

AGRADECIMIENTOS

La elaboración de este trabajo no habría sido posible sin la colaboración y el apoyo de muchas personas, a las que quiero expresar mi más sentido agradecimiento.

Sin duda, gran parte del mérito que este trabajo pueda tener corresponde a mis directores de tesis, los Dres. Vicente Gómez Serrano, Carmen Fernández González y María Alexandre Franco. Quiero agradecerles su acertada dirección y la dedicación mostrada hacia mi formación, así como sus consejos, sugerencias, discusiones y críticas.

Asimismo, quiero agradecer también a los miembros del área de Química Inorgánica por haberme acogido con los brazos abiertos y que han hecho tan agradable mis horas de trabajo. En especial a los profesores Eduardo Manuel Cuerda Correa, Emilio Viñuelas Zahinos y Francisco Luna Giles. Gracias por vuestro inestimable apoyo y colaboración a lo largo de estos años no sólo en el aspecto científico sino también en lo personal.

Tampoco quisiera ni debiera olvidar a mis compañeros y compañeras de “momentos de fatiga” en el laboratorio, que de vez en cuando se veían recompensadas con alguna que otra alegría. Gracias a Almudena, Ahmedou, Adrián, Raúl por ayudarme amablemente en todo lo que necesité durante todo el desarrollo de mis experiencias y por los buenos momentos que hemos pasado dentro y fuera del laboratorio.

Por otro lado, quiero agradecer la colaboración del Dr. Antonio Macías García del Departamento de Ingeniería mecánica, energética y de los materiales. Así como a la empresa CATELSA S.A. por suministrar parte del material de partida empleado en la realización de este trabajo.

Agradecer también la financiación de este trabajo por el Ministerio de Educación y Ciencia a través de la concesión del proyecto “Hacia un aprovechamiento integral de materiales de desecho de origen industrial para la preparación de materiales carbonosos”

Finalmente, quiero agradecer a mis padres, hermanos y amigos todas sus muestras de cariño por estar a mi lado en todo momento y apoyarme en los momentos difíciles. Y por último, a Marisa que siempre ha estado a mi lado en todo momento, apoyándome y aguantándome.

INDICE

| | |
|--|----|
| CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1. RESIDUOS | 3 |
| 1.1.1. Clasificación de residuos..... | 4 |
| 1.1.2. Impacto ambiental de los residuos | 5 |
| 1.1.3. Reciclaje | 6 |
| 1.1.3.1. Etapas del reciclado..... | 6 |
| 1.1.4. Residuos sólidos de origen industrial. Materiales poliméricos | 7 |
| 1.1.4.1. Neumáticos fuera de uso | 8 |
| 1.1.4.1.1. Importancia medioambiental de los NFU..... | 8 |
| 1.1.4.1.2. Métodos de recuperación y destrucción de NFU..... | 9 |
| 1.1.4.1.3. Aplicaciones de los NFU..... | 10 |
| 1.1.4.2. PET..... | 10 |
| 1.1.4.2.1. Importancia medioambiental del reciclado del PET..... | 12 |
| 1.1.4.2.2. Métodos de recuperación de PET..... | 12 |
| 1.1.4.2.3. Aplicaciones del reciclado del PET..... | 13 |
| 1.1.4.3. PP/MEPD (CV) | 14 |
| 1.2. CARBÓN ACTIVADO | 15 |
| 1.2.1. Breve reseña histórica | 16 |
| 1.2.2. Composición química..... | 19 |
| 1.2.2.1. Química superficial | 19 |

| | | |
|------------|--|----|
| 1.2.3. | Estructura y textura porosa..... | 22 |
| 1.2.4. | Preparación del carbón activado..... | 24 |
| 1.2.4.1. | Precursores | 24 |
| 1.2.4.2. | Métodos de preparación | 26 |
| 1.2.4.2.1. | Método de activación física..... | 27 |
| 1.2.4.2.2. | Método de activación química..... | 29 |
| 1.2.5. | Caracterización de los carbones activados | 32 |
| 1.2.5.1. | Composición química..... | 32 |
| 1.2.5.1.1. | Análisis aproximado o inmediato | 32 |
| 1.2.5.1.2. | Análisis elemental | 33 |
| 1.2.5.1.3. | Análisis termogravimétrico | 33 |
| 1.2.5.2. | Caracterización estructural | 34 |
| 1.2.5.2.1. | Difracción de rayos X (XRD)..... | 34 |
| 1.2.5.3. | Caracterización morfológica | 35 |
| 1.2.5.3.1. | Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 35 |
| 1.2.5.4. | Caracterización textural..... | 37 |
| 1.2.5.4.1. | Isotermas de adsorción | 38 |
| 1.2.5.4.2. | Porosimetría de mercurio | 46 |
| 1.2.5.4.3. | Densidad por desplazamiento de helio y mercurio..... | 47 |
| 1.2.5.4.4. | Porosidad total y volumen total de poros | 48 |
| 1.2.5.5. | Caracterización químico-superficial..... | 48 |
| 1.2.5.5.1. | Espectroscopía FT-IR..... | 49 |
| 1.2.5.5.2. | Medida del pH punto de carga cero (pHpcc)..... | 50 |

| | | |
|---------------------------------------|---|----|
| 1.2.6. | Aplicaciones | 50 |
| 1.2.6.1. | El carbón activado como adsorbente en fase líquida..... | 51 |
| 1.2.6.1.1. | En la adsorción de metales pesados..... | 51 |
| 1.2.6.1.2. | En la adsorción de contaminantes orgánicos..... | 54 |
| 1.2.6.2. | Modelos cinéticos..... | 60 |
| 1.2.6.2.1. | Modelo cinético de pseudo primer orden | 60 |
| 1.2.6.2.2. | Modelo cinético de pseudo segundo orden | 61 |
| 1.2.6.3. | Modelos teóricos de Langmuir y Freundlich..... | 61 |
| 1.2.6.3.1. | Modelo teórico de Langmuir | 61 |
| 1.2.6.3.2. | Modelo teórico de Freundlich | 62 |
| 1.3. | PLANTEAMIENTO DE LA TESIS | 63 |
| 1.4. | OBJETIVOS DE LA TESIS | 65 |
| CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS..... | | 69 |
| 2.1. | MATERIALES DE PARTIDA: ABUNDANCIA, ADECUACIÓN Y ESTUDIO | 71 |
| 2.2. | PREPARACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS..... | 72 |
| 2.2.1. | Hornos | 72 |
| 2.2.2. | Métodos de preparación de MCA | 74 |
| 2.2.2.1. | A partir de GR..... | 74 |
| 2.2.2.2. | A partir de mezclas de GR, PET y CV..... | 76 |
| 2.3. | CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES CARBONOSOS | 77 |
| 2.3.1. | Análisis..... | 78 |
| 2.3.2. | Caracterización..... | 79 |
| 2.3.2.1. | Difracción de rayos X (XRD) | 79 |

| | | |
|--|---|-----|
| 2.3.2.2. | Microscopía electrónica de barrido (SEM) | 79 |
| 2.3.2.3. | Adsorción física de gases | 80 |
| 2.3.2.4. | Porosimetría de mercurio | 80 |
| 2.3.2.5. | Medida de densidades..... | 81 |
| 2.3.2.6. | Espectroscopia infrarroja..... | 82 |
| 2.3.2.7. | Medida del pH del punto de carga cero (pH_{pcc})..... | 83 |
| 2.4. | ADSORCIÓN EN DISOLUCIÓN..... | 83 |
| 2.4.1. | Estudio de la cinética..... | 83 |
| 2.4.2. | Medida de la isoterma de adsorción | 84 |
| 2.4.3. | Adsorción de metales pesados..... | 84 |
| 2.4.3.1. | Método analítico..... | 85 |
| 2.4.3.1.1. | Análisis de los iones Cr^{6+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{3+} | 85 |
| 2.4.3.1.2. | Determinación de la concentración de ion Hg^{2+} | 86 |
| 2.4.4. | Adsorción de compuestos fenólicos | 88 |
| 2.4.4.1. | Estabilidad en disolución acuosa..... | 88 |
| 2.4.4.2. | Métodos analíticos..... | 90 |
| 2.4.4.3. | Experiencias de adsorción | 94 |
| 2.4.5. | Adsorción de azul de metileno | 95 |
| 2.4.5.1. | Estabilidad en disolución acuosa..... | 95 |
| 2.4.5.2. | Método analítico..... | 95 |
| 2.4.5.3. | Experiencias de adsorción | 97 |
| CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | | 99 |
| 3.1. | ANÁLISIS DE LOS MATERIALES DE PARTIDA | 100 |

| | | |
|------------|--|-----|
| 3.1.1. | Análisis elemental. Contenido de cenizas | 100 |
| 3.1.2. | Espectros FT-IR | 101 |
| 3.1.3. | Análisis termogravimétrico | 102 |
| 3.2. | SISTEMAS GR1/CF-IM..... | 104 |
| 3.2.1. | Estudio de GR1 | 104 |
| 3.2.1.1. | Preparación..... | 104 |
| 3.2.1.2. | Caracterización textural..... | 104 |
| 3.2.1.3. | Caracterización químico-superficial..... | 106 |
| 3.2.2. | Adsorción de solutos en disolución..... | 107 |
| 3.2.2.1. | Compuestos fenólicos..... | 107 |
| 3.2.2.1.1. | Cinética..... | 107 |
| 3.2.2.1.2. | Isotermas | 113 |
| 3.2.2.2. | Iones metálicos..... | 116 |
| 3.2.2.2.1. | Cinética..... | 116 |
| 3.3. | SISTEMAS GR2-MCC/P-CF | 117 |
| 3.3.1. | Estudio de GR2 | 117 |
| 3.3.1.1. | Preparación..... | 117 |
| 3.3.1.2. | Caracterización textural..... | 119 |
| 3.3.1.3. | Morfología..... | 121 |
| 3.3.1.4. | Caracterización químico-superficial..... | 122 |
| 3.3.1.4.1. | Espectros FT-IR | 122 |
| 3.3.1.4.2. | pH del punto de carga cero..... | 122 |
| 3.3.2. | Adsorción de p-clorofenol..... | 123 |

| | | |
|------------|---|-----|
| 3.3.2.1. | Cinética..... | 123 |
| 3.3.2.2. | Isotermas | 125 |
| 3.4. | SISTEMAS GPC1-IM..... | 126 |
| 3.4.1. | Estudio de GPC1 | 126 |
| 3.4.1.1. | Preparación..... | 126 |
| 3.4.1.2. | Cenizas | 128 |
| 3.4.1.3. | Morfología..... | 129 |
| 3.4.1.4. | Difracción de rayos X..... | 129 |
| 3.4.1.5. | Caracterización textural..... | 130 |
| 3.4.1.6. | Caracterización químico-superficial..... | 133 |
| 3.4.1.6.1. | Espectros FT-IR | 133 |
| 3.4.1.6.2. | pH punto de carga cero..... | 134 |
| 3.4.2. | Adsorción de iones metálicos..... | 135 |
| 3.4.2.1. | Cinética..... | 135 |
| 3.4.2.2. | Isotermas | 139 |
| 3.5. | SISTEMAS GPV2-AM..... | 142 |
| 3.5.1. | Estudio de los GPV2 | 142 |
| 3.5.1.1. | Preparación..... | 142 |
| 3.5.1.2. | Composición química..... | 143 |
| 3.5.1.3. | Difracción de rayos X..... | 145 |
| 3.5.1.4. | Morfología..... | 147 |
| 3.5.1.5. | Caracterización textural..... | 150 |
| 3.5.1.5.1. | Adsorción de N ₂ a -196 °C | 150 |

| | | |
|---|--|-----|
| 3.5.1.5.2. | Porosimetría de mercurio | 152 |
| 3.5.1.5.3. | Porosidad total..... | 156 |
| 3.5.1.6. | Caracterización químico-superficial..... | 156 |
| 3.5.1.6.1. | Espectros FT-IR | 156 |
| 3.5.1.6.2. | pH del punto de carga cero..... | 158 |
| 3.5.2. | Adsorción de azul de metileno | 159 |
| 3.5.2.1. | Cinética..... | 159 |
| 3.5.2.2. | Isotermas | 162 |
| CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES | | 165 |
| CAPÍTULO 5. BIBLIOGRAFÍA | | 171 |
| CAPÍTULO 6. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS | | 189 |

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. RESIDUOS

Ya desde sus inicios, la especie humana ha explotado los diversos recursos que la naturaleza ha puesto a su alcance. En un largo periodo de tiempo el hombre vivió de los recursos naturales sin consecuencia sobre el medio natural, ya que las actividades humanas estaban integradas en los ciclos naturales y los subproductos de dicha actividad eran absorbidos sin problemas por los ecosistemas naturales. A finales del siglo XVII, cuando comienza la revolución industrial, gracias al desarrollo de la ciencia y la técnica surgen nuevas actividades industriales produciéndose una gran explosión demográfica y económica. En esta época se empieza a arbitrar las primeras medidas con vistas a tratar técnicamente el incipiente problema de los residuos que se generan ahora y son de tal naturaleza que ya no pueden asimilarse por los ciclos naturales como hasta entonces.

A partir del siglo XX y especialmente de su segundo tercio, con la expansión de la economía y los grandes avances técnicos, es cuando el problema empieza a tomar proporciones críticas y a generar un gran impacto medio ambiental.

Los residuos¹ constituyen uno de los mayores problemas medioambientales con que se enfrenta la humanidad, problema que adquiere una especial gravedad en el denominado mundo desarrollado.

Son innumerables las definiciones que pretenden expresar con exactitud el concepto de residuos. De ellas citaremos las siguientes: El profesor A. Viera define el residuo como “lo que queda o resulta después de utilizar las cosas”, según el profesor Folch “los residuos sólidos urbanos y/o industriales, representan la fracción no utilizable (o subutilizada) y rechazada de los recursos materiales movilizados por el sofisticado ecosistema urbano y/o industrial”. Su acumulación en el tiempo y en el espacio es consecuencia de la negativa social a asumir los gastos de retorno de tales recursos a sus sistemas naturales de procedencia (bosque, campo, mina etc.) donde se incorporarían espontáneamente a los procesos de circulación cíclica de la materia. La Organización de Cooperación y Desarrollo Económico (O.C.D.E), denomina "residuos" a aquellas materias generadas en las actividades de producción y consumo que no han alcanzado ningún valor económico en el contexto en que son producidas, o sea, aquello que su propietario desecha por no serle útil, comprendiendo, en el ámbito de la utilidad, una posible cesión rentable del producto.

El sistema económico y de consumo actual, la elevada capacidad que tiene el hombre para transformar el medio y el uso de productos de corta duración, fabricados con materiales de difícil descomposición y reciclado, han provocado numerosos problemas ambientales. Los desechos que originamos deben ser tratados de manera adecuada para que no contaminen. Las

administraciones públicas y la industria así como otros sectores de la sociedad se han implicado en la correcta gestión de ellos pero, a pesar de estos avances, los residuos siguen constituyendo un problema.

El volumen de residuos originados ha venido aumentando año tras año durante las últimas décadas. La problemática, a su vez, es social y económica. Social porque puede provocar problemas de salud; y económica al no aprovecharse esos residuos, tanto como se pudiera, como nuevos materiales, a través de la reutilización y el reciclaje. Este despilfarro de recursos ocasiona un mayor coste económico y sobre todo ambiental, ya que obliga a extraer nuevas materias primas de la naturaleza. Esta situación ha provocado que la generación y gestión de los residuos constituya un reto ambiental para las sociedades modernas y uno de los principales obstáculos para lograr un desarrollo sostenible verdadero. Un problema de tal dimensión y complejidad requiere de diferentes soluciones. Existen numerosas alternativas técnicas y tecnológicas disponibles para mejorar los sistemas de producción industrial y gestión de los residuos, jugando un papel fundamental la implicación social.

1.1.1. Clasificación de residuos

Los residuos se pueden clasificar de diferentes maneras.

Tabla 1.1. *Clasificación de los residuos*

| Modo de clasificación | Tipos de residuos |
|--|---|
| Atendiendo a su naturaleza | Peligrosos o no peligrosos |
| Según su origen | Domésticos, industriales, comerciales o agrícolas |
| Según el ámbito de las competencias de gestión | Municipales y no municipales |

Los residuos peligrosos son aquellos que pueden ser explosivos, tóxicos, cancerígenos, nocivos o fácilmente inflamables, entre otras características. Muchas veces están asociados a desechos procedentes de industrias o laboratorios, aunque en los hogares también pueden originarse algunos, tales como pinturas, disolventes o productos de limpieza. En el ámbito municipal, los residuos domésticos son los generados en los hogares como consecuencia de las actividades cotidianas. También se consideran como tales aquellos que se generan en los espacios urbanizados (comercios, sector servicios, etc.) y los procedentes de la limpieza de la calle y las zonas verdes.

1.1.2. Impacto ambiental de los residuos

La creciente generación de residuos derivados de la actividad humana constituye un grave problema social y ambiental que se ha convertido en una cuestión de suma importancia hacia la que se están dirigiendo políticas de intervención, información y gestión. La generación de residuos puede provocar los siguientes impactos negativos, referidos no solo al ámbito ambiental, sino también al económico, sanitario y social (Tabla 1. 2)

Tabla 1.2. Problemática asociada a la generación de residuos

| | |
|------------------------|--|
| Problemática ambiental | <ul style="list-style-type: none"> - Sobreexplotación de recursos naturales - Ocupación del espacio - Deterioro del paisaje - Contaminación del suelo, agua y aire - Mayor riesgo de incendios - Olores - Alteración en los ciclos de vida de especies animales - Enfermedades o muerte en seres vivos - Bioacumulación de sustancias en especies que pasan a la cadena trófica y llegan hasta nosotros - Aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero y potenciación del cambio climático |
| Problemática económica | <ul style="list-style-type: none"> - Alta inversión en la gestión de los residuos y su mantenimiento - Costes asociados a descontaminación y restauración de espacios - Despilfarro de posibles materias primas no utilizadas - Pérdida de valor económico del suelo |
| Problemática social | <ul style="list-style-type: none"> - Deterioro del entorno - “Compra-venta” de residuos que convierten las regiones más pobres en vertederos |
| Problemática sanitaria | <ul style="list-style-type: none"> - Proliferación de animales transmisores de enfermedades en los lugares de acumulación de residuos - Contaminación bacteriana |

La Administración está realizando un gran esfuerzo a la hora de legislar en materia de residuos para paliar los efectos negativos. Existe una normativa europea, estatal y autonómica, que se materializa en nuestra Comunidad Autónoma en el Plan integral de residuos de Extremadura 2009-2015 (PIREX).

Tabla 1.3. Legislación más importante relacionada con los residuos

| | |
|-------------------------|--|
| Legislación Comunitaria | <p>Directiva 2008/98/CE, de 19 de noviembre, sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas</p> <p>Directiva 2008/1/CE, de 15 de enero, de Prevención y control integrados de la contaminación, (IPPC)</p> |
| Legislación Nacional | <p>Ley de Residuos y Suelos Contaminados 22/2011 de 28 de julio. Tipos de residuos, y nueva jerarquía en la gestión.</p> |

| | |
|------------------------|---|
| | Plan Nacional Integrado de Residuos (PNIR) 2008-2015: Aprobado por la Secretaría de Estado de Cambio Climático |
| Legislación Autonómica | Ley 5/2010, de 23 de junio, de prevención y calidad ambiental de la Comunidad Autónoma de Extremadura Decreto 54/2011, de 29 de abril, por el que se aprueba el Reglamento de evaluación ambiental de la Comunidad Autónoma de Extremadura |

1.1.3. *Reciclaje*

El reciclaje es una de las alternativas utilizadas en la reducción del volumen de los desperdicios sólidos. Es un proceso fisicoquímico o mecánico que consiste en someter a una materia o un producto ya utilizado a un ciclo de tratamiento total o parcial para obtener una materia prima o un nuevo producto. También se podría definir como la obtención de materias primas a partir de desechos, introduciéndolos de nuevo en el ciclo de vida y se produce ante la perspectiva del agotamiento de recursos naturales, macro económico y para eliminar de forma eficaz los desechos.

Gracias al reciclaje se previene el desuso de materiales potencialmente útiles y se reduce el consumo de nueva materia prima y de energía, la contaminación del aire (a través de la incineración) y del agua (a través de los vertederos), así como también disminuir las emisiones de gases de efecto invernadero en comparación con la producción de plásticos.

El reciclaje es un componente clave en la reducción de desechos contemporáneos y es el tercer componente de las 4R (“Reducir, Reutilizar, Reciclar, Recuperar”).

Los materiales reciclables son muchos, e incluyen todo el papel y cartón, el vidrio, los metales ferrosos y no ferrosos, algunos plásticos, telas y textiles, maderas y componentes electrónicos. En otros casos no es posible llevar a cabo un reciclaje debido a la dificultad técnica o alto coste del proceso, de modo que suele reutilizarse el material o los productos para producir otros materiales y se destinan a otras finalidades, como el aprovechamiento energético.

1.1.3.1. *Etapas del reciclado*

La cadena de reciclado consta de varias etapas:

Recuperación o recogida: que puede ser realizada por empresas públicas o privadas. Consiste únicamente en la recolección y transporte de los residuos hacia el siguiente eslabón de la cadena. Se utilizan contenedores urbanos de recogida selectiva (contenedores amarillo, verde, azul, verde, gris y marrón)

Plantas de transferencia: se trata de un eslabón o voluntario que no siempre se usa. Aquí se mezclan los residuos para realizar transportes mayores a menor costo (usando contenedores más grandes o compactadores más potentes).

Plantas de clasificación (o separación): donde se clasifican los residuos y se separan los valorizables. Residuos que sí pueden reciclarse de los que no. La fracción que no puede reciclarse se lleva a aprovechamiento energético o a vertederos.

Reciclador final (o planta de valoración): donde finalmente los residuos se reciclan (papeleras y otros recipientes de plástico, etc.), se almacenan (vertederos) o se usan para producción de energía (cementeras, biogás, etc.)

1.1.4. Residuos sólidos de origen industrial. Materiales poliméricos

Entre los numerosos residuos sólidos de origen industrial se encuentran los materiales poliméricos. Los polímeros desde el punto de vista químico son moléculas muy grandes formadas por un gran número de átomos unidos entre sí en un patrón de repetición y sintetizados por la condensación y las reacciones de polimerización de crecimiento de cadena cuyas propiedades varían según sus componentes o por la adición o eliminación de una o algunas de sus unidades estructurales.

Durante las últimas décadas, el consumo de polímeros ha aumentado constantemente a nivel mundial debido al aumento de la población junto con la tendencia de las personas a mejorar de forma progresiva sus condiciones de vida.

El espectro de aplicaciones de los polímeros es enorme y va desde los tejidos, muebles, útiles y enseres de hogar, pasando por las piezas técnicas para las industrias de la construcción, la automoción, la farmacéutica y la electrónica, hasta los elementos de altísimas exigencias utilizados en la industria aeronáutica.

Desde el punto de vista comercial, por su gran importancia son de destacar dos materiales poliméricos como la goma y el plástico. Así, en 2015 la producción global de estos tipos de materiales (en millones de toneladas métricas, TM) ascendió a más de 12 TM para la goma natural y 14 TM para la goma sintética y a 322 TM para el plástico. La goma se utiliza sobre todo en la fabricación de los neumáticos de los vehículos. En la actualidad se prevé que la demanda de neumáticos a nivel mundial aumente a un ritmo del 4,3% anual hasta alcanzar unos 2.900 millones de unidades en 2017. Los plásticos, en general, son utilizados principalmente en envases, edificios y construcciones, automóviles, y así sucesivamente ¹⁰. Específicamente, a partir de un plástico como el politereftalato de etileno (PET) se producen principalmente fibras sintéticas para ropa (>60%) y botellas de plástico (\approx 30%) ¹¹. Por otra parte, también tienen una gran importancia comercial, debido a una amplia gama de aplicaciones industriales, las mezclas

formadas por un plástico como el polipropileno (PP) y una goma como el monómero de metileno propileno dieno (MPED) ¹². El MPED es un copolímero que consta de unidades de etileno y propileno como partes de la principal cadena del polímero. En 2015, la producción mundial se estimó en 27,8 TM para PET ¹³, \approx 60 MT para PP ¹⁴ y 1,26 MT para MEPD ¹⁵.

Al final de la vida útil, los neumáticos fuera de uso (NFU), el PET y las mezclas de PP/MEPD (CV) de forma inevitable terminan siendo desechados y, en consonancia su consumo, se generen grandes cantidades de materiales de desecho, cuyo destino final es muy probable que dependa –entre otros factores- del nivel de desarrollo económico y tecnológico de cada país. Los NFU, el PET y el CV desechados pueden ser abandonados por doquier o recogidos y apilados en vertederos privados o públicos y en desguaces de coches. Dado que los termoplásticos de poliolefinas no son materiales biodegradables ^{16,17}, tienen un prolongado impacto medioambiental con posibles efectos dañinos sobre la salud humana. De hecho, resulta que la naturaleza tarda más de 500 años en descomponer un neumático, en el mejor de los casos.

1.1.4.1. Neumáticos fuera de uso

En España se generan unas 300.000 toneladas al año de NFU que hasta fechas muy reciente se han gestionado de la siguiente manera: el 11.1% se ha destinado a recauchutado; el 1.5% a reciclaje; el 4.6% a valorización energética en plantas cementeras autorizadas y la mayor parte, el 82.8%, a vertido, abandono o depósito en vertedero, como ocurre en la mayoría de los países europeos.

También hay que tener en cuenta que entre tres y cinco millones de toneladas de NFU se encuentran acumulados y almacenados en vertederos.

1.1.4.1.1. Importancia medioambiental de los NFU

Los neumáticos usados como residuo es un problema real al que debe encontrarse una solución urgente y tal vez definitiva, no perjudicial para el medio ambiente. La acumulación incontrolada de NFU en vertederos, que pueden incluso no ser autorizados, es una fuente de emisión de sustancias tóxicas por descomposición, incineración o incendios accidentales, que pueden contaminar el aire, el suelo y el agua ¹⁸. En la incineración de NFU se generan contaminantes ambientales que son perjudiciales para la salud humana. Destacan por su peligrosidad el hollín, sustancias inorgánicas (óxidos de carbono, óxidos nitrógeno, dióxido de azufre, óxidos de cinc, óxidos de plomo, etc.) y sustancias orgánicas (xileno, benceno, fenoles, etc.); además de partículas sólidas y aceite tóxico ^{19,20}. El hollín contiene cantidades importantes de hidrocarburos aromáticos policíclicos, considerados como sustancias altamente cancerígenas.

En la incineración de los NFU, a partir de la materia inorgánica presente en los mismos se generan cenizas que pueden ser también peligrosas ²¹. Muchas especies químicas son solubles en agua, pasando a la cadena trófica y de ahí a los seres humanos. El cinc es particularmente tóxico para la fauna acuática. Otros efectos potencialmente nocivos de este tipo de materiales suelen estar relacionados con el uso de aditivos químicos durante su producción. Tales aditivos incluyen plastificantes de ftalato, retardantes de llama bromados, dioxinas, bifenilos policlorados (PCB), bisfenol A (BPA), que son disruptores endocrinos ^{22,23, 24}. Por otra parte, también se fomenta la reproducción de mosquitos, roedores y otros animales dañinos. Los mosquitos por picadura transmiten fiebres y encefalitis, y su población puede llegar a ser 4.000 veces mayor en el agua estancada de un neumático que en la naturaleza. Por último, los neumáticos son piezas excesivamente grandes y pesadas para que puedan ser tratadas en instalaciones de tratamiento de basuras, en las que producen distorsiones debido a su tamaño y composición.

1.1.4.1.2. Métodos de recuperación y destrucción de NFU

La separación de los componentes del neumático (caucho, óxido de cinc, negro de carbón, tela y acero) implica la aplicación de diferentes técnicas mecánicas, físicas y químicas. La mayoría de los procesos de separación que se llevan a cabo hoy en día son usando los procedimientos mecánicos (trituración, molienda) y físico (criogenación, cintas magnéticas, diferencia de densidad de los materiales...) para separar los componentes del neumático. La separación por métodos químicos es más restringida.

Una de las formas de separar la goma en polvo de los neumáticos es congelar las cubiertas con nitrógeno líquido y golpearlas para que se liberen la estructura metálica o textil de la goma, recogiénose ésta en forma de polvo y el nitrógeno en forma de gas.

La recuperación del caucho implica dos fases: una primera de trituración o molienda del neumático y una segunda de donde se mezcla con diversos productos (aceites, desvulcanizadores, etc.) y se introduce en una autoclave para su desvulcanización. El caucho obtenido es el caucho reciclado, material blando y pegajoso equivalente al caucho virgen del que se parte para la fabricación de neumáticos y otros objetos.

Ahora bien, la recuperación del caucho no es la única posibilidad de reciclaje que permite la goma de neumático. Así, en las Tabla 1.4 y 1.5 se encuentran los datos de composición.

Tabla 1.4. *Composición de un neumático (elementos)*

| Componentes | Automóviles (% en peso) | Camiones (% en peso) |
|-----------------|--------------------------|----------------------|
| Peso (medio) kg | 7-8 | 16-20 |
| Carbono | 70-75 | 68-72 |
| Hidrógeno | 6-7 | 5-6 |

CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

| | | |
|------------------|-------|-------|
| Azufre | 1-2 | 1-2 |
| Inertes(relleno) | 3-4 | 2-3 |
| Hierro | 10-12 | 20-22 |

Tabla 1.5. *Composición de un neumático (componentes)*

| Material | Automóvil | Camión |
|---------------|-----------|--------|
| Hidrocarburo | 48.0 | 45.0 |
| Negro de humo | 22.0 | 22.0 |
| Acero | 15.0 | 25.0 |
| Textil | 5.0 | - |
| Óxido de cinc | 1.2 | 2.1 |
| Azufre | 1.0 | 1.0 |
| Varios | 8.0 | 6.0 |

A la vista de estos datos de composición se deduce que el neumático es de por sí un residuo complejo desde el punto de vista de la composición química. Es de hacer notar el hecho de que el elemento químico más abundante en los neumáticos sea con mucha diferencia el carbono, cuyo contenido es del 70-75 % para los automóviles y del 68-72 % en el caso de los camiones.

1.1.4.1.3. Aplicaciones de los NFU

Actualmente, la goma de neumáticos es utilizada como aditivo en alquitranes de carreteras²⁵ y también en pavimentos de patios o campos de recreo²⁶, tejados con cubiertas de goma²⁷, sistemas de drenaje²⁸, y esteras y felpudos para el recubrimiento de suelos²⁹. Sin duda, el mayor mercado de la goma es su utilización como combustible sólido en sustitución del carbón³⁰, especialmente en hornos de cementeras³¹. Dado que el neumático es un material muy complejo, en lo que a su composición química se refiere, el número de posibles utilidades es muy elevado y va creciendo además continuamente, como en cables de freno, compuestos de goma, suelas de zapato, bandas de retención de tráfico, compuestos para navegación o modificaciones del betún.

1.1.4.2. PET

El PET es un polímero plástico de alta calidad. PET es la abreviatura de Tereftalato de Polietileno, del inglés "Polietilen Tereftalato". También es nombrado como politereftalato de etileno, polietilentereftalato o polietileno tereftalato. Es un polímero de cadena lineal cuya

unidad estructural es mostrada en la Fig. 1.1. Su fórmula es $(C_{10}H_8O_4)_n$ correspondiendo a la de un poliéster aromático.

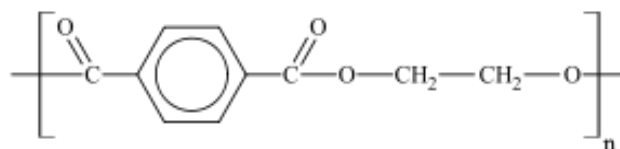


Figura. 1.1. *Unidad estructural del PET.*

El PET fue producido por primera vez en Alemania en el año 1941 por los científicos británicos J.R. Whinfield y J.T. Dickson, quienes lo patentaron como polímero para la fabricación de fibras. Los dos científicos junto con W.K. Birtwhistle y C.G. Ritchiey prepararon la primera fibra de poliéster, conocida como Terileno, en 1941. La segunda fibra de poliéster fue el Dacron de DuPont. A partir de 1946 se empezó a utilizar industrialmente como fibra y su uso textil ha continuado hasta la actualidad. En 1952 se comenzó a emplear en forma de film para envasar alimentos. La producción comercial de fibra de poliéster comenzó en el año 1955. Este hecho propició el crecimiento de la demanda del producto a escala mundial y la diversificación de sus posibles usos. De forma paralela, se continuó con el desarrollo de la tecnología del PET hasta lograr un alto nivel de sofisticación. Pero la principal aplicación que significó su introducción en el mercado fue su uso en envases rígidos, a partir de 1976. El PET pudo abrirse camino gracias a su aptitud para la fabricación de envases, transparentes y resistentes, como son las botellas para bebidas como por ejemplo el agua mineral y los refrescos carbonatados. Sin embargo, el PET ha tenido un desarrollo extraordinario para embalajes. Desde entonces, el PET se ha diversificado en múltiples sectores sustituyendo a materiales tradicionalmente implantados o planteando nuevas alternativas de envasado que eran impensables hasta el momento. Esta diversificación tan importante ha originado que el PET haya experimentado un gran crecimiento en su consumo y que siga siendo el material de embalaje que mayores expectativas de crecimiento presenta en la actualidad a nivel mundial. Algunas estimaciones recientes indican que el mercado mundial de PET requiere actualmente unos 17 millones de toneladas al año. Y es precisamente en el sector de la fabricación de envases en el que se pronostican unas tasas de crecimiento extraordinarias para los próximos años. Cabe esperar un aumento anual del 16 al 18 %, debido sobre todo al empleo del PET en la fabricación de botellas para agua mineral. El reducido peso y la gran resistencia son las dos ventajas más importantes a favor de la botella de PET.

1.1.4.2.1. Importancia medioambiental del reciclado del PET

El PET es uno de los materiales de envasado que más ha aumentado su consumo en los últimos años y que debido a sus características es interesante reciclar, existiendo una gran demanda del producto reciclado para distintas aplicaciones. En relación a este hecho debe mencionarse la Ley 11/1997, de 24 de abril, que adopta la Directiva 94/62/EEC, del Parlamento Europeo y del Consejo, de 20 de diciembre de 1994, sobre envases y residuos de envases, en la que se promueve la reducción de la producción de envases, la reutilización, el reciclaje y otros sistemas de valorización de envases con el fin de disminuir la eliminación final de éstos.

Posteriormente, fue aprobado el Real Decreto 782/1998, de 30 de abril, en el que se hace mención a los procesos e reciclaje orgánico de los envases y residuos de envases. La solución al problema de contaminación medioambiental por plásticos como el PET, se está orientando hacia el reciclado y reutilización.

El reciclado del envase de PET es una medida viable tanto desde el punto de vista técnico como desde el punto de vista del Medio Ambiente, ya que da lugar a un producto de importante valor añadido y que contribuye a disminuir la producción de residuos que persisten en el Medio Ambiente. La contaminación medioambiental causada por plásticos como el PET se caracteriza sobre todo por su persistencia y posible acumulación junto con el estancamiento de aguas. Justamente con este hecho se han relacionado enfermedades como el dengue (clásico) y la fiebre hemorrágica del dengue, que son enfermedades infecciosas producidas por un virus (*Flaviviridae*) y transmitida por mosquitos. También se ha de tener presente que con el PET, al que suele considerarse como un plástico seguro (no contiene BPA), en caliente puede producirse la lixiviación de antimonio tóxico en alimentos y bebidas y causar vómitos, diarreas y úlceras de estómago.

Como propiedades más significativas del PET en relación con su permanencia durante mucho tiempo en el Medio Ambiente son de destacar su alta resistencia al desgaste y su buena resistencia química y frente al calentamiento.

Debido a esto, se ha establecido el reciclado de dichos productos plásticos, que consiste de forma básica en recolectarlos, limpiarlos, seleccionarlos por tipo de material y fundirlos de nuevo para usarlos como materia prima adicional, alternativa o sustituta para el modelado de otros productos.

1.1.4.2.2. Métodos de recuperación de PET

Para la recuperación de los envases de PET, existen diferentes sistemas de recogida selectiva. Los envases, depositados por el ciudadano en los contenedores, se recogen y son

transportados a las plantas de clasificación de residuos, donde se separan los distintos materiales reciclables.

Existen diferentes alternativas en las cuales se puede reciclar el PET, como son el reciclado mecánico, químico y la valorización energética. Además de otros procesos planteados para reutilizar el PET o encontrar utilidad a los envases con el fin de disminuir su impacto ambiental y el volumen en los vertederos de basura.

El reciclado mecánico es, con mucho, el sistema más utilizado. La mayor parte de las operaciones de separación empleadas están basadas en las diferencias de densidad de los distintos materiales, de ahí la importancia de no incluir entre los componentes del envase materiales con densidad similar a la del PET. El producto final de las plantas de reciclado mecánico es un material en forma de escamas o de granza, susceptible de ser utilizado en la mayor parte de las aplicaciones del PET, a excepción de aquellas que supongan contacto directo con un alimento.

Se han desarrollado distintos procesos de reciclado químico, algunos de ellos a escala industrial, entre los que cabe mencionar los de metanólisis, pirolisis, hidrogenación, gasificación, hidrólisis, glicólisis y saponificación. Básicamente consisten en la despolimerización del material mediante tratamiento con distintos agentes químicos, con la finalidad de romper las cadenas poliméricas para volver a obtener los monómeros de partida. Los productos obtenidos, de elevada pureza, se vuelven a polimerizar para fabricar de nuevo PET que es prácticamente igual al material virgen, por lo que puede utilizarse para las mismas aplicaciones, incluido el contacto con alimentos.

El PET tiene un poder calorífico de 23 MJ/kg, similar al del carbón (30 MJ/Kg). Al estar constituido únicamente por C, H y O, su combustión es limpia y puede utilizarse eficazmente como sustituto de los combustibles fósiles en la producción de energía. Por tanto, la valorización energética constituye una opción digna de tenerse en cuenta, ya que contribuye al ahorro de fuentes de energía no renovables.

1.1.4.2.3. Aplicaciones del reciclado del PET

Uno de los factores que más está contribuyendo al desarrollo del reciclado del PET es la gran variedad de sus aplicaciones, lo que determina que exista una importante demanda de este producto. Entre las más relevantes está la fibra textil, las láminas para fabricación de blisters y cajas, los flejes para productos voluminosos, los envases para productos no alimentarios, los envases multicapa para alimentos y los envases para alimentos. Sin duda, el mercado único más grande para las botellas de PET en todo el mundo es con mucho en la industrial textil para la fabricación de alfombras de poliéster en una variedad de colores y texturas³².

La demanda de PET reciclado ha hecho que se incremente de forma importante la capacidad y el número de las plantas de reciclado, especialmente a partir de 1994. Sin embargo, el aumento de la producción del producto reciclado no ha sido tan pronunciado. Para el presente año se espera reciclar unas 46000 Tm, lo que significaría que en su conjunto, las plantas de reciclado están trabajando ligeramente por encima del 50% de su capacidad.

Como en el caso de otros materiales, el principal problema que limita un mayor crecimiento de la producción de PET reciclado radica en la recuperación de los envases postconsumo. Hay que tener en cuenta que los sistemas de recogida selectiva de envases aún se encuentran en una etapa relativamente incipiente. Esto se traducirá en un aumento significativo de las cantidades recuperadas, que servirán para abastecer a la industria recicladora, y en consecuencia determinará el futuro incremento de la producción del producto reciclado.

Actualmente, en España hay una serie de empresas que reciclan el PET postconsumo recogido. Estas empresas son: Acodi, Remaplast y Sointex-Wellman. En Extremadura, la empresa TorrePet (Torremejía, Badajoz) centra su actividad en el reciclado de las botellas de PET para su transformación en granza que es después exportada a países.

1.1.4.3. PP/MEPD (CV)

Un elastómero es un polímero con viscoelasticidad, que al mismo tiempo posee viscosidad y elasticidad. Los elastómeros pueden ser termoestables o termoplásticos, según que el entrecruzamiento entra las cadenas poliméricas tenga lugar mediante un enlace químico covalente fuerte o mediante un enlace físico intermolecular muy débil por fuerzas de van der Waals o enlace de hidrógeno; esto es, este último entrecruzamiento es reversible, al contrario de lo que sucede con el primero de ellos. Las mezclas de PP/MEPD son productos vulcanizados pertenecientes a la familia de los elastómeros termoplásticos. Éstos son una clase de polímeros o una mezcla física de polímeros (en general, un plástico y una goma). Son compuestos poliméricos que presentan un comportamiento termoplástico en estado fundido y propiedades elastoméricas en un intervalo amplio de temperaturas. En las citadas mezclas, las partículas de MPED se encuentran dispersas en una matriz continua de PP, siendo el sistema de carácter multifásico. Normalmente, las partículas de MEPD están presentes en una cantidad relativamente alta del 50-70% en peso³³. El PP es uno de los elastómeros termoplásticos más utilizados¹⁰, mientras que el MPED ocupa el tercer lugar en el consumo mundial de caucho sintético después del caucho de estireno-butadieno y butadieno³⁴.

Los elastómeros termoplásticos son polímeros que poseen un gran número de aplicaciones, como en electrodomésticos, automóviles, edificios y construcciones, alambres y cables, superficie de suave contacto (pistas de nieve), catéteres, etc. La mayor ventaja de estos

polímeros es la facilidad con la que pueden ser reutilizados y reciclados. El PP tiene asignado el 5 como su número de identificación. Como para cualquier otra goma, la mejor forma de reciclado del MEPD es efectuando primero la desvulcanización del producto, lo cual puede realizarse mediante procesos químicos, térmicos, termomecánicos y ultrasónicos; sin embargo, todos ellos son bastante costosos e inapropiados para aplicaciones comerciales. La mejor alternativa consiste precisamente en mezclar la goma con un material que sea capaz de flotar bajo los efectos del calor y la presión, de tal manera que pueda ser formateado en objetos que sean de utilidad y baratos; lo cual puede conseguirse mezclando la goma finamente dividida con plásticos, junto con los aditivos necesarios [<http://www.rubberrecycling.nu/introduction>].

El Environmental Working Group clasifica al PP como una sustancia moderadamente peligrosa. El PP presenta alta tolerancia al calor y como tal no parece lixiviar muchos de los productos químicos como sucede con otros productos plásticos²⁴. Sin embargo, mediante el calentamiento lento y bajo la exposición a los productos de degradación térmica, el PP es un polímero altamente tóxico³⁵. MEPD, como otras gomas, no es peligroso para la salud, salvo cuando se calienta³⁶.

1.2. CARBÓN ACTIVADO

Es probable que en los últimos años el carbono haya sido el elemento químico que ha tenido un mayor protagonismo a nivel científico. Ello se ha debido no sólo al descubrimiento primero de los fullerenos (forma más estable del carbono tras el diamante y el grafito) y más recientemente del grafeno (hidrocarburo aromático policíclico formado por un número infinito de anillos exclusivamente de seis átomos de carbono), sino también a las numerosas investigaciones que se han llevado a cabo sobre las dos formas alotrópicas naturales de este elemento (diamante y grafito) y sobre las formas artificiales como las fibras (material compuesto por hilos en forma de hebra de baja densidad y muy resistente y duradero) y los nanotubos (estructuras tubulares cuyo diámetro es del orden del nanómetro) y sobre un material carbonoso como el carbón activado (material poroso, CA). El CA tiene un gran número de aplicaciones, utilizándose en procesos de separación y almacenamiento de gases, catálisis y tratamientos de descontaminación del agua. Se ha definido como un material amorfo de carbono, que se prepara para que presente un elevado grado de desarrollo de su porosidad y una superficie específica muy elevada³⁷. Al CA no es fácil asignarle una fórmula química determinada³⁸. El término activado se refiere a que en su preparación se efectúan tratamientos con unas sustancias y en unas condiciones para que el producto que resulta al final del proceso posea mejores propiedades y comportamientos³⁹. En base a su observación visual,

se puede considerar que el CA es una espuma sólida formada por gránulos que poseen una gran superficie interna y un elevado volumen de poros estrechos (conocidos como microporos) y que, debido a estas propiedades, es capaz de adsorber grandes cantidades de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en fase gaseosa o en fase líquida⁴⁰.

El CA es uno de los adsorbentes técnicamente más importantes y más utilizados debido a su alta capacidad de adsorción y su bajo coste. La tecnología actual requiere una producción muy grande de carbones activados con características apropiadas para cada aplicación en particular. Una gran parte de CA se regenera y se puede llegar a utilizar cientos o incluso miles de veces.

Las propiedades del CA condicionan su comportamiento como adsorbente y determinan en gran medida sus aplicaciones. Para la adsorción de solutos en disolución acuosa conviene que el adsorbente contenga microporos y también un volumen relativamente elevado de mesoporos. Los solutos son frecuentemente especies químicas de tamaño relativamente grande y que pueden encontrarse solvatadas. Además, es probable que su acceso a los poros de menor tamaño esté dificultado por efectos de capilaridad. Esto puede evitarse si el adsorbente posee mesoporos, que actuarían como canales conducentes a los microporos. Igualmente, los grupos funcionales del CA juegan un papel importante no sólo en procesos de adsorción, sino también en otras muchas propiedades.

1.2.1. Breve reseña histórica

Aunque el carbón activado se conocía ya desde antiguo, no fue hasta comienzos del siglo pasado cuando se tuvo conciencia de los potenciales usos de este material y cuando se avanzó de forma significativa en su elaboración y producción. Los primeros usos conocidos del carbón activado en química parecen remontarse a las civilizaciones egipcias y sumeria, ya que en aquel tiempo ya se utilizaban carbones vegetales como combustible doméstico y en procesos de reducción seguidos en la obtención de cobre y cinc para su empleo en trabajos metalúrgicos de elaboración del bronce así como para usos medicinales. Su empleo como adsorbente en el antiguo Egipto aparece documentado en un papiro del año 1550 a. J. C⁴¹.

En el año 460 a. J. C. Hipócrates y Plinio emplearon carbón vegetal para tratar una amplia variedad de afecciones, incluyendo epilepsia, clorosis y ántrax. En esa misma época, los fenicios almacenaban el agua para su purificación en barriles que contenían carbón. Que haya constancia, ésta fue la primera vez que se utilizó carbón en el tratamiento del agua, si bien se sabe que esta misma práctica continuó después hasta el siglo XVIII.

El 157 d. J. C. Claudius Galen introduce el uso de carbones de origen vegetal y animal en el tratamiento de una amplia variedad de padecimientos. Y se sabe que ya en el siglo XV se

utilizaba carbón vegetal como adsorbente para decolorar disoluciones⁴¹, aunque la primera publicación al respecto no aparece hasta tres siglos después.

Hacia el año 1773, Scheele⁴² midió los volúmenes de varios gases que eran adsorbidos por carbones obtenidos por diferentes métodos. Este hecho fue importante ya que marcó el inicio de la caracterización del poder adsorbente del carbón.

Unos pocos años después, en 1785, Lowitz^{43,44} realiza estudios sobre la adsorción de vapores de sustancias orgánicas. Asimismo, comprueba la efectividad del carbón en el proceso de decoloración de disoluciones acuosas y, en particular, su aplicación en la producción de ácido tartárico. Al mismo tiempo, la creciente industria de refinado del azúcar estaba interesada en encontrar un modo efectivo de decolorar los jarabes en crudo. Aunque en el empeño se ensayaron carbones vegetales, el tratamiento no fue entonces efectivo, lo que se debió presumiblemente a un escaso desarrollo de la porosidad en el carbón.

En 1793, Kehl⁴⁵ plantea la utilidad del carbón vegetal para la eliminación de los malos olores de las úlceras gangrenosas y emplea carbones de origen animal para eliminar el color del azúcar. Curiosamente, será la industria del azúcar y su refinado la que hará progresar de modo espectacular el desarrollo de las propiedades adsorbentes del carbón. En efecto, en 1794, una empresa inglesa dedicada al refinado del azúcar empleando carbón vegetal logró decolorar los jarabes, aunque mantuvo en secreto el método de preparación del material carbonoso.

Los primeros avances en la preparación de carbón activado por modificación de las propiedades de otros carbones fueron conseguidos por Figuier⁴⁶, quien en 1811 comparó la utilidad del carbón tradicional de origen vegetal con otro carbón de origen mineral. El resultado no dejaba lugar a dudas, y el carbón mineral rápidamente sustituyó al vegetal en la industria azucarera. Por otro lado, los métodos de regeneración de este nuevo material se descubrieron mediante el empleo de técnicas térmicas.

Un estudio posterior de Bussy⁴⁷ en 1822 demostró la dependencia de las propiedades decolorantes del carbón de las condiciones de calentamiento, tamaño de partícula y origen del material, vegetal o mineral. La carbonización a una temperatura excesivamente elevada o durante un tiempo demasiado prolongado reducía drásticamente la capacidad adsorbente del producto obtenido. Se suele reconocer que este mismo investigador fue el primero en preparar carbón activado por un método combinado químico-térmico al calentar sangre con potasa para dar lugar a un carbón con un poder decolorante que era de 20 a 50 veces mayor que para el carbón mineral.

En los años posteriores, diferentes científicos experimentaron acerca de la producción de carbón activado a partir de varios materiales, que eran unas veces naturales como la cáscara de coco (J. Hunter⁴⁸, 1865) y otras veces de desecho como el papel de filtro (Winsor y Swindells⁴⁹, 1868). El hecho de que estos últimos investigadores calentaran papel de filtro en presencia de fosfatos fue fundamental para el posterior desarrollo tecnológico de procesos

industriales de producción de carbón activado, si bien el proceso no fue desarrollado a escala comercial por ellos mismos debido a las dificultades que surgieron de ingeniería. En 1881, Kayser⁵⁰ empleó por primera vez el término ‘adsorción’ para describir la fijación de gases en carbones.

Algo después de las fechas anteriores, en 1898, parece que fue la primera vez que se utilizó carbón activado como adsorbente en grandes cantidades por parte española. Se comprobó que casi las dos terceras partes de las bajas producidas en las tropas de Ultramar eran causadas por enfermedades (cólera, tifus, paludismo, disentería, fiebre amarilla, vómito negro y otros males), en lugar de en combates con las tropas enemigas, y este hecho se relacionó con el consumo de agua en malas condiciones de salubridad. Un problema de tal magnitud pudo solucionarse gracias a la fabricación del filtro Edén, bajo la dirección técnica del ingeniero químico M. Grandjean, por la casa Prevert y compañía de París. El funcionamiento de dicho filtro se basaba en la utilización de carbón, y algo muy importante era que proporcionaba a cada soldado con gran facilidad (se trataba simplemente de incorporar el filtro a un depósito para el filtrado del agua) la cantidad deseada de agua potable.

El primer investigador que consigue sentar las bases del desarrollo comercial del carbón activado fue el ruso von Ostreyko⁵¹ quien en 1901 puso en marcha procesos de producción de carbón basados en la incorporación de cloruros metálicos al precursor antes de su carbonización. La posterior oxidación con CO₂ o vapor de agua a alta temperatura dio lugar al primer carbón activado comercial de la historia moderna.

En 1911 se funda en Amsterdam la factoría NORIT, que en la actualidad aún continúa siendo una de las más importantes del mundo en la preparación de carbón activado. En ese mismo año se construye en Hajnowka, ciudad situada al Este de Polonia, una planta de destilación de madera en la que se producía inicialmente carbón activado por el método de gasificación propuesto por Ostreyko. Dicho carbón era empleado en el refinado del azúcar, que era entonces su principal aplicación, y producido de forma secreta por la propia industria azucarera.

Durante la primera guerra mundial, por parte de la industria armamentística se desarrollaron sistemas de envenenamiento masivo basados en el empleo de gases letales, como el gas mostaza. Debido a ello, la investigación se centró entonces en la producción de carbón activado granular para su utilización en filtros. A partir de virutas de madera y cloruro de cinc, en la factoría Aussing (Austria) se prepararon en 1914 estos materiales carbonosos que ofrecían baja resistencia a las corrientes de aire a través de la cánula del respirador. Dichos carbones activados fueron los primeros que se prepararon controlando sus propiedades físicas y adsorbentes. A partir de estas investigaciones de origen y carácter bélico, en el periodo entre guerras aumentó de forma vertiginosa la producción comercial de carbón activado. En 1915, Zelinsky⁵² fue el primero en sugerir, como medio de protección contra dichos gases, el empleo

de máscaras equipadas con filtros rellenos de carbón activado, que sería preparado a partir cáscaras de coco. Las mismas máscaras, con algunas mejoras, son aún utilizadas en todo el mundo para proteger el tracto respiratorio en atmósferas contaminadas por gases tóxicos.

En la actualidad, la industria del carbón activado progresa día a día sobre las bases de afrontar problemas diferentes y de abrir vías de aprovechamiento integral de residuos, lo que es una buena opción de desarrollo de zonas (por ejemplo, agrícolas) en las que se generan grandes cantidades de desechos.

1.2.2. Composición química

Contrariamente a lo que pudiera pensarse, el carbón activado, al igual que el resto de materiales carbonosos, no está constituido única y exclusivamente por átomos de carbono. Si bien este elemento químico es de lejos el más abundante, constituyendo hasta un 95% en peso de la composición del material, en el carbón activado también se presentan otros elementos, que pueden encontrarse dispersos en la matriz carbonosa o enlazados a átomos de carbono, especialmente si estos últimos son átomos superficiales con valencias insaturadas. Por tanto, a nivel de composición química, se pueden distinguir las siguientes fracciones en el carbón activado⁵³:

a) Fracción inorgánica, la cual por tratamiento térmico en aire a elevada temperatura durante un cierto tiempo da lugar a la formación de cenizas, constituidas principalmente por óxidos metálicos y, en mucha menor medida, por sulfatos, carbonatos, etc.

b) Fracción orgánica, constituida mayoritariamente por carbono y otros elementos como hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo, que se encuentran presentes en proporciones muy variables. Estos elementos suelen recibir el nombre de heteroátomos, y se caracterizan por enlazarse a átomos de carbono superficiales dando lugar a una gran variedad de estructuras y grupos funcionales.

Finalmente, es preciso destacar que tanto la composición química como la proporción de las dos fracciones anteriores dependen fundamentalmente del material precursor y del método y las condiciones seguidas en la preparación del carbón activado^{53, 54, 55}, así como de las posibles modificaciones posteriores a las que pudiera someterse el mismo.

1.2.2.1. Química superficial

La química superficial del carbón activado se caracteriza por un cierto grado de heterogeneidad, asociada a la presencia de los heteroátomos mencionados en el epígrafe anterior.

La estructura altamente desorganizada del carbón activado genera un elevado número de defectos e imperfecciones a lo largo de los bordes de las capas grafénicas, tales como átomos de carbono con valencias insaturadas, vacantes estructurales, anillos no aromáticos, etc. Éstos se comportan como sitios o centros activos altamente reactivos debido a la elevada densidad de electrones desapareados y, en consecuencia, los heteroátomos, principalmente oxígeno, pueden quimisorberse sobre ellos dando lugar a la formación de distintos grupos funcionales estables²¹. Estos grupos funcionales superficiales, junto con los electrones tipo π deslocalizados de los anillos aromáticos de las capas grafénicas, determinan en última instancia el carácter ácido o básico de la superficie del carbón activado⁵⁷, dependiendo de manera específica de sus concentraciones relativas y de su fortaleza ácido-base. Por tanto, para sistematizar su estudio, las estructuras y grupos funcionales superficiales se suelen clasificar en tres grandes grupos: ácidos, básicos y neutros^{58, 59, 60}.

El comportamiento básico de la superficie del carbón activado se ha atribuido tradicionalmente a estructuras y grupos funcionales oxigenados tales como estructuras tipo pirona^{61, 62, 63, 64} y cromeno^{63, 65}, grupos dicetona y quinona⁶³ e iones superóxido (O_2^-) resultantes de la adsorción de oxígeno molecular, los cuales pueden dar lugar posteriormente a otros complejos superficiales o bien consumir protones de la disolución para formar agua⁶⁶ o peróxido de hidrógeno⁶⁷. La Fig. 1.2 muestra las posibles funcionalidades oxigenadas básicas presentes en la superficie de los carbones activados. Además, la presencia de grupos nitrogenados (ver Fig. 1.3) tipo piridina, pirrol, nitro, nitroso, nitrilo, amina, amida, lactama e imida también contribuye de forma significativa al carácter básico de la superficie del carbón activado^{62, 63, 68}. Por otra parte, varios autores han relacionado también las propiedades básicas del carbón activado con los centros básicos tipo Lewis debidos a los electrones n deslocalizados de los anillos aromáticos de las capas grafénicas^{61, 67, 69}. Este hecho justificaría el carácter básico de ciertos carbones con muy bajo o nulo contenido en oxígeno y nitrógeno.

En cuanto al carácter ácido de la superficie del carbón activado, este se ha asociado mayoritariamente con grupos funcionales oxigenados tipo ácido carboxílico, anhídrido de ácido carboxílico, lactona y fenol^{61, 70, 71}, los cuales se ilustran en la Fig. 1.4. Por su parte, las estructuras tipo éter, de gran importancia en carbones activados debido a su elevada estabilidad térmica^{72, 73}, han sido consideradas por diversos autores como grupos neutros o de carácter débilmente ácido^{61, 74}.

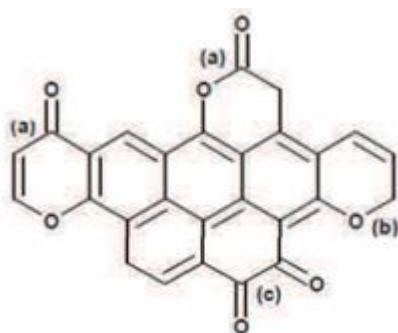


Figura 1.2. Posibles grupos funcionales oxigenados de carácter básico en la superficie de carbones activados: (a) tipo pirona, (b) tipo cromeno, (c) tipo quinona⁶³.

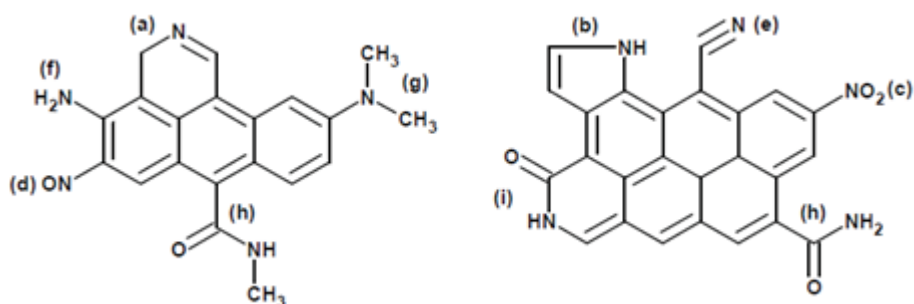


Figura. 1.3. Posibles grupos funcionales nitrogenados en la superficie de carbones activados: (a) piridina, (b) pirrol, (c) nitro, (d) nitroso, (e) nitrilo, (f) amina primaria, (g) amina terciaria, (h) amida, (i) lactama⁷⁵.

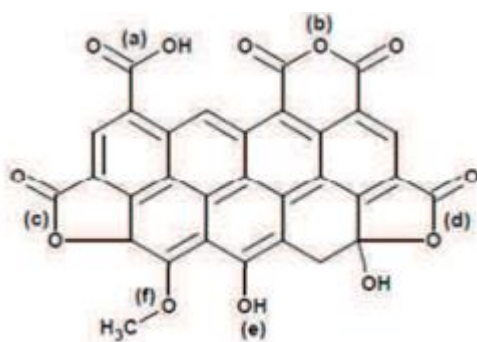


Fig. 1.4. Posibles grupos funcionales oxigenados de carácter ácido en la superficie de carbones activados: (a) ácido carboxílico, (b) anhídrido de ácido carboxílico, (c) lactona, (d) lactol, (e) fenol, (f) éter⁶³.

1.2.3. Estructura y textura porosa

Puesto que la estructura y porosidad del carbón activado se encuentran íntimamente relacionadas, siendo la segunda una consecuencia directa de la primera, ambos aspectos serán tratados de forma conjunta en este epígrafe.

Desde el punto de vista estructural, se considera que el carbón activado posee una estructura microcristalina bastante similar a la del grafito, aunque existen diferencias significativas entre ambas. En concreto, la estructura del carbón activado es mucho más desordenada que la del grafito, siendo tal desorden el principal responsable del elevado grado de desarrollo de la porosidad en el carbón activado. Biscoe y Warren propusieron en 1942 la denominación de "turbostrática"⁷⁶ para esta estructura, la cual consiste en capas de anillos aromáticos (denominadas grafénicas) enlazadas débilmente entre sí mediante interacciones electrostáticas de tipo van der Waals. Las capas grafénicas no suelen ser planas, sino que se encuentran curvadas y retorcidas, y además están ordenadas al azar y enmarañadas, tal y como se representa esquemáticamente en la Figura 2.2.4. Los espacios existentes entre dichas capas grafénicas tienen dimensiones moleculares variables y son los responsables de la porosidad del carbón.

Por su parte, de acuerdo a los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, Riley⁷⁷ propuso un modelo para la estructura del carbón activado formado por microcristales grafiticos idénticos en dos dimensiones al grafito, pero en este caso los planos no se encuentran perfectamente ordenados y apilados respecto al eje axial común, sino con un desplazamiento angular aleatorio de las láminas grafénicas. En general, el patrón de difracción de rayos X de los carbones activados exhibe reflexiones muy anchas y ausencia de picos de difracción estrechos y pronunciados, ambas características típicas asociadas a materiales esencialmente amorfos⁷⁸. Se ha estimado que los microcristales grafiticos suelen tener unas dimensiones comprendidas entre 9 y 12 Å (1 Å = 10⁻¹⁰ m) de espesor y entre 20 y 23 Å de anchura. Tal y como ya se ha indicado, la elevada porosidad del carbón activado es el resultado directo de su estructura y, más concretamente, de los espacios existentes entre las capas grafénicas altamente desordenadas. Por tanto, la textura del carbón activado puede ser tremendamente variada, en lo que se refiere tanto a la forma y el tamaño de los poros como a la distribución de la porosidad por tamaños.



Figura. 1.5. Representación esquemática de la microestructura de un carbón activado⁷⁹.

De acuerdo con las recomendaciones establecidas por la IUPAC⁸⁰ en 1971, los poros (espacio vacío o libre de materia) existentes en un carbón activado, y en general en cualquier sólido poroso, se clasifican atendiendo al valor promedio de su diámetro o anchura (a) en:

- (i) macroporos: poros con (a) superior a 500 Å (50 nm);
- (ii) mesoporos: poros con (a) comprendido entre 20 y 500 Å (2 y 50 nm);
- (iii) microporos: poros con (a) inferior a 20 Å (2 nm).

Además, M.M. Dubinin⁸¹ propuso una clasificación adicional para los microporos, distinguiendo entre microporos propiamente dichos, con (a) inferior a 7-8 Å, y supermicroporos, con (a) comprendido entre 8 y 20 Å, siendo por tanto estos últimos poros intermedios entre los microporos y los mesoporos.

Los macroporos suelen encontrarse abiertos directamente a la superficie exterior, mientras que los mesoporos se ramifican a partir de ellos y los microporos surgen de los mesoporos. En consecuencia, el acceso de los adsorbatos a los microporos debe efectuarse necesariamente a través de los macroporos, en primer lugar, y de los mesoporos a continuación. Por ello, a los macroporos se les denomina con frecuencia poros de admisión, a los mesoporos poros de difusión y a los microporos poros de adsorción. Una representación esquemática de este tipo de estructura porosa se muestra en la Fig. 1.6.

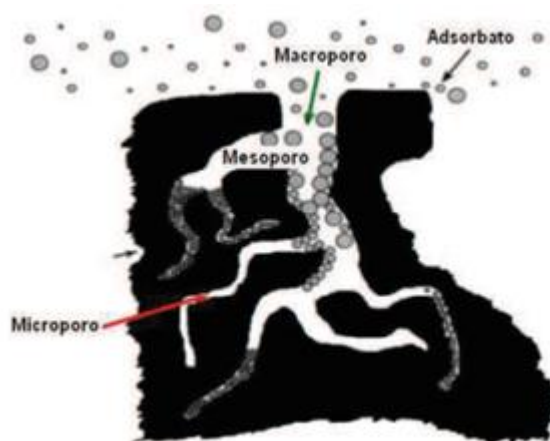


Figura. 1.6. Representación esquemática de la estructura porosa de un carbón activado⁸².

Es preciso señalar que los elevados valores de área superficial específica determinados para los carbones activados, los cuales pueden alcanzar en algunos casos incluso hasta los 3000 m²·g⁻¹⁸³, se deben principalmente a la presencia de microporos. En sus paredes se produce mayoritariamente la adsorción de especies químicas tanto en fase gaseosa como líquida. Sin embargo, el hecho de que un carbón activado disponga de una superficie accesible a un cierto adsorbato en determinadas condiciones no sólo depende del volumen poroso del carbón, sino también de los tamaños relativos de los poros y del adsorbato. Por consiguiente, es obvio que los poros con una anchura inferior al tamaño del adsorbato no contribuirán de forma efectiva al valor de área superficial específica estimado para el carbón activado empleando tal adsorbato.

1.2.4. Preparación del carbón activado

1.2.4.1. Precursores

En principio, cualquier material orgánico con un contenido relativamente alto de carbono es susceptible de ser transformado en CA. Sin embargo, existen algunas limitaciones en relación con el material de partida. Desde un punto de vista estructural, los CAs son unos materiales muy desordenados e isótropos. Por tanto, no serán adecuados para preparar CA aquellos materiales que pasen por un estado fluido o pseudo-fluido durante su carbonización; dado que en la posterior solidificación de la fase intermedia suelen formarse estructuras ordenadas, las cuales permanecen en los productos finales. No obstante, las propiedades coquizantes pueden eliminarse por oxidación previa del precursor del carbón. Algo parecido suele suceder en el caso de los residuos termoplásticos. Los factores que hay que tener en cuenta a la hora de elegir un precursor adecuado son: buena disponibilidad, bajo coste, bajo contenido en materia inorgánica y que el carbón resultante posea unas buenas propiedades mecánicas y capacidad de adsorción. En la

Tabla 1.6. se indican posibles precursores que permiten preparar carbón activado con unas propiedades satisfactorias. Como puede observarse, en general, estos materiales son de origen fósil, vegetal o sintético.

Tabla 1.6. *Materiales de partida empleados en la preparación de carbón activado*

| Origen | Precursor | Referencia |
|-----------|--|---|
| Fósil | Lignito Leonardita Carbón Bituminoso Antracita | G. Skodras y col.84 B.C. Young y col.85 A. Bagreev y col.86 D. Lozano-Castelló y col.87 |
| Vegetal | Madera de Jara Madera de castaño Madera de cedro Madera de nogal Roble blanco Sarmientos de vid Hueso de albaricoque Hueso de melocotón Hueso de aceituna Hueso de dátil Cáscara de coco Cáscara de almendra Cáscara de pistacho Pulpa de manzana Esparto Bambú Corcho Bagazo | V. Gómez-Serrano y col.88 V. Gómez-Serrano y col.89, A. Macías-García y col.90 A. Macías-García y col. 90 A. Macías-García y col. 90 M. Jagtoyen y col.91 B. Corcho-Corral y col.92 M. Kobya y col. 93 M. Molina-Sabio y col.94 F. Rodríguez-Reinoso y col.95 B.S. Girgis y col.96 H. Zhonghuay col.97 A. Aygün y col.98, F. Rodríguez-Reino 95 T. Yangy col.99 F. Suárez-García y col.100 W. Feng-Chin y col.101 I. Abe y col.102 A. P. Carvalho y col.103 D. Mohan y col.104 |
| Sintético | Compolimero estireno-divinilbenzeno Neumáticos usados Poliuretano Poliaramida Nomex Fibras textiles acrílicas Rayón viscoso | A. M. Puziy y col.105 D.C.K. Ko y col.106 J. Hayashi y col.107 F. Suárez-García y col.108 P. J. M. Carrott y col.109 A. C. Pastor y col.110 |

1.2.4.2. *Métodos de preparación*

El proceso de preparación de carbón activado a partir de precursores tanto de origen vegetal como sintético suele constar de dos etapas, denominadas carbonización y activación. Estos dos procesos pueden desarrollarse simultáneamente o por separado en dos etapas consecutivas, en función de que se opte por el método de activación química o física, respectivamente.

La carbonización del precursor consiste en un proceso de pirólisis, es decir, un tratamiento térmico a elevada temperatura en ausencia de oxígeno (normalmente sustituido por una atmósfera inerte de nitrógeno de muy elevada pureza). Durante este proceso se desprenden sustancias volátiles, entre las que se incluyen vapor de agua, hidrógeno o metano, mientras que el residuo sólido resultante incrementa su contenido en carbono. Se ha comprobado que, a medida que aumenta la temperatura, se produce la eliminación en primer lugar de compuestos volátiles de baja masa molecular, seguida por la liberación de compuestos aromáticos ligeros y, en último lugar, de hidrógeno¹¹¹. Como consecuencia de las altas temperaturas empleadas en la carbonización, las reacciones químicas que tienen lugar son esencialmente de tipo radicalario y, por consiguiente, muy difíciles de describir y controlar con precisión. Además, estas elevadas temperaturas también provocan que las reacciones sean muy rápidas, por lo que tanto el proceso como los productos obtenidos están fundamentalmente controlados por factores termodinámicos en lugar de cinéticos. En este sentido, es preciso destacar que la gran mayoría de las moléculas orgánicas generan radicales a temperaturas superiores a 400 °C. Estas son especies químicas sumamente reactivas pudiendo, por un lado, generar sustancias volátiles o, por otro, reaccionar entre sí para formar nuevos enlaces. Si los enlaces generados son intramoleculares, las moléculas orgánicas del precursor experimentarán un proceso progresivo de aromatización, mientras que si son intermoleculares las moléculas establecerán puentes entre ellas dando lugar a su crecimiento. Este último proceso justifica el hecho de que el producto carbonizado esté constituido mayoritariamente por anillos aromáticos condensados, los cuales pueden contener asimismo una gran variedad de grupos funcionales.

Tal y como se ha mencionado, la estructura del producto carbonizado está formada fundamentalmente por anillos aromáticos, los cuales se agrupan constituyendo láminas o capas grafénicas más o menos paralelas, en una disposición similar a la del grafito. No obstante, existen diferencias significativas entre la estructura del carbonizado y la del grafito, principalmente en lo referente al tamaño y ordenamiento espacial de las capas. En el carbonizado las capas grafénicas exhiben un orden de corto alcance, en torno a unos pocos nm, junto con un ordenamiento tridimensional al azar de las mismas. El desorden de semejante estructura es el responsable directo de los poros, intersticios y espacios libres de materia existentes en el

producto carbonizado. En consecuencia, este último posee una porosidad incipiente, escasamente desarrollada y bloqueada por alquitranes resultantes de una pirólisis incompleta del precursor.

Para obtener como producto final un carbón activado es preciso lograr un mayor desarrollo de la porosidad que el alcanzado tras la simple carbonización del precursor. Este objetivo puede conseguirse por una doble vía, bien eliminando el alquitrán presente en la porosidad incipiente del carbonizado, o bien evitando directamente la formación de dichos alquitranes. En el primer caso estaremos ante un método de activación física, mientras que en el segundo se trata de una activación química. Es preciso destacar que en los últimos años también se ha procedido a la preparación de carbones activados a partir de diversos precursores lignocelulósicos por vías alternativas, como por ejemplo la combinación de una activación química previa con una física posterior^{112, 113}, o la realización conjunta de la pirólisis y activación física con vapor de agua en una única etapa^{114, 115, 116}.

Varios autores han sugerido que los métodos de activación química presentan algunas ventajas importantes sobre los de activación física^{117, 118, 119}. Sin embargo, la necesidad de realizar una operación de lavado del carbón activado posterior al tratamiento térmico de carbonización con objeto de eliminar posibles especies químicas residuales, tales como el propio agente activante en exceso y sus productos de descomposición térmica o de reacción con el material precursor, puede conducir en último término a una contaminación del medio hídrico si no se adoptan las medidas oportunas. Esta situación ha provocado el abandono progresivo de los métodos de activación química en favor de otros más benévolos y respetuosos con el medio ambiente.

Los siguientes epígrafes se dedican a describir brevemente los aspectos y las características más relevantes de los distintos métodos de activación.

1.2.4.2.1. Método de activación física

El método de activación física también recibe frecuentemente la denominación de activación térmica. Es un proceso que consta de dos etapas consecutivas, una previa de carbonización y otra posterior de activación. No obstante, como se discutirá más adelante, también existe la posibilidad de desarrollar ambas etapas de forma simultánea, esto es, simplemente calentando el material precursor en presencia de una atmósfera del agente activante a la temperatura adecuada. Tal y como ya se ha expuesto con anterioridad, durante la carbonización el material precursor se somete a un proceso de pirólisis, eliminándose las sustancias volátiles presentes en el mismo, al tiempo que el sólido residual se enriquece en el elemento carbono. El producto carbonizado resultante posee una porosidad incipiente y

escasamente desarrollada. La segunda etapa es la activación, que implica una gasificación parcial del carbonizado en presencia de una atmósfera de un agente oxidante como aire, dióxido de carbono o vapor de agua. El objetivo de esta etapa es la eliminación, en la medida de lo posible, del alquitrán y otros productos de pirólisis que bloquean la escasa porosidad del carbonizado. El resultado final de estas dos etapas es un producto activado, es decir, un material esencialmente carbonoso que exhibe un elevado desarrollo de la porosidad y, por tanto, del área superficial.

En ocasiones es preciso efectuar algunas operaciones de adecuación del material precursor previas a las etapas de carbonización y activación. Entre ellas cabe citar la molienda y el tamizado, con objeto de obtener un tamaño de partícula adecuado, así como la oxidación del precursor en el caso de carbones coquizables, a fin de disminuir o eliminar las propiedades coquizantes.

Los agentes activantes físicos más empleados son gases oxidantes como oxígeno, aire, dióxido de carbono, vapor de agua o sus mezclas, los cuales son capaces de reaccionar químicamente con átomos de carbono del material carbonizado, eliminando algunos de ellos e induciendo de este modo el desarrollo de la porosidad. Entre ellos, probablemente el más utilizado es el dióxido de carbono, ya que se trata de un gas limpio, fácil de manejar y que permite un mejor control del proceso de activación debido a la baja velocidad de reacción a temperaturas en torno a 800 °C¹²⁰. En este sentido, la temperatura de activación es un parámetro experimental de vital importancia en la preparación de carbón activado, dependiendo tanto del agente activante como del carbonizado a activar. En concreto, el rango de temperaturas de activación suele oscilar entre 350 y 550 °C cuando se activa con oxígeno o aire, mientras que la activación con dióxido de carbono y vapor de agua requiere normalmente temperaturas comprendidas entre 750 y 950 °C.

De acuerdo con los estudios realizados por M.M. Dubinin y E.D. Zaverina¹²¹ sobre el proceso de activación física de carbonizados, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

(i) Para grados de quemado (burn-off) inferiores al 50%, el principal efecto de la activación es la gasificación del alquitrán que se encuentra bloqueando los poros del carbonizado, lo que provoca el consiguiente desarrollo de la microporosidad.

(ii) Para grados de quemado superiores al 75%, el efecto más significativo es el quemado y destrucción de las paredes de poros adyacentes, lo que se traduce en un ensanchamiento de los mismos y, en consecuencia, en un desarrollo de la meso- y macroporosidad a costa de una reducción de la microporosidad.

(iii) Para grados de quemado comprendidos entre el 50 y 75%, los carbones activados resultantes se caracterizan por exhibir un desarrollo de la porosidad en las tres regiones (micro-, meso- y macroporosidad) dando lugar a una distribución amplia de tamaños de poro.

Por ello, el porcentaje de quemado del carbón activado suele considerarse a menudo como una estimación aproximada del grado de activación alcanzado¹²², el cual depende tanto del agente activante como de la temperatura de activación.

1.2.4.2.2. Método de activación química

El fundamento del método de activación química se basa en promover la reacción entre el material precursor y un agente activante. El método consta de tres etapas sucesivas bien diferenciadas, una primera de impregnación del precursor con el agente activante, una segunda de tratamiento térmico o carbonización/activación, y una última de lavado del carbón activado resultante. El objetivo de la etapa de impregnación es favorecer la incorporación efectiva del agente activante a la matriz del material precursor. La posterior carbonización/activación se lleva a cabo calentando el producto impregnado a una temperatura normalmente comprendida entre 450 y 900 °C en una atmósfera inerte, generalmente de nitrógeno. Por último, la finalidad de la etapa de lavado es eliminar los posibles residuos presentes en el carbón activado, como son el propio agente activante en exceso y sus productos de reacción con el precursor y/o de descomposición térmica.

La característica común a los diversos agentes activantes químicos es su comportamiento deshidratante y/u oxidante¹²³, capaz de modificar el mecanismo de degradación pirolítica del precursor y reducir así la formación de alquitrans. Entre los compuestos químicos más empleados como agentes activantes en la producción de carbón activado a escala industrial destacan el cloruro de cinc (ZnCl_2), el ácido (orto) fosfórico (H_3PO_4) y el hidróxido de potasio o potasa cáustica (KOH). Además de los anteriores, en la bibliografía se recoge un amplio abanico de agentes activantes químicos que han sido ensayados en la preparación de carbón activado a nivel experimental, tales como hidróxido de sodio o sosa cáustica (NaOH), carbonato de potasio (K_2CO_3) y de sodio (Na_2CO_3), tricloruro de aluminio (AlCl_3), cloruro de hierro (III) (FeCl_3), hidrógenofosfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), etc. A continuación se analizan brevemente los aspectos más significativos concernientes a los agentes activantes empleados con mayor profusión en la preparación de carbón activado mediante la vía de activación química.

La activación química con ZnCl_2 ha sido el método industrial de preparación de carbón activado a partir de residuos de madera más empleado a nivel mundial hasta la década de 1970. Desde entonces su aplicación se ha visto enormemente restringida como resultado de la contaminación de las aguas asociada al empleo de esta sustancia química. A pesar de ello, este tipo de activación química continúa aplicándose en la actualidad en países con una legislación medioambiental menos restrictiva, como es el caso de China. El ZnCl_2 modifica el proceso de pirólisis del precursor lignocelulósico favoreciendo su deshidratación y aromatización a

temperaturas inferiores en comparación con las requeridas cuando el proceso se desarrolla en ausencia de este agente químico^{124, 125, 126}, e inhibiendo al mismo tiempo la indeseable formación de alquitrans durante la etapa de carbonización/activación. Varias investigaciones han revelado que su mecanismo de actuación consiste en la eliminación de átomos de oxígeno e hidrógeno del material precursor en forma de agua, en lugar de como hidrocarburos o compuestos orgánicos oxigenados de baja masa molecular.

El H_3PO_4 ha ido desplazando paulatinamente al ZnCl_2 como agente activante en la preparación de carbón activado a escala industrial a partir de múltiples residuos agroindustriales, entre los que se incluyen madera de olivo, higuera o eucalipto, cáscaras de coco, cacahuete, nuez y almendra, huesos de aceituna y cereza, mazorcas de maíz, etc. Estudios realizados por Jagtoyen y Derbyshire¹²⁷ sugieren que el H_3PO_4 podría actuar como un catalizador ácido favoreciendo la ruptura y formación de enlaces a través de reacciones de ciclación y condensación, además de combinarse con determinados grupos funcionales de los biopolímeros constituyentes del precursor, principalmente celulosa y lignina, para formar ésteres fosfato y puentes polifosfato entre ellos. El análisis térmico del material precursor impregnado con H_3PO_4 revela que la velocidad del proceso de pirólisis es menor y que la pérdida de masa se extiende a un intervalo de temperaturas notablemente más amplio en comparación con la carbonización directa del precursor^{128, 129}.

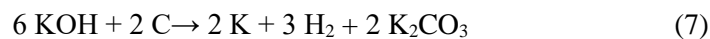
La activación con KOH comenzó a aplicarse en la década de 1970 para obtener los denominados "carbones superactivados", caracterizados por poseer elevados valores de área superficial específica, llegando a alcanzar incluso los $3000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Los precursores más adecuados para emplear este tipo de activación química son materiales con bajo contenido en materia volátil y elevada proporción en carbono, tales como carbones minerales de alto rango, carbonizados o coque de petróleo. El mecanismo de activación con KOH todavía no ha sido completamente elucidado, por lo que continúa siendo una incógnita en lo referente a muchos de sus aspectos. Sin embargo, varios autores coinciden en señalar que, tras la impregnación del material precursor y durante su tratamiento térmico, se produce la formación de diversos compuestos de intercalación entre las láminas grafénicas, provocando la separación de estas y estabilizando térmicamente la estructura carbonosa^{130, 131, 132}. Díaz-Terán y col.¹³² han propuesto que el KOH podría reaccionar con el CO_2 desprendido durante el proceso térmico, transformándose así en K_2CO_3 e incrementando la separación entre las láminas grafénicas y, en consecuencia, la porosidad del carbón activado final. Por su parte, Otowa y col.¹³⁰ también han sugerido que la mayor parte del consumo de átomos de carbono durante la activación se debe a la conversión del K_2O en K_2CO_3 por reacción con el CO_2 generado. Este K_2O , a su vez, se origina por deshidratación del KOH original, mientras que el CO_2 se libera a través de reacciones del carbonizado con vapor de agua, de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



A temperaturas de carbonización/activación superiores a 700 °C también se ha detectado la formación de cantidades significativas de potasio elemental, probablemente generado a partir de la reducción del K₂O por hidrógeno o carbono bajo tales condiciones, según las siguientes reacciones:



Por el contrario, Lillo-Ródenas y col.^{133, 134} propusieron la siguiente reacción para el proceso de activación con KOH de acuerdo con consideraciones de tipo termodinámico:



Es importante destacar que son muy numerosas las variables experimentales que influyen de forma directa sobre el grado de desarrollo de la porosidad de un carbón activado preparado mediante el método de activación química. En concreto, además del material precursor y el agente activante seleccionados, también influyen los procedimientos de impregnación y lavado, la temperatura de carbonización/activación y, especialmente, la relación entre la cantidad de agente activante y la cantidad de precursor, que recibe el nombre de proporción o relación de impregnación. Esta variable operacional puede concebirse como el análogo al porcentaje de quemado en el caso de la activación física, proporcionando por tanto una estimación aproximada del grado de activación química alcanzado.

Por último, las principales ventajas de los métodos de activación química frente a los de activación física son la menor temperatura y tiempo requeridos durante la etapa de carbonización/activación, lo que da lugar a un mejor desarrollo de la textura porosa y del área superficial, una microporosidad mejor controlada en el rango de los microporos más estrechos y un mayor rendimiento¹²³. Tal y como se ha señalado en un epígrafe anterior, el principal inconveniente asociado a los métodos de activación química es el riesgo de contaminación de las aguas por los agentes químicos empleados y sus productos de reacción y/o descomposición debido a la etapa final de lavado del carbón activado.

1.2.5. Caracterización de los carbones activados

La caracterización completa del carbón activado implica obtener información sobre su textura porosa y sobre los grupos funcionales y estructuras superficiales, ya que ambos factores son muy importantes en relación con el comportamiento mostrado por este material de carbón y con sus aplicaciones. Para ello, se hace en relación a los siguientes niveles:

- (i) Composición química
- (ii) Estructura
- (iii) Morfología
- (iv) Textura
- (v) Química superficial

1.2.5.1. Composición química

El tipo de información más básica que puede obtenerse acerca de un sólido se refiere siempre a su composición química. Generalmente los materiales sólidos contienen unos cuantos elementos mayoritarios o predominantes, junto con una larga lista de otros elementos, la mayoría de los cuales se encuentran a nivel de trazas¹³⁵. Así, en el caso concreto del carbón activado, aunque este es un material constituido mayoritariamente por carbono, siempre suelen estar presentes otros elementos como oxígeno, hidrógeno, nitrógeno, azufre y ciertos metales. Estos se encuentran en cantidades más o menos significativas dependiendo tanto de la naturaleza y composición del material precursor como del agente activante y las condiciones de operación empleadas durante la preparación del carbón activado. La presencia de estos elementos puede afectar en gran medida al comportamiento del carbón activado en determinadas aplicaciones, como por ejemplo en catálisis, adsorción, etc. De ahí la enorme importancia de la determinación de la composición química del carbón activado.

Tradicionalmente se han aplicado dos métodos para el análisis químico del carbón activado y otros materiales carbonosos: análisis aproximado o inmediato y análisis elemental.

1.2.5.1.1. Análisis aproximado o inmediato

Se trata de un método de análisis muy sencillo destinado a la determinación de los contenidos de humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas en el material carbonoso en cuestión. Actualmente se dispone de una gran variedad de procedimientos estándar

para la obtención del análisis aproximado en muestras carbonosas. Uno de los más ampliamente difundidos es el método termogravimétrico propuesto por C. Valenzuela y Á. Bernalte¹³⁶, ya que permite la determinación simultánea de los contenidos de humedad, materia volátil y carbono fijo sobre la misma muestra. Por su parte, el contenido de cenizas suele determinarse por calcinación en aire a 650 °C durante 12 h, considerándose estas condiciones como adecuadas para lograr la incineración total de la muestra y la transformación completa de la materia inorgánica en cenizas¹³⁷.

1.2.5.1.2. Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno en un amplio abanico de muestras de naturaleza tanto orgánica como inorgánica. En la actualidad se trata de una técnica completamente automatizada cuyo fundamento se basa en la combustión total de la muestra en condiciones óptimas, es decir, a una temperatura comprendida entre 950 y 1100 °C y en atmósfera de oxígeno puro. Bajo tales condiciones, los elementos anteriormente mencionados se transforman en sustancias gaseosas simples como dióxido de carbono (CO₂), vapor de agua (H₂O), nitrógeno (N₂) y dióxido de azufre (SO₂). A continuación, estos gases son transportados mediante una corriente de helio para su detección y cuantificación, existiendo dos modalidades o variantes. En la primera de ellas, los gases se presurizan y separan mediante una columna cromatográfica para, finalmente, determinar la cantidad de cada uno de ellos en función de sus diferentes conductividades térmicas mediante un detector TCD. Por el contrario, la segunda variante consiste en detectar y cuantificar los diferentes productos de combustión (CO₂, H₂O y SO₂) mediante un detector infrarrojo (IR) y, en último lugar, el N₂ una vez eliminados el resto de gases. La cantidad de oxígeno suele determinarse normalmente por diferencia o, en menor medida, mediante pirólisis de la muestra a 1350 °C en atmósfera inerte.

1.2.5.1.3. Análisis termogravimétrico

En general, el análisis térmico ha sido definido como la técnica en la cual la pérdida de peso de una muestra es monitorizada con relación al tiempo o a un programa de temperatura en una atmósfera específica. En el análisis termogravimétrico se registra esa pérdida de peso a medida que se incrementa la temperatura hasta temperaturas de 1200°C, bajo condiciones controladas de velocidad de calentamiento y diferentes atmósferas de reacción; obteniéndose las curvas denominadas termogramas (TG) y las curvas de análisis termogravimétrico diferencial (DTG).

1.2.5.2. Caracterización estructural

La estructura de cualquier sólido puede definirse como la “ordenada” o cristalina, o bien como a “desordenada” o amorfa. La diferencia entre sólidos cristalinos y amorfos radica en que estos últimos carecen de un orden de largo alcance. La principal técnica instrumental empleada para la caracterización estructural de materiales sólidos es la difracción de rayos X

1.2.5.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

Un experimento típico de XRD permite extraer información relativa al grado de cristalinidad de la muestra sólida, así como identificar el número y la naturaleza de las posibles fases cristalinas presentes en ella. Incluso pueden estimarse las cantidades relativas de dichas fases cristalinas y algunos parámetros microestructurales como el tamaño promedio de los cristales¹³⁸.

El fenómeno de difracción de rayos X por sólidos cristalinos consiste esencialmente en un proceso de dispersión coherente, en virtud del cual los rayos dispersos por cada plano de átomos se refuerzan mutuamente en determinadas direcciones del espacio, es decir, aquellas en que los rayos dispersos se encuentran en fase y, por tanto, generan interferencias constructivas de ondas. Las condiciones para que la interferencia sea constructiva, y por tanto la difracción tenga lugar, se expresan matemáticamente mediante la ley de Bragg:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta = n \lambda \quad (8)$$

donde d_{hkl} representa la distancia entre planos cristalinos pertenecientes a la familia descrita por los índices de Miller (hkl), θ y λ son el ángulo de incidencia y la longitud de onda del haz de rayos X, respectivamente, y n representa un número entero.

Básicamente existen dos modalidades principales de la técnica de XRD, denominadas método de polvo y método de monocristal. De ellas, la única aplicable a la caracterización estructural de sólidos porosos y catalizadores heterogéneos es el método de polvo. En la Figura 1.8. puede verse una fotografía del difractómetro de polvo D8 Advance Bruker® operando bajo una geometría Bragg-Brentano y empleando la radiación $K\alpha_1$ del Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Utilizado para la caracterización estructural de los carbones activados preparados y que se empleó con carácter cualitativo .

La detección de picos en el patrón de XRD de polvo revela la presencia de estructuras cristalinas en el sólido, mientras que su ausencia es indicativa del carácter esencialmente amorfo

de la muestra. La identificación de las fases cristalinas presentes en el sólido suele realizarse por comparación de las posiciones e intensidades de los picos de difracción con los patrones de referencia recogidos en las bases de datos. La base de datos más ampliamente utilizada es la JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards); otras bases de datos son la ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) para sólidos inorgánicos y la CSD (Cambridge Structural Database) para sólidos orgánicos y organometálicos¹³⁸

1.2.5.3. Caracterización morfológica

La caracterización morfológica del carbón activado y de los materiales híbridos carbón activado-óxido metálico preparados en el presente estudio se ha llevado a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido.

1.2.5.3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (SEM) está orientada principalmente a la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, suministrando información principalmente acerca de la textura, tamaño y forma del material analizado.

Como es bien sabido, en general, la superficie de un carbón activado se concentra en su mayor parte en las paredes de los microporos, siendo estos poros por tanto los que juegan un papel más importante en procesos de adsorción. Aunque la SEM no permite estudiar la superficie interna de sólidos porosos, la aplicación de esta técnica tiene interés en este estudio ya que la misma aporta una información complementaria sobre la porosidad, y más concretamente sobre la fracción de los poros presentes en el sólido que están directamente abiertos al exterior; esto es, los poros cuya abertura, o boca, se encuentra en la superficie externa. Dicha información atañe a la forma y el tamaño de dichos poros. Así, numerosos autores han empleado la SEM como técnica complementaria para la caracterización microestructural de materiales carbonosos porosos^{139, 140, 141}

En general, el fundamento de la SEM se puede explicar de modo muy simple: se envía un haz de electrones sobre una muestra y mediante un detector apropiado se registra el resultado de esta interacción. Normalmente, cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de una muestra se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra (electrones retrodispersados, electrones secundarios, electrones Auger, electrones transmitidos, electrones absorbidos, luz visible, rayos X, radiación continua, calor, etc.). Todas estas señales se pueden utilizar para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.) ya que un microscopio electrónico de barrido

puede estar equipado con diversos detectores. Entre estos destacan: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite colectar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas. Las principales ventajas de la SEM son la alta resolución ($\sim 100 \text{ \AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

1.2.5.4. Caracterización textural

La mayoría de los sólidos son, en alguna medida, materiales porosos. La IUPAC define sólido poroso como aquel que contiene poros, es decir cavidades, canales o intersticios, caracterizados por ser más profundos que anchos. La importancia de la caracterización textural de los sólidos radica en que algunas de sus propiedades físicas, tales como densidad, resistencia mecánica, conductividad térmica y eléctrica, están íntimamente relacionadas con la estructura porosa del mismo, es decir, con su textura. Asimismo, el control de la porosidad es un aspecto clave a nivel industrial en el diseño de catalizadores, adsorbentes, membranas y materiales cerámicos. Por último, la porosidad es uno de los factores que influyen decisivamente sobre la reactividad de los sólidos y sobre su interacción con gases, vapores y líquidos¹⁴².

Los tres parámetros texturales de cualquier sólido poroso que se han de evaluar en su caracterización son el área superficial específica, la porosidad y la distribución de porosidad.

La superficie de un sólido poroso puede ser interna o externa. El primer término se refiere a la superficie que hay en las paredes de los poros, cavidades y grietas, siempre que sean más profundas que anchas. La superficie externa, en cambio, comprende el resto del área superficial del sólido. Ambas superficies, interna y externa, suelen expresarse como superficie específica, esto es, por gramo de sólido, siendo sus unidades $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$. En el caso del carbón activado, la superficie interna es mucho mayor y más importante que la superficie externa.

El término porosidad hace referencia al volumen de poros por unidad de masa del sólido y suele darse en $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$. El volumen de poros mide el espacio vacío (libre de materia), o hueco, presente en el sólido. Los poros, en la mayoría de los sólidos porosos, suelen diferir en su forma, tamaño y volumen. En el caso concreto del carbón activado, los poros pueden poseer forma cilíndrica o ser poros entre varillas cilíndricas, de cuello de botella o de rendija, etc. Por último, la distribución de porosidad se refiere al reparto de los poros por tamaños.

En la actualidad, afortunadamente, son bastante numerosos los métodos disponibles que pueden seguirse en estudios de caracterización textural de sólidos porosos, como el carbón activado. Además, lo que es otra ventaja, muchos de estos métodos se basan en el empleo de equipos que son cada vez de más fácil manejo y que proporcionan mejores resultados, más precisos y reproducibles. En la Tabla 1.7. se resumen algunos de dichos métodos¹⁴³.

Tabla 1.7. *Métodos de caracterización textural de sólidos porosos*

| | |
|---|----------------------------|
| ❖ | Dispersión de la radiación |
|---|----------------------------|

-
- Dispersión de rayos X a ángulos pequeños
 - Microscopía electrónica
 - Microscopía óptica
 - ❖ Picnometría
 - ❖ Adsorción/desorción de gases
 - ❖ Métodos que dependen de la curvatura interfacial:
 - Método de condensación capilar
 - Intrusión de mercurio
 - Método de succión
 - ❖ Flujo de fluido
 - ❖ Métodos calorimétricos:
 - Calorimetría de inmersión
 - Calorimetría de adsorción de gases
 - Calorimetría de adsorción de líquidos
 - Termoporometría
-
-

Seguidamente se describen en detalle sólo aquellas técnicas y métodos que han sido aplicados a la caracterización textural de los carbones activados preparados:

- (i) Adsorción física de nitrógeno a -196 °C
- (ii) Porosimetría de mercurio
- (iii) Medida de densidades por desplazamiento de helio y mercurio
- (iv) Microscopía electrónica de barrido

1.2.5.4.1. Isotermas de adsorción

La adsorción física de gases o vapores es el proceso que tiene lugar cuando un gas (adsorbato) se pone en contacto con una superficie perfectamente limpia de un sólido (adsorbente) siempre que entre ambas fases la interacción gas-sólido sea de naturaleza física, tipo fuerzas de van der Waals, y no se formen por tanto enlaces químicos verdaderos. Debido a la adsorción, se establece un equilibrio dinámico entre el adsorbato presente en la fase gaseosa y en el estado adsorbido.

Si para un sistema de adsorción gas-sólido dado aumenta progresivamente la presión del gas en el sistema a temperatura constante y para cada dosis introducida de gas se mide la cantidad

adsorbida de éste (V) en función de la presión de equilibrio (p), se obtienen los datos de $V = f(p)$; esto es, la isoterma de adsorción, que suele presentarse representada gráficamente.

El gas más utilizado como adsorbato es el N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, ya que es la sustancia que parece cumplir mejor los requisitos (a saber, relacionados con estructura molecular, propiedades físicas, inercia química, etc.) exigidos al adsorbato para ser considerado como ideal¹⁴⁴. Asimismo, el método de medida del área superficial de un sólido basado en la obtención primero de la isoterma de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y en la posterior aplicación de la ecuación de BET a los datos de adsorción es aceptado como un método prácticamente estándar¹⁴⁵. Otro adsorbato complementario al N_2 , que es muy utilizado y recomendado para el estudio de la microporosidad de sólidos porosos^{146, 147}, es el CO_2 . Esta sustancia presenta como principal ventaja respecto al N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ que, debido a la mayor temperatura a la que se realizan las medidas (0 o $25\text{ }^\circ\text{C}$), se difunde mejor en los microporos estrechos (si bien los diámetros cinéticos de las moléculas de N_2 y CO_2 son muy parecidas, $3,0$ y $2,8\text{ \AA}$, respectivamente).

En estudios de caracterización textural de sólidos porosos, la medida de la isoterma es la primera etapa en el proceso global. Además, este método es el más seguido de todos con dicho fin, ya que permite obtener información fácil y simultáneamente sobre:

- El mecanismo de adsorción
- El área superficial de sólido
- Su porosidad
- Y su distribución de porosidad.

Para ello basta simplemente con proceder a la interpretación de la forma de la isoterma y al análisis de ésta aplicando modelos matemáticos adecuados, que proporcionan la información deseada sobre los parámetros texturales del sólido^{148, 149, 150, 151}

Interpretación

Normalmente, la isoterma de adsorción física de gases por sólidos porosos como el carbón activado presentan una forma diferente, ya que suelen ser apreciables las diferencias existentes en los calores para cada sistema de adsorción dado. La forma de la isoterma no sólo depende notablemente del adsorbato y adsorbente, sino también de otras variables como la temperatura de adsorción. Por esta razón, fundamentalmente, la forma de la isoterma de adsorción tiene un gran valor, ya que a simple vista proporciona una información muy valiosa sobre el mecanismo del proceso de adsorción que tiene lugar en la interfase gas/sólido, el cual está estrechamente relacionado con las propiedades texturales del sólido objeto de estudio. Hasta

la fecha se han propuesto numerosas clasificaciones de las isothermas de adsorción según su forma^{152,153}, sin embargo la que suele aceptarse de forma casi unánime en la actualidad como la más adecuada de todas es la propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) hace ahora casi setenta años¹⁵⁴, la cual incluye seis formas diferentes de isoterma (Fig. 1.7.). La isoterma tipo I se presenta cuando la adsorción tiene lugar con el adsorbato como líquido. Ocurre así en el caso de sólidos microporosos, con tamaño de poro inferior a unas pocas veces el diámetro de la molécula de adsorbato. En estos poros, dado su pequeño tamaño, solapa el potencial de adsorción debido a las paredes opuestas del poro, aumentando mucho el mismo en el centro del poro y causando el cambio de estado en el adsorbato. Debido a esto, se produce un gran aumento en la cantidad adsorbida a valores bajos de p/p^0 . A valores más altos de p/p^0 , como los poros se encuentran ya llenos por el adsorbato, apenas hay cambios en la cantidad adsorbida, lo que justifica la aparición de un “plateau” en la isoterma.

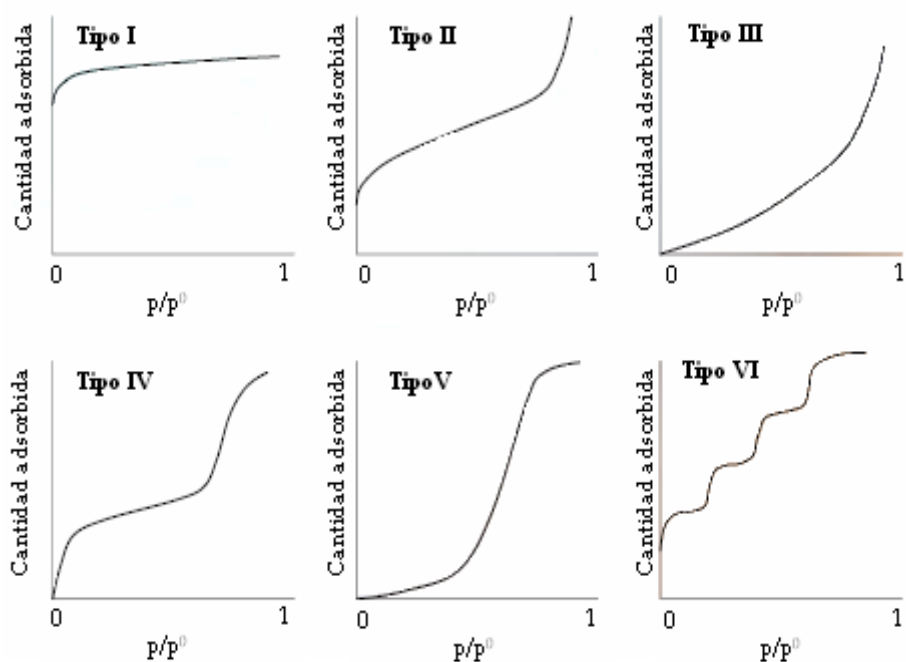


Figura. 1.7. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.

La isoterma tipo II se presenta con adsorbentes no porosos o cuando los mismos contienen poros de gran tamaño. El punto de inflexión, o rodilla, de la isoterma denota que ya se ha completado la primera capa, o monocapa, de adsorbato sobre la superficie del adsorbente. A valores más altos de p/p^0 , continúa la adsorción en multicapa, formándose la segunda capa y capas superiores. Cuando se alcanza la saturación, el número de capas adsorbidas es igual a infinito.

La isoterma tipo III se caracteriza porque el calor de adsorción es inferior al calor de licuefacción del adsorbato. Así, conforme avanza la adsorción, el proceso se encuentra

favorecido debido a que la interacción del adsorbato con una capa ya adsorbida es mayor que la interacción del adsorbato con la superficie del adsorbente.

La isoterma tipo IV se presenta en el caso de adsorbentes mesoporosos. El aumento tan importante que se produce en la adsorción a valores de p/p^0 superiores al punto de inflexión de la isoterma se relaciona con el fenómeno de condensación capilar. Tal como sucede para la isoterma tipo II, la rodilla de la isoterma indica la culminación de la formación de la monocapa.

La isoterma tipo V resulta cuando es débil el potencial de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, como en el caso de la isoterma tipo III. Sin embargo, la isoterma tipo V suele asociarse con la presencia en el adsorbente de poros que poseen un radio en el mismo intervalo que aquéllos que dan lugar a la isoterma tipo IV.

Ecuación de Brunauer-Emmett-Teller

La ecuación de Brunauer - Emmett - Teller (abreviada BET) está basada en el modelo cinético del proceso de adsorción propuesto por Langmuir en el año 1918¹⁵⁵. En este modelo se establece que la adsorción está restringida a una monocapa completa y que el equilibrio dinámico entre la fase gaseosa y el estado adsorbido se alcanza cuando se igualan las velocidades de adsorción y desorción. Brunauer, Emmett y Teller, introduciendo una serie de supuestos adicionales sencillos y extendiendo la teoría cinética a la adsorción en multicapa sobre una superficie plana de sólidos llegan a la ecuación 1.2.5¹⁵⁶ que relaciona el volumen de gas adsorbido con la presión relativa de equilibrio, p/p^0 :

$$\frac{p/p^0}{V(1-p/p^0)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (9)$$

donde p es la presión de equilibrio correspondiente al recubrimiento de una determinada fracción superficial del sólido, p^0 es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de trabajo, V representa el volumen de gas adsorbido a cada valor de p , o p/p^0 , V_m es el volumen requerido para cubrir por completo la superficie del sólido con una capa monomolecular (monocapa) de adsorbato, y C es una constante relacionada con la magnitud de la energía de interacción entre el adsorbato y el adsorbente¹⁵⁷.

De los datos que se obtienen al efectuar el ajuste por mínimos cuadrados de la recta resultante al representar $p/p^0/[V(1-p/p^0)]$ frente a p/p^0 (esto es, de la pendiente y ordenada en origen) se derivan con facilidad los valores de los parámetros V_m (el volumen o capacidad de la monocapa) y la constante C de la ecuación de BET. Esta ecuación suele aplicarse en el intervalo de valores de p/p^0 comprendidos entre 0,05 y 0,30, 0,35^{152,158}. La ecuación de BET fue desarrollada para describir el proceso de adsorción de gases por sólidos no porosos o

macroporosos, en cuyo caso se sigue el mecanismo de adsorción conocido como de monocapa (isotermas tipo II^{Error! Marcador no definido.}). A partir de la capacidad de la monocapa, V_m , se puede estimar la superficie “aparente”, o superficie BET (S_{BET}), del sólido objeto de estudio mediante la expresión 1.2.6:

$$S_{BET} = \left(\frac{V_m}{22414} \right) a_m \cdot N \cdot 10^{-20} \quad (10)$$

en la que a_m es el área cubierta por una molécula de adsorbato (para el N_2 a $-196^\circ C$ se toma $a_m = 16,2 \text{ \AA}^2$) y N el número de Avogadro. El área superficial del adsorbente, S_{BET} , se expresa en metros cuadrados por gramo si V_m viene dado en $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ de adsorbente y a_m en \AA^2 . Aunque el área superficial “real” del sólido pueda ser diferente al valor proporcionado por este método de BET, este valor tiene un gran interés comparativo, de ahí que sea normal que en cualquier estudio de caracterización de sólidos porosos siempre se proceda a su obtención.

Ecuación de Dubinin-Radushkevich

En el caso de la adsorción de gases por sólidos microporosos, como es bien sabido, la aplicación de la ecuación de BET es más que discutible debido al posible llenado de los poros por el adsorbato en estado líquido, en lugar de tener lugar la adsorción con formación primero de la monocapa y después en multicapa. Por este motivo, para estos sólidos se desarrolló una nueva teoría de adsorción bajo el supuesto de que en el interior de estos poros de pequeño tamaño se produce un aumento del potencial de adsorción debido al solapamiento de los potenciales de las paredes opuestas del poro que es capaz de originar el cambio de estado del adsorbato, y la adsorción de éste entonces como líquido, que llenaría el poro (en lugar de recubrir su superficie como se presupone en otros modelos). Dubinin y Radushkevich (D-R) propusieron una ecuación para describir el grado de llenado de los microporos por el adsorbato^{159,160, 161}, suponiendo que la distribución de porosidad en el adsorbente es de tipo Gaussiano:

$$\theta = \frac{W}{W_0} = \exp \left[- \left(\frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (11)$$

donde W es la fracción del volumen de microporos que se han llenado por el adsorbato a la presión relativa p/p^0 , W_0 es el volumen total de microporos presentes en el sólido y A es la afinidad (el diferencial de energía libre de adsorción):

$$A = RT \ln\left(\frac{p^0}{p}\right) \quad (12)$$

siendo β un factor de escala característico de cada adsorbato ($\beta = 1$ para el benceno) y E_0 es la energía característica del sólido (kJ mol^{-1}).

Combinando las ecuaciones 11 y 12, resulta la conocida ecuación de Dubinin-Radushkevich (ecuación de D-R):

$$\frac{W}{W_0} = \exp\left[-B \left(\frac{T}{\beta}\right)^2 \cdot \log^2\left(\frac{p^0}{p}\right)\right] \quad (13)$$

La llamada constante estructural B se relaciona con E_0 a través de la expresión: $E_0 = 0,01915/B^{1/2}$ ¹⁶². La ecuación anterior se puede escribir también en forma logarítmica para obtener los parámetros W_0 y E_0 :

$$\log W = \log W_0 - D \log^2\left(\frac{p^0}{p}\right) \quad (14)$$

donde $D = B (T/\beta)^2$.

De la representación gráfica de los datos experimentales en la forma $\log W$ frente a $\log^2(p^0/p)$ se puede definir una línea recta de cuya ordenada en el origen se calcula el volumen de microporos, W_0 , y de la pendiente el valor de D que suele considerarse como una medida semicuantitativa del tamaño medio de los microporos. Se suele preferir la evaluación de datos en la región de presiones relativas de 10^{-4} y $0,1$ ¹⁶³. Los factores de conversión de volúmenes de gas en volúmenes de líquido a las temperaturas de adsorción son $2,116 \cdot 10^{-3}$ para el dióxido de carbono ¹⁶³ a 0°C y $1,546 \cdot 10^{-3}$ para el nitrógeno ^{163,164} a -196°C .

Cuantitativamente, para microporos con forma de rendija y a partir del conocimiento de la energía característica (E_0) de la ecuación de D-R, es posible obtener el valor del tamaño medio de los microporos, L (nm). Así, y sobre la base de recientes investigaciones, Stoeckli y col. ¹⁶⁵ han propuesto la correlación empírica:

$$L = \frac{10,8}{(E_0 - 11,4)} \quad (15)$$

En lo que al área superficial se refiere, asumiendo también que los microporos tienen formas de rendijas abiertas, es posible estimar el área superficial correspondiente a las paredes de los microporos S_{mi} ($m^2 g^{-1}$) mediante la relación geométrica siguiente¹¹⁶:

$$S_{mi} = 2 \cdot 10^3 \frac{W_0}{L} \quad (16)$$

Por otro lado, el resto del área superficial de un sólido (área no microporosa), o área debida a las contribuciones de las superficies externa y de los meso- y macroporos, (S_e) puede estimarse por comparación de la isoterma de adsorción con una isoterma de referencia determinada a la misma temperatura sobre un adsorbente no poroso de referencia, por los conocidos métodos t y α_s ^{94, 166, 167}.

Lectura del volumen adsorbido en la isoterma

Los métodos empleados en el análisis de la isoterma descritos hasta ahora permiten calcular el área superficial específica y el volumen de microporos. Hay un método muy sencillo que proporciona a la vez el volumen de microporos y el volumen de mesoporos. Este método se basa en hecho de que para sólidos microporosos (isoterma tipo I) suele cumplirse la regla de Gurvitsch¹⁶⁸. Cuando el llenado del poro se produce con el adsorbato en estado líquido, el volumen que resulta es en general prácticamente el mismo con independencia de la sustancia empleada como adsorbato. En base a ello se puede considerar que el volumen microporos es aproximadamente igual al volumen adsorbido a $p/p^0 = 0,1$, mientras que el volumen de mesopores viene dado por la diferencia entre los volúmenes adsorbidos a $p/p^0 = 0,95$ y $p/p^0 = 0,1$. Estos volúmenes se obtienen por lectura directa en la isoterma y han de expresarse como líquido.

Método de Horvath-Kawazoe

El método de Horvath-Kawazoe (HK)^{169, 170}, a diferencia de los métodos anteriores, permite obtener una distribución de la porosidad del sólido en las zonas de los microporos a partir de la región de bajas presiones relativas de la isoterma de adsorción. Este método, como diferencia más significativa con respecto a otros métodos, es independiente de la ecuación de Kelvin. El método HK expresa el potencial de adsorción existente en microporos tipo rendija en función de la anchura de poro efectivo:

$$RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = K \frac{N_S A_S + N_A A_A}{\sigma^4 (l-d)} \times \left[\frac{\sigma^4}{3\left(l-\frac{d}{2}\right)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9\left(l-\frac{d}{2}\right)^9} - \frac{\sigma^4}{3\left(\frac{d}{2}\right)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9\left(\frac{d}{2}\right)^9} \right] \quad (17)$$

donde K es el número de Avogadro, N_S el número de átomos por unidad de área del adsorbente, N_A es el número de moléculas por unidad de área de adsorbato,

$$A_S = \frac{6mc^2 \alpha_S \alpha_A}{\frac{\alpha_S}{\chi_S} + \frac{\alpha_A}{\chi_A}}, \quad (18)$$

y m es la masa de un electrón, c la velocidad de la luz, α_S la polarizabilidad del adsorbente, α_A la polarizabilidad del adsorbato, χ_S la susceptibilidad magnética del adsorbente y χ_A la susceptibilidad magnética del adsorbato,

$$A_A = \frac{3mc^2 \alpha_A \chi_A}{2}, \quad (19)$$

$(l-d_s)$ es la anchura de poro efectiva, donde $d = d_s + d_A$, y d_s es el diámetro de la molécula de adsorbente, d_A el diámetro de la molécula de adsorbato, l es la distancia entre dos capas de adsorbente y $\sigma = 0,858d/2$.

Seleccionado estas anchuras en el rango de los microporos, se pueden calcular las correspondientes presiones relativas. A partir de la isoterma de adsorción, se obtiene la cantidad de adsorción para cada una de estas presiones relativas. Después, derivando el volumen de gas adsorbido relativo al volumen total retenido (W/W_0) con respecto a la anchura de poro efectivo resulta una distribución de tamaños de poro en la región de los microporos.

Método DFT

A la hora de interpretar los datos de adsorción una alternativa al método de HK es el método DFT (Density Functional Theory)¹⁷¹, que también proporciona una distribución de la porosidad del sólido objeto de estudio en las zonas de los microporos y los mesoporos estrechos. Este segundo método tiene en cuenta el hecho de que las moléculas que se encuentran adsorbidas en los poros tienden a empaquetarse de acuerdo con las fuerzas de ambas superficies y las interacciones que tienen lugar con otras moléculas. Es decir, las moléculas adsorbidas

dentro de los poros pequeños no pueden condensar tan eficazmente como aquéllas que se encuentran dentro de los poros grandes. Como resultado, su densidad molar varía en función del tamaño del poro. Aprovechando esta variación, la isoterma experimental de un sólido poroso puede ser interpretada en términos de la ecuación de una isoterma de adsorción generalizada (IAG):

$$N(p/p^0) = \int_{W_{MIN}}^{W_{MAX}} N(p/p^0, W) \times f(W) \times dW \quad (20)$$

donde $N(p/p^0)$ son los datos de la isoterma de adsorción, W es la anchura de poro (considerando poros en forma de rendija), $N(p/p^0, W)$ es la isoterma en un solo poro de anchura W y $f(W)$ la función de distribución de tamaño de poro. La ecuación de la IAG simplemente señala que la isoterma total es la suma de un número de isotermas “de un solo poro” individuales multiplicadas por su distribución relativa, $f(W)$, a lo largo del rango de tamaños de poro. El método DFT deriva juegos de isotermas $N(p/p^0, W)$ usando una aproximación de densidad molar del campo medio local¹⁷². La función de distribución del tamaño de poro $f(W)$ puede obtenerse resolviendo la ecuación de la IAG numéricamente. El método DFT ha sido ampliamente aplicado para la caracterización de sólidos microporosos y mesoporosos vía adsorción de N_2 a $-196^\circ C$ ^{173,174}

1.2.5.4.2. Porosimetría de mercurio

La técnica de porosimetría de mercurio permite obtener información, principalmente, sobre la porosidad y distribución de porosidad de un sólido en las zonas de macroporos y mesoporos, hasta un valor de radio de poro (r) que depende de la presión (p) que pueda aplicarse en el porosímetro. La relación entre el radio de poro (supuesto cilíndrico) y la presión viene dada por la expresión (21)¹⁷⁵

$$p = 2 \cdot \sigma \cdot \frac{\cos\phi}{r} \quad (21)$$

donde σ representa la tensión superficial del mercurio ($0,484 \text{ N m}^{-1}$, generalmente) y ϕ es el ángulo de contacto de este líquido con la superficie del sólido. Se ha encontrado que para carbones activados y otros muchos materiales, el ángulo típico de contacto del mercurio es aproximadamente 140° . La porosimetría de mercurio proporciona información sobre la distribución de porosidad del sólido y sobre otras propiedades, texturales o no, como el espacio

existente entre las partículas, la porosidad de sólido debida a los mesoporos y los macroporos, la tortuosidad del poro, la permeabilidad y la dimensión fractal, entre otras¹⁷⁵.

A partir de los resultados obtenidos mediante la técnica de porosimetría de mercurio es posible estimar los valores del volumen de macroporos (V_{ma}) y del volumen de mesoporos (V_{me}). Siguiendo el criterio habitual en la bibliografía¹⁷⁶, el V_{ma} se considera como el volumen acumulado de poros (V_{ac}) para r igual a 250 Å, mientras que el V_{me} se calcula como el V_{ac} correspondiente al llenado conjunto de los macroporos y mesoporos, es decir para r menor de 20 Å, menos el V_{ma} .

1.2.5.4.3. Densidad por desplazamiento de helio y mercurio

La densidad de un sólido, que relaciona su masa con el volumen, depende de una forma bastante compleja de una serie de factores como la constitución química del sólido, su estructura y espacio vacío existente bien en su parte material (porosidad) o bien entre sus partículas. Siempre que se estudien materiales que posean una constitución química y estructura parecidas, en cuyo caso los efectos sobre la densidad asociados con la masa atómica y con el ordenamiento atómico no ha de ser de consideración, la densidad de un sólido puede dar entonces una idea del menor o mayor espacio vacío existente en el mismo, lo que tiene un valor que es sobre todo comparativo. Ahora bien, dicha idea será más o menos precisa dependiendo del tipo de densidad de que se trate, ya que cada densidad tiene un significado físico diferente.

La densidad de mercurio (ρ_{Hg}), o densidad aparente, de un sólido¹⁷⁷ es el peso de un mililitro de partículas de sólido, excluyendo del mismo el volumen de espacio intersticial existente entre dichas partículas. Por tanto, la densidad de mercurio es una función de la porosidad total del sólido, disminuyendo conforme aumenta esta última propiedad. Además, esta densidad es independiente del tamaño de los poros presentes en el sólido lo cual, como se verá más adelante en la presente memoria, es un hecho importante y digno por tanto de ser resaltado.

La densidad verdadera de un sólido es el peso de un mililitro de masa del sólido, excluyendo del mismo el volumen de poro¹⁷⁷. En el presente estudio, dicha densidad se ha obtenido por desplazamiento de helio, que es el fluido picnométrico que posee un tamaño atómico más que pequeño y que puede acceder por tanto a poros de menores dimensiones. La densidad de helio (ρ_{He}) será tanto más alta cuanto menor sea la fracción de poros presentes en el sólido que es inaccesible al helio. En este sentido se ha de hacer notar que el diámetro de la molécula de helio, que es monoatómica, es de 2,3 Å¹⁷⁸.

1.2.5.4.4. Porosidad total y volumen total de poros

La porosidad total (ε) de un sólido se evalúa frecuentemente a partir de los valores de las densidades medidas desplazamiento de mercurio (ρ_{Hg}) y de helio (ρ_{He}) utilizando la expresión (22)⁹²

$$\varepsilon = 100 \cdot \left(1 - \frac{\rho_{Hg}}{\rho_{He}} \right) \quad (22)$$

Asimismo, a partir de los valores de ρ_{Hg} y ρ_{He} se puede estimar el volumen total de poros de cualquier sólido, V_T , aplicando la expresión (23):

$$V_T = \frac{1}{\rho_{Hg}} - \frac{1}{\rho_{He}} \quad (23)$$

El volumen total de poros, V_T , puede estimarse también de forma aproximada mediante la expresión:

$$V'_T = W_0 + V_{me} + V_{ma} \quad (24)$$

donde W_0 es el volumen de microporos (determinado por la ecuación de Dubinin-Radushkevich, sección 1.2.5.1.5.3) y V_{me} y V_{ma} son los volúmenes de meso y macroporos (determinados por porosimetría de mercurio, apartado 2.2.5.4.2), respectivamente.

1.2.5.5. Caracterización químico-superficial

En la actualidad se dispone de un amplio abanico de métodos experimentales y técnicas instrumentales que permiten estudiar la química superficial de materiales carbonosos como el carbón activado. Estas técnicas y métodos pueden clasificarse en dos grandes grupos: húmedos y secos¹⁷⁹. Entre los primeros cabría destacar el método de valoración química de Boehm¹⁸⁰, el de valoración potenciométrica y la determinación del pH del punto de carga cero (pHpzc), las cuales constituyen técnicas cuantitativas muy útiles aunque frecuentemente poco precisas y reproducibles. Dentro de los métodos secos se incluyen la desorción térmica programada (TPD) y los métodos espectroscópicos como la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Además, técnicas de análisis

electroquímicas como la voltamperometría y la polarografía pueden ser usadas para estudiar grupos activos electroquímicamente presentes en la superficie de los materiales carbonosos desde un punto de vista cualitativo¹⁸¹. Cada una de estas técnicas y métodos posee una serie de ventajas o puntos fuertes y de limitaciones o puntos débiles, por lo que se hace necesaria la combinación de varios métodos de análisis para obtener información precisa sobre la química superficial del sólido carbonoso en cuestión. En la Tabla 1.8. se recogen algunos de los principales métodos experimentales y técnicas instrumentales aplicados habitualmente en la caracterización químico-superficial de materiales carbonosos

Tabla 1.8. *Métodos experimentales y técnicas instrumentales empleados en la caracterización químico-superficial de materiales carbonosos*

| | |
|----------------------------|---|
| | Espectroscopía infrarroja (FT-IR) |
| Técnicas espectroscópicas | Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) Resonancia magnética nuclear (RMN) |
| | Desorción térmica programada (DTP) |
| Ánalisis térmico | Termogravimetría (TG) Ánalisis térmico diferencial (ATD) |
| Métodos de valoración | Método de Boehm Determinación del punto de carga cero (pH _{pcc}) |
| Medidas de acidez | |
| Calorimetría de inmersión | |
| Adsorción de vapor de agua | |

1.2.5.5.1. Espectroscopía FT-IR

La espectroscopía infrarroja es una herramienta de análisis muy utilizada en el estudio de los grupos funcionales y las estructuras superficiales de los materiales carbonosos, pues permite conocer su naturaleza química y concentración. Esto último ha tenido una gran importancia en el caso del carbón activado ya que, empleando la espectroscopia FT-IR que es de muy fácil aplicación, ha sido posible seguir la evolución de los grupos superficiales en las distintas etapas del proceso de preparación y en la posterior modificación del material, generalmente efectuando su oxidación con algún agente químico¹⁸².

La espectroscopía FT-IR se basa en los mismos principios del análisis funcional tradicional de la química orgánica. Cada grupo funcional puede poseer uno o más modos de vibración característicos que dan lugar a la aparición de las consiguientes bandas de absorción de energía en la zona del infrarrojo. En comparación con las moléculas orgánicas aisladas, sin

embargo, se ha de tener presente que pueden producirse cambios más o menos importantes en la frecuencia de vibración de los grupos funcionales de los carbones debido a efectos de alta conjugación o de matriz carbonosa que pueden tener lugar en la superficie de estos materiales. Otro aspecto experimental que se debe considerar está relacionado con los problemas de transmisión de la radiación infrarroja en los materiales carbonosos. Ello obliga a que al preparar la pastilla utilizada para registrar el espectro se tenga que efectuar una gran dilución del carbón en KBr. En definitiva, si se pretende optimizar la aplicación de la técnica de espectroscopia FT-IR al estudio de carbones es siempre conveniente, para cada muestra, investigar la influencia del espesor y la masa de la pastilla sobre la sensibilidad del método¹⁸³

1.2.5.5.2. Medida del pH punto de carga cero (pH_{pcc})

Las propiedades electrocinéticas de un sólido son una consecuencia directa de la naturaleza química de su superficie^{132,133}. Cuando se coloca en un medio acuosa con el fin de retener algún analito presente en el mismo, el sólido en la interfase con el líquido presentará una determinada carga neta superficial que podrá ser negativa, positiva o neutra. Este hecho es muy importante en relación con el proceso de adsorción. Así, por ejemplo, si dicha carga es positiva, las especies disueltas con carga negativa serán las que mostrarán una mayor tendencia a migrar hacia la superficie del sólido, pudiendo ser entonces adsorbidas. El método más seguido en la medida del pH_{pcc} consiste en dispersar el sólido en agua a distintos valores del pH y en aplicar un campo eléctrico. Tras esto, se efectúan medidas del potencial en función del pH al objeto de poder conocer el valor de pH al que se produce la inversión en la migración de las partículas. Pues bien, al valor del pH al que bajo el campo eléctrico aplicado no hay migración de partículas se conoce como pH_{pcc}.

1.2.6. Aplicaciones

Como se ha comentado ya antes al comienzo del presente capítulo, el carbón activado es en la actualidad uno de los materiales más importantes de carbón ya que, debido a su porosidad tan desarrollada, área superficial tan elevada y química superficial variable, es empleado como adsorbente¹⁸⁶ catalizador y soporte de catalizadores¹⁸⁷, en sistemas de almacenamiento de energía¹⁸⁸, etc.; debido a ello, posee numerosas aplicaciones industriales, medioambientales y biomédicas. Una de las aplicaciones que ha sido objeto de estudio en este trabajo y con un gran campo de aplicabilidad es la utilización del carbón activado como adsorbente en fase líquida.

1.2.6.1. El carbón activado como adsorbente en fase líquida

El carbón activado es uno de los adsorbentes más generales y versátiles que existen, utilizándose por ejemplo en la adsorción de sustancias en fase gaseosa o en fase líquida. En concreto, el empleo del carbón en procesos de adsorción de sustancias en fase líquida, bien en estado puro o en estado disuelto, es una de sus principales aplicaciones, que consume además una gran cantidad de producto. Como ejemplos importantes, son de destacar el empleo del carbón activado en el tratamiento de aguas, tanto potables como residuales, para la eliminación sobre todo de trazas de iones metálicos, o colorantes y compuestos orgánicos. También la industria de la alimentación es otro de los principales consumidores de carbón activado, ya que suele utilizarse para mejorar el color, olor y sabor de los alimentos. Algunas aplicaciones muy conocidas son en procesos de decoloración del azúcar, mejora de las características organolépticas de los aceites comestibles y vinos, extracción (por ejemplo, en el caso de la cafeína, que se extrae del café), etc. En las industrias química y farmacéutica se utiliza para la recuperación y purificación de sustancias químicas, antibióticos, etc. En medicina también encuentran múltiples aplicaciones, a saber, en la eliminación de toxinas, en hemodiálisis, etc.

1.2.6.1.1. En la adsorción de metales pesados

La contaminación del agua por metales pesados es cada vez causa de mayor preocupación debido a los efectos adversos de estos metales sobre la salud. De hecho, la toxicidad de dichos metales es bien conocida desde antiguo. Y con la exposición humana a metales pesados, bien prolongada o a altas concentraciones¹⁸⁹, se han relacionado casos observados de desarrollo de distintos tipos de cáncer, dolores de riñón e incluso de muerte.

Las fuentes antropogénicas más importantes de contaminación del medio hídrico por metales son:

- Minería: Cd, Pb, Mn, Hg, etc.
- Tratamientos de superficies: Zn, Cd, Cr, etc.
- Industria en general: Fe, Pb, Mn, Ni, Zn, Cd, Hg, etc.
- Aguas residuales urbanas: Cu, Fe, Pb, Ni, Zn, etc.

En la actualidad, los metales son utilizados en grandes cantidades por la industria en una variada gama de aplicaciones (catalizadores, pinturas, detergentes, material de construcción, aditivos, pesticidas, etc.). Una buena parte de esta cantidad termina incorporándose al medio hídrico en forma iónica, siendo por tanto soluble en agua (por su impacto medioambiental son

más relevantes las especies solubles que las especies insolubles, dado que en dicha forma las sustancias son más móviles y su alcance tóxico mayor). Una vez en este medio, los iones metálicos pueden encontrarse en estado libre o intervenir en reacciones redox y de complejación, fotólisis, hidrólisis, etc., y en procesos de adsorción, precipitación, etc. (Fig.1.8.). La precipitación se produce por formación de especies químicas insolubles como hidróxidos, óxidos, carbonatos, etc. La adsorción se produce actuando como adsorbente microorganismos o partículas de arcillas, humus, óxidos, etc.¹⁹⁰

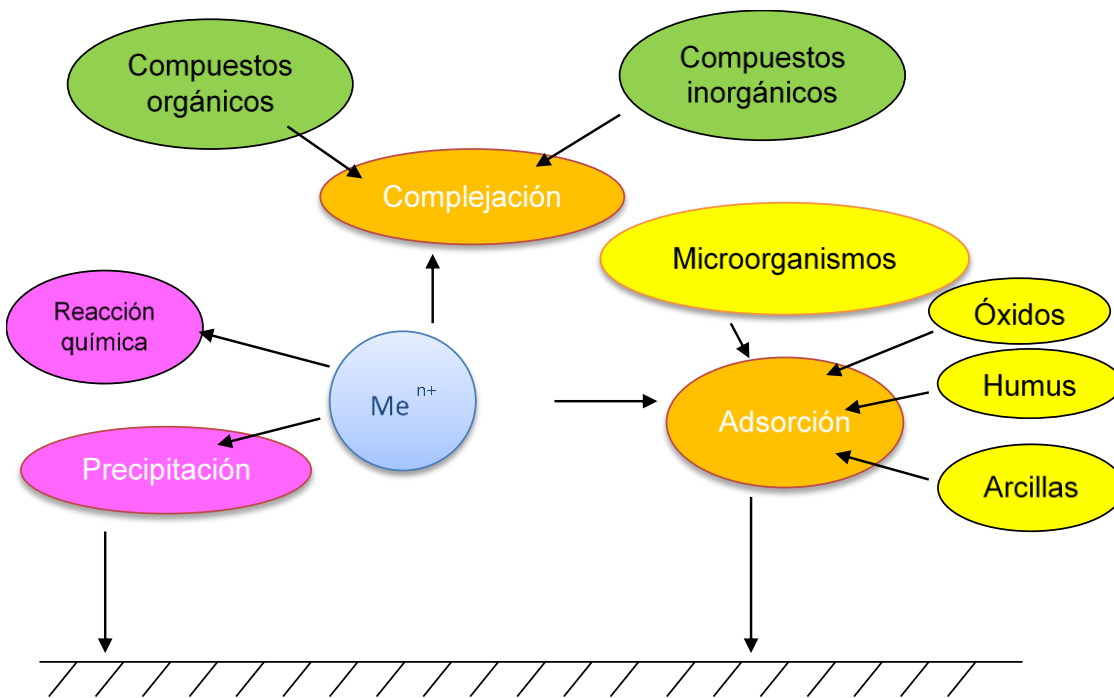


Figura 1.8. Esquema general de los procesos en los que interviene un catión metálico en medio hídrico.

En el medio hídrico, por tanto, los iones metálicos pueden encontrarse de muy diversas formas, cuya importancia dependerá de la naturaleza del metal y de la composición química del medio.

Aunque muchos de los elementos metálicos son micronutrientes, es decir, necesarios para el desarrollo de los organismos vivos, al exceder de una determinada concentración son por el contrario perjudiciales. Los metales pueden permanecer en el medio durante mucho tiempo, bien circulando o acumulándose en sedimentos y organismos vivos, de forma que pueden incorporarse a la cadena alimentaria. Muchos de estos elementos -por ejemplo, el mercurio- tienen afinidad por el azufre por lo que, una vez en el organismo, se enlaza a átomos de azufre de los enzimas, produciendo la inmovilización de estos últimos y afectando a procesos metabólicos. Por otra parte, metales como el cadmio en su forma iónica forman complejos estables con los grupos amino ($-NH_2$) y carboxílico ($-COOH$), dificultando los procesos de

transporte a través de las paredes celulares. El manganeso una vez en el organismo a dosis elevadas, puede producir procesos fisiopatológicos a nivel del sistema nervioso, más concretamente bloqueando la síntesis de neurotransmisores. El manganeso inhibe la enzima tirosina-hidroxilasa que es la enzima sintetizadora de catecolaminas y también inhibe a la dopamina-beta-hidroxilasa enzima encargada de la síntesis de dopamina¹⁹¹. Otro metal que puede estar presente en el medio hídrico en cantidades elevadas y de elevada toxicidad es el plomo. Este metal es utilizado en varias vías de aplicaciones, como elemento activo en baterías, como catalizador, como aditivo en pinturas y cerámicas etc. Por otro lado, el hierro se encuentra presente en el medio hídrico por causas meramente naturales y debido a la acción antropogénica relacionada con sus aplicaciones y de hecho el 90% de la producción mundial de metales es exclusivamente de hierro. Aunque es un elemento esencial para los seres vivos, al igual que lo es también para muchos otros organismos, cuando excede la cantidad requerida por el organismo, se acumula en el hígado, e incluso si su concentración es muy alta, también se puede almacenar en el páncreas, bazo y corazón lo que puede dañar a estos órganos vitales.

Dada la peligrosidad de la contaminación metálica, muchos países se han dotado ya de normativas que regulan la cantidad máxima de cada metal que puede contener un efluente antes de su vertido al medio acuático, para evitar así la contaminación del medio en la fuente de origen. A pesar de ello, y de la evidencia de los efectos en el deterioro de la salud, es frecuente la exposición humana a metales pesados y, lo que es más grave, que la misma puede aumentar, salvo que se tomen las medidas oportunas que sirvan para cambiar las tendencias actuales.

Debido a lo anteriormente expuesto, es obvio que un reto importante de la investigación en este nuevo siglo ha de ser controlar los vertidos de metales pesados y la eliminación de estos de las aguas ya contaminadas. En relación con esto último, se han propuesto numerosos métodos, entre los que se encuentran la filtración, la ósmosis inversa, o el intercambio iónico^{192,193}. En las últimas décadas, sin embargo, otros métodos se han basado en la adsorción sobre materiales de origen muy diverso¹⁹⁴. Entre estos materiales se encuentra el carbón activado que, como es bien sabido, es un material que posee unas excelentes propiedades texturales y químico superficiales, que le confieren una gran capacidad de adsorción. En relación con la utilización del carbón activado, cada vez son más frecuentes las investigaciones que se llevan a cabo sobre el empleo de nuevos precursores y sobre los métodos de preparación y caracterización del carbón así como sobre su comportamiento como adsorbente de metales en disolución acuosa; todo ello con miras a poder abaratar los costes de producción del carbón, por un lado, y a poder disponer de un producto que sea muy efectivo en el proceso de adsorción de los metales, por otro lado.

1.2.6.1.2. En la adsorción de contaminantes orgánicos

La contaminación del medio hídrico por compuestos orgánicos es un fenómeno muy importante, debido al incremento constante en la producción de sustancias orgánicas sintéticas. Se estima que, en la actualidad, el número de compuestos orgánicos sintéticos es de unos 1,8 millones y que cada año se sintetizan 250 mil compuestos nuevos. Todo ello hace que la cantidad total de sustancias orgánicas producidas esté comprendida entre 100 y 200 millones de toneladas por año. De esta cantidad, una buena parte va a parar al medio hídrico.

Las fuentes de contaminación más relevantes son: Aguas industriales y municipales. Estas aguas contienen una variedad de compuestos orgánicos sintéticos.

En la adsorción de compuestos fenólicos

Los fenoles se generan en muchos procesos industriales (industria del papel, petroquímicas, refinerías, etc.) y como intermediarios en la producción de plásticos, fármacos y colorantes (industria vinícola). También se emplean en la síntesis de herbicidas y han sido aplicados como pesticidas, antisépticos y desinfectantes¹⁹⁵.

Muchos de ellos son compuestos altamente tóxicos para plantas, mamíferos, peces y otras formas de vida acuática. Además, si se clora agua que contiene fenoles, aumenta su potencial tóxico ya que se forman clorofenoles, que son unos compuestos para los que los niveles permitidos en el agua son mucho menores que para el resto de los de compuestos fenólicos¹⁹⁶. Los clorofenoles se encuentran a veces en el agua potable, a la que confieren un olor y sabor desagradables, que son perceptibles por debajo de 1 µg/L.

Por otra parte, algunos compuestos fenólicos son resistentes a la degradación biológica.

Por todo lo anterior, es evidente que los compuestos fenólicos tienen una especial relevancia en relación con la contaminación medioambiental. De todos ellos, tal vez sean de destacar algunos compuestos como el fenol, p-aminofenol, p-clorofenol y p-nitrofenol.

Fenol

El fenol es una sustancia natural y un producto sintético. Se encuentra presente en la madera y en las agujas de pino, en la orina de los herbívoros (fenolsulfato) y en el alquitrán de la hulla. También forma parte de ciertos alimentos, desechos humanos y animales, y materia orgánica en descomposición¹⁹⁷.

A gran escala se prepara destilando el alquitrán de carbón mineral¹⁹⁸ por fusión o calentamiento a alta presión de benzosulfonato de sodio con hidróxido de sodio. Sin embargo, preferentemente se prepara por disociación del hidroperóxido de cumeno, obteniéndose acetona como producto secundario. El producto comercial puede tener una pureza de al menos el 98%, pudiendo contener impurezas de agua y cresol.

El fenol fue ampliamente utilizado durante el siglo XIX en el tratamiento de heridas y como antiséptico y anestésico local. Actualmente tiene un gran número de aplicaciones. Es muy utilizado en las industrias química, farmacéutica y clínica, como un potente fungicida, bactericida, antiséptico y desinfectante o en la producción de productos agroquímicos y policarbonatos. También se emplea en la fabricación de explosivos, fertilizantes, pinturas, plásticos, caucho, fibras textiles, adhesivos, drogas, papel, jabones, inmunizantes para madera, quita esmaltes, lacas, tinta, perfumes y juguetes. Su principal aplicación es en la producción de resinas fenólicas y en la síntesis orgánica.

Los niveles ambientales de fenol pueden aumentar como consecuencia de la quema de bosques. Sin embargo, la mayor contribución ambiental del fenol tiene lugar debido a la producción y usos de este compuesto y de sus productos. Una fuente de exposición bastante común al fenol es el humo del tabaco. El tiempo de permanencia del fenol varía según: agua > suelo > aire.

Es un contaminante refractario que, por sus numerosas aplicaciones, suele encontrarse presente con bastante frecuencia en las aguas residuales de ciertas industrias, principalmente las carboníferas y petroquímicas. Una vez en el agua, puede reaccionar con cloro (utilizado para su tratamiento y acondicionamiento para el consumo humano) con formación de compuestos fenilclorados, que son muy solubles y citotóxicos por su facilidad para atravesar las membranas celulares. La presencia de fenol es detectable a una concentración de ≈ 40 ppb en el aire y de 1-8 ppm en el agua. Las características de toxicidad de este compuesto se resumen en la tabla 1.9.

Tabla 1.9. Toxicidad del fenol en función de su concentración.

| Concentración | Toxicidad |
|---------------|---|
| >1500 ppm | Dosis oral letal para un adulto |
| > 200 ppm | Inhibe la actividad biológica del suelo y se torna bactericida. |
| 5 – 25 ppm | Dosis letal para la vida acuática. |
| 2 – 2.5 ppm | Le da al agua de beber sabor y olor característico estando combinado con cloro. |

p-Aminofenol

El p-aminofenol es un compuesto empleado en las industrias química y farmacéutica. En esta última industria se utiliza como reactivo junto con el anhídrido acético en la obtención del

paracetamol (este compuesto, en grandes dosis, es muy tóxico y dañino, sobre todo para el hígado) ²⁰⁰. También se emplea como intermediario en la fabricación de azufre, colorantes, pinturas, plásticos, fibras textiles, reveladores fotográficos y tinta para plumas.

El p-aminofenol descompone por calefacción intensa, generándose humos tóxicos de óxidos de nitrógeno. También reacciona de forma violenta con agentes químicos oxidantes, con peligro de incendio y explosión. Forma mezclas tóxicas con el agua, aun encontrándose diluido. No debe permitirse su incorporación al suelo o a los acuíferos. No se pueden excluir los riesgos medioambientales por su utilización y/o eliminación inadecuada.

Es nocivo para la salud por inhalación y por ingestión, y por tanto debe evitarse el contacto con la piel, los ojos y la ropa, y manipularse bajo campana extractora. Esta sustancia puede causar efectos en sangre, dando lugar a la formación de metahemoglobina. La exposición a altas concentraciones puede producir la muerte. Es muy tóxico para organismos acuáticos y a largo plazo puede tener efectos negativos para el medio ambiente acuífero, que pueden ser irreversibles; y es por esto que no se debe permitirse su paso a los sistemas de desagüe.

p-Nitrofenol

Los nitrofenoles son sustancias químicas sintéticas, no habiendo evidencia alguna conocida de que se formen a partir de fuentes naturales. Por esta razón, su origen es totalmente antropogénico (esto es, los seres humanos son los únicos responsables de la presencia de estas sustancias químicas en el medio ambiente).

El p-nitrofenol se utiliza principalmente en la producción de medicamentos, fertilizantes, fungicidas y tintes, utilizados para oscurecer el cuero²⁰¹. Las industrias textil y de los pesticidas generan grandes cantidades de efluentes líquidos contaminados de p-nitrofenol. Según “*the Environmental Protection Agency (EPA)*”, el criterio de calidad del agua para la conservación y protección de la vida acuática establece que el límite de p-nitrofenol no debería exceder 100 m/L, debido a su carácter tóxico y a que es adsorbido con facilidad por el tracto respiratorio y por las vías digestiva y cutánea ²⁰².

Todas las personas en general, tal como sucede también para el p-clorofenol, están expuestas a bajos niveles de nitrofenoles, por encontrarse presente en el aire, el agua y el suelo. Por tanto, respirar el aire, tomar el agua y consumir alimentos cultivados en suelos contaminados de estos compuestos son vías que propician su acceso a las personas. Así, por citar un ejemplo, la presencia de p-nitrofenol se ha detectado en la orina de personas que desconocían haber estado expuestas a esta sustancia. El origen de la sustancia podría estar en la degradación del paratión, que es un pesticida organofosforado que puede encontrarse presente en ciertos productos agrícolas consumidos por la mayoría de las personas. Obviamente, los trabajadores de las industrias dedicadas a la fabricación o procesado de estas sustancias químicas son los que estarán

expuestos a unos niveles más altos de nitrofenoles. El p-nitrofenol es perjudicial para la salud humana, pues causa daños al hígado y los riñones. Es también tóxica para los organismos acuáticos.

p-Clorofenol

Los clorofenoles son un grupo de sustancias químicas que se utilizan en un gran número de industrias y productos. Algunos usos industriales del p-clorofenol son: en la producción de antisépticos y pesticidas, como conservantes de la madera, en la cloración de la pulpa de madera y en los procesos de elaboración del papel.

Su entrada al medio ambiente tiene lugar durante su producción o aplicación como pesticidas. Una vez liberados al medio ambiente, son mucho menores las cantidades de estos compuestos que se emiten al aire que las que se incorporan al agua. Incluso las aguas potables, destinadas al consumo humano, que han sido tratadas con cloro para su desinfección contienen bajos niveles de clorofenoles, pudiendo acceder de esta forma a la mayoría de las personas ²⁰³. Su presencia en el agua es fácil de detectar, debido al sabor tan característico que presentan estos compuestos.

El p-clorofenol es nocivo para la salud del hombre por inhalación, ingestión y en contacto con la piel²⁰⁴. La exposición a altos niveles de este compuesto puede causar daños al hígado, los pulmones, los riñones y al sistema inmunitario. Dicha exposición suele producirse durante la producción y utilización del compuesto. Por otra parte, es un compuesto muy tóxico para los organismos acuáticos y a largo plazo puede tener efectos negativos para el medio ambiente.

Cuando para la eliminación de contaminantes orgánicos especialmente tóxicos de aguas²⁰⁵ es inviable el tratamiento biológico, se han desarrollado una serie de métodos alternativos: Incineración, hidrogenación, fotocatalisis, oxidación en fase homogénea con agentes químicos, ozonización y adsorción.

De todos ellos, el método basado en el proceso de adsorción es uno de los más utilizados en los sistemas de tratamientos de las aguas residuales. Se emplea fundamentalmente para retener contaminantes de naturaleza orgánica que, en general, se encuentran presentes en el medio acuoso en bajas concentraciones, lo que dificulta su eliminación por otros procedimientos. Cabe citar la eliminación de compuestos fenólicos²⁰⁶, hidrocarburos aromáticos nitrados, derivados clorados y colorantes así como de otras sustancias que son responsables del sabor y olor de las aguas. Los adsorbentes más empleados son gel de sílice, alúmina y, sobre todo, adsorbentes carbonosos como el carbón activado²⁰⁷.

En la adsorción de colorantes

Los colorantes (sustancias coloreadas capaces de teñir las fibras vegetales y animales) son sustancias de naturaleza orgánica y carácter aromático, que poseen anillos arilo con electrones π deslocalizados. El color de un colorante es proporcionado por la presencia en el mismo de un grupo cromóforo, que es el grupo responsable principalmente de que el compuesto absorba radiación en la regiones visible y ultravioleta del espectro, por ejemplo, $-C=C-$, $-C=O$ y $-N=N-$. Una clasificación detallada de los colorantes puede encontrarse en el catálogo de Índice de Color (the Colour Index²⁰⁸).

La presencia de colorantes en las aguas residuales suele estar relacionada con la producción de estas sustancias y con su utilización no sólo en la industria textil, sino también en las industrias del caucho, alimentos, papel, plástico, cosméticos, farmacéutica y química. Actualmente hay más de 100.000 tintes comerciales disponibles, siendo la producción anual mundial de colorantes de $\sim 7 \times 10^5$ toneladas²⁰⁹. Se estima que sobre el 2% de la cantidad producida anualmente de colorantes se vierte a los efluentes líquidos como consecuencia de las operaciones que se realizan durante su manufactura²¹⁰.

Los colorantes pueden tener efectos agudos y crónicos sobre los organismos expuestos a su acción dependiendo del tiempo de exposición y de la concentración del colorante (se sabe, por ejemplo, que algunos colorantes azo y los productos que se originan por descomposición de los mismos, como son las aminas aromáticas, son altamente cancerígenos²¹¹). Además, los colorantes en el seno del agua absorben y reflejan la luz del sol y esto puede interferir en el desarrollo de bacterias e impedir la fotosíntesis de las plantas acuáticas.

Aunque existen numerosos métodos consistentes en efectuar algún tratamiento físico y/o químico²¹² (adsorción, filtración, floculación, oxidación química, precipitación química, intercambio iónico, separación por membranas, técnicas biológicas, etc.) que permiten reducir la presencia de cualquier contaminante en el medio acuosa), el método basado en la adsorción es uno de los más efectivos para la eliminación de colorantes presentes en efluentes residuales^{213, 214}. El carbón activado es el adsorbente más utilizado para este propósito, por su elevada capacidad de adsorción frente a los colorantes^{215, 216, 217} aunque ésta depende de muchos factores²¹⁸, tales como la interacción colorante/adsorbente, área superficial del adsorbente, tamaño de partícula, temperatura, pH y tiempo de contacto, y su empleo suele estar limitado sobre todo por el elevado coste del producto.

Azul de metileno

El azul de metileno o cloruro de metiltionina es un compuesto químico heterocíclico aromático, con fórmula molecular $C_{16}H_{18}ClN_3S$. Su estructura química se muestra en la Fig. 1.9



Figura.1.9. Estructura química del azul de metileno.

En la Tabla 1.10 se muestran las características del colorante azul de metileno.

Tabla 1.10. Características del colorante

| | |
|-------------------|---|
| Nombre común | Azul de metileno (AM) |
| Formula empírica | $C_{16}H_{18}ClN_3S$ |
| Solubilidad | 50 g L ⁻¹ en agua a 20°C |
| Peso molecular | 319,85 (anhidro) g mol ⁻¹ |
| Polaridad | 5,1 |
| Volumen molecular | 153,0 cm ³ mol ⁻¹ |
| Color | Sólido verdoso oscuro |
| pH | 3,0 (10g L ⁻¹ , H ₂ O, 20 °C) |
| Casa comercial | Panreac |

Esta sustancia se presenta en estado sólido, tiene forma de cristales o polvo cristalino y un color verde oscuro con brillo. Es inodoro o prácticamente inodoro. Es estable al aire. Sus soluciones en agua o alcohol son de color azul profundo. Es fácilmente soluble en el agua y en cloroformo, y moderadamente soluble en alcohol. El azul de metileno es un compuesto que colorea intensamente el agua aún a concentraciones de unos pocos miligramos por litro.

Se utiliza como colorante en la industria textil, papel y madera, y en las tinciones para la observación en el microscopio. También se usa como para teñir ciertas partes del cuerpo antes o durante la cirugía, usándose principalmente como antiséptico y cicatrizador interno. Otras aplicaciones que tiene esta sustancia son:

- Medicina

En el tratamiento de la enfermedad de Alzheimer. Según los resultados obtenidos en estudios realizados por la empresa farmacéutica TauRx, el AM retrasa el deterioro de las funciones cognitivas en los enfermos de Alzheimer. Por otra parte, parece que mejora la función mitocondrial, por lo que podría utilizarse en la lucha contra la enfermedad de Parkinson.

- Acuicultura

En el tratamiento de infecciones fúngicas de peces en las zonas tropicales y de peces infectados con el parásito protozoa *ich: Ichthyophthirius multifiliis*.

- Ingeniería

En la caracterización de la naturaleza de los finos de los áridos empleados en la fabricación de hormigones, en firmes y en pavimentos. La elevada capacidad de absorción de AM por los finos de una arena permite determinar la presencia de arcillas en dichos finos.

1.2.6.2. Modelos cinéticos

1.2.6.2.1. Modelo cinético de pseudo primer orden

Para describir la cinética del proceso de adsorción de solutos en disolución (en nuestro caso, especies químicas de naturaleza orgánica) se puede emplear la ecuación de velocidad de pseudoprimer orden propuesta hace ya bastante tiempo por Lagergren y Svenska²¹⁹, que es muy sencilla y de fácil aplicación:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (25)$$

donde q_t y q_e son las cantidades adsorbidas de soluto por gramo de carbón (mol g^{-1}) a un tiempo dado t y en condiciones de equilibrio, respectivamente, y k_1 es la constante de velocidad (h^{-1}). Los valores de q_t pueden estimarse efectuando el balance de masas siguiente:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{W} \quad (26)$$

siendo C_o la concentración inicial de la disolución de adsorbato, C_t la concentración de esta misma disolución pero después de haber transcurrido el tiempo t (h), V el volumen de la disolución y W la masa de adsorbente (g).

Integrando la ecuación (4.1) entre los límites: $t = 0$ y $t = t$, y $q = 0$ y $q = q_e$, se obtiene la expresión (27):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (27)$$

La validez de este modelo suele verificarse por la recta que suele definirse al representar $\log(q_e - q_t)$ frente a t , de cuyo ajuste se obtienen los diferentes parámetros.

1.2.6.2.2. Modelo cinético de pseudo segundo orden

El modelo cinético de pseudo de segundo orden propuesto mucho más recientemente por McKay y Y. S. Ho ²²⁰ viene dado por la expresión (28):

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (28)$$

donde k_2 es la constante de velocidad para el proceso ($\text{g mol}^{-1} \text{h}^{-1}$) y q_e y q_t tienen los significados habituales. Integrando (4.8) como antes entre: $t = 0$ y $t = t$, y $q = 0$ y $q = q_e$, resulta que:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (29)$$

Representando t/q_t frente a t puede definirse una línea recta de cuya pendiente ($1/q_e$) se obtiene casi directamente el valor de q_e (la cantidad adsorbida en el equilibrio por gramo de carbón) y de la ordenada en el origen ($1/k_2 q_e^2$) se estima la constante k_2 . El producto $h = k_2 q_e^2$ suele conocerse como la velocidad de adsorción inicial²²¹.

1.2.6.3. Modelos teóricos de Langmuir y Freundlich

1.2.6.3.1. Modelo teórico de Langmuir

Éste es el ajuste que tal vez se haga con más frecuencia en el caso de la adsorción de solutos en disolución. La ecuación de la isoterma de Langmuir ²²² suele escribirse como:

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (30)$$

siendo q_e la cantidad retenida de adsorbato por unidad de masa de adsorbente (mol g^{-1}), C_e la concentración de equilibrio de la disolución de adsorbato en contacto con el adsorbente (mol L^{-1}), Q^0 la capacidad de adsorción correspondiente a la formación de la monocapa (mol g^{-1}) y b una constante relacionada con la energía de adsorción ($b \propto e^{-\Delta H/RT}$). Frecuentemente, la ecuación (30) se reordena en la forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{C_e}{Q^0} \quad (31)$$

por lo que si se representa C_e/q_e (g L^{-1}) frente a C_e (mol L^{-1}), al menos en un cierto intervalo de valores de C_e , suele definirse una línea recta de pendiente $1/Q^0$ y ordenada en el origen $1/Q^0 b$.

Las características esenciales de la isoterma de adsorción de Langmuir pueden expresarse en términos de un factor de separación constante adimensional (R_L), o parámetro de equilibrio, definido por Weber y Chakkravorti²²³ como:

$$R_L = \frac{1}{1+bC_0} \quad (32)$$

donde b es la constante de Langmuir y C_0 es la concentración inicial de la disolución de adsorbato. El parámetro R_L indica la forma de la isoterma: $R_L > 1$, no favorable; $R_L = 1$, lineal; $0 < R_L < 1$, favorable; $R_L = 0$, irreversible.

1.2.6.3.2. Modelo teórico de Freundlich

La isoterma de Freundlich²²⁴ fue una de las primeras ecuaciones propuestas para relacionar la cantidad adsorbida de una especie química determinada por una cantidad dada de adsorbente con la concentración de dicha especie en la disolución:

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (33)$$

donde q_e es también ahora la cantidad retenida de soluto por gramo de adsorbente (moles g^{-1}) en condiciones de equilibrio, C_e es la concentración de equilibrio (moles L^{-1}), k_F y $1/n$ ($0 < 1/n < 1$) son dos constantes relacionadas con la capacidad de adsorción del adsorbente y la intensidad de adsorción. Los valores de dichas constantes pueden obtenerse poniendo la expresión (33) en forma logarítmica:

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (34)$$

y representando $\log q_e$ frente a $\log C_e$, lo que permite obtener $1/n$ de la pendiente y k_F de la ordenada en el origen.

1.3. PLANTEAMIENTO DE LA TESIS

En la actualidad, sin duda, la eliminación de grandes cantidades de materiales de desecho como los NFU, el PET y el CV constituye uno de los problemas más graves de tipo medioambiental a nivel mundial. Ello se debe principalmente a la complejidad inherente a los polímeros para su reutilización y al desarrollo de nuevas tecnologías que sean aceptables desde el punto de vista no solo medioambiental, sino también económico²²⁵. Una de estas tecnologías que se viene proponiendo desde hace algunos años como la mejor alternativa para el aprovechamiento de la goma y el plástico desechados es el reciclaje^{226, 227, 228}. De hecho, se han escrito varios artículos de revisión en los que se recogen los avances conseguidos en la aplicación de esta tecnología^{229, 230}. En España se genera una cantidad de 250.000 toneladas de NFU al año, que se gestiona de la siguiente manera: el 11,1% se destina a recauchutado; el 1,5 por ciento a reciclaje; el 4,6% a valorización energética en las plantas cementeras autorizadas y la mayor parte, el 82,8%, a vertido, abandono o depósito en vertedero, como ocurre en la mayoría de los países europeos. El plástico reciclado tiene prácticamente en las mismas aplicaciones que el plástico de primera calidad, por ejemplo, puede utilizarse en envases, construcción y productos para automóviles²³¹. Sin embargo, en general, solo se recicla alrededor del 3,5% de todos los plásticos generados, lo que es una cantidad notablemente menor que para el papel (34%), vidrio (22%) y metales (30%)²³². En Europa, se recicla sobre el 26% de los plásticos²³³. Por otra parte, el reciclado TR es motivo de preocupación debido a la gran presencia en productos comerciales de sustancias peligrosas, como los HAP y el Zn, que se liberan al medio ambiente bien como gases o como especies químicas lixiviadas^{234, 235, 236, 237}. Además, el reciclaje del PET se ve afectado negativamente por el hecho de que los plásticos solo permiten una única reutilización, a diferencia del vidrio, el papel y las latas²³⁸. Debido a todo ello y dado que los NUF, el PET y poseen altos contenidos de carbono^{239, 240, 241}, por ejemplo en los NFU el contenido de negro de carbón es del 30-31 %^{242, 243}, se pensó que una alternativa factible de reciclaje para la valoración de dichos materiales podría basarse en su conversión en materiales de valor añadido como los materiales carbonoso adsorbentes (AC)^{244, 245, 246}. De hecho, un MCA típico como el CA puede prepararse a partir de una gran variedad de materiales de partida de origen tan diferente como la madera, el carbón mineral, el lignito, la cáscara de coco y otros^{247, 248}, incluyendo materiales de desecho como los NFU^{249, 250, 251, 252} y el PET^{253, 254}. Y tiene un gran número de aplicaciones como adsorbente de gases y solutos en disolución catalizadores y soporte de catalizadores^{255, 256}. Además, el empleo de mezclas de varios componentes en la preparación de MCA podría facilitar la recogida y abaratar el transporte de las materias primas, lo que es muy importante con fines prácticos y comerciales, dada la baja densidad de los materiales de los materiales poliméricos seleccionados, así como el control de la composición química y de propiedades como la textura

CAPÍTULO 1 - INTRODUCCIÓN

y la química superficial en los productos finales, simplemente variando la composición de la mezcla de partida.

1.4. OBJETIVOS DE LA TESIS

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es proponer métodos experimentales que permitan el reciclado de materiales de desecho poliméricos (NFU, goma; PET, plástico; CV, plástico/goma) mediante su utilización como materiales de partida en la preparación de MCA para su empleo en la adsorción de solutos de naturaleza inorgánica y orgánica en disolución acuosa. En el desarrollo del trabajo, la preparación de los MCA se ha llevado a cabo a partir de sistemas de un único componente y de dos o tres componentes por métodos químicos y por métodos físicos. En el primer caso se han utilizado los ácidos HCl y HNO₃ y una base como NaOH y en el segundo caso los tratamientos térmicos se han efectuado en atmósfera inerte de N₂ y en las atmósferas gasificantes de aire, dióxido de carbono y vapor de agua. Con fines comparativos, como adsorbentes también se han empleado productos comerciales como un negro de carbón, un carbón activado y una fibra de carbono. Los MCA, todos o tan solo algunas muestras seleccionadas, han sido caracterizados en términos de la composición química, textura porosa y química superficial. Como adsorbatos en disolución acuosa se han utilizado iones inorgánicos altamente tóxicos en sistemas de uno y tres componentes (Hg²⁺, Pb²⁺, Cr⁶⁺, Cd²⁺) y moléculas orgánicas de gran importancia medioambiental (fenol, p-aminofenol, p-nitrofenol, p-clorofenol y azul de metileno).

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. MATERIALES DE PARTIDA: ABUNDANCIA, ADECUACIÓN Y ESTUDIO

En la preparación de los MCA carbón activado(CA) se han empleado los tres materiales de partida siguientes: goma de neumáticos fuera de uso (goma residual, GR), un plástico de botellas de agua PET) y plástico/goma de una mezcla de PP/MEPD (CV); todos ellos materiales de desecho de origen industrial. Estos materiales, tras la recepción, fueron en primer lugar reducidos de tamaño para su homogenización, antes de ser sometidos a cualquier tratamiento químico o térmico en la posterior etapa de preparación de las muestras.

La GR fue proporcionada por la Universidad Politécnica de Ingenieros Industriales de Alcoy (Alicante). El CV fue suministrado por la empresa Catelsa Cáceres, S.A, dedicada a la fabricación de componentes de automóviles destinados a varias firmas de prestigio europeas. El tamaño de partícula seleccionado para los GR y el CV fue el comprendido entre 1 y 3 mm. Para la provisión de una cantidad suficiente de PET, se emplearon botellas de agua mineral de 5 L de capacidad de la marca “Los Riscos”. En este caso la reducción del tamaño de las botellas se efectuó con unas tijeras de laboratorio hasta conseguir unos trozos de tamaño más o menos uniforme, pero de forma irregular.

Tras la selección de los materiales según el tamaño, se procedió a la determinación de los análisis elemental (C,H,N,S) e inmediato (cenizas) de las muestras, habiéndose obtenido los datos de la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Datos del análisis elemental y contenidos cenizas para GR, PET y CV.

| Muestra | %C | %H | %N | %S | % Cenizas |
|---------|-------|-------|------|------|-----------|
| GR | 85,11 | 7,41 | 0,33 | 1,81 | 7,10 |
| PET | 62,91 | 4,27 | 0 | 0 | 0,00 |
| CV | 87,97 | 11,82 | 0 | 0,37 | 0,93 |

A la vista de los datos de los citados análisis presentes en la Tabla 2.1 se desprende que todos los materiales de partida utilizados en el presente estudio poseen un contenido elevado de carbono y unos contenidos bajos de azufre y cenizas, excepto en el caso de GR. En la preparación de MCA, un factor importante a tener en cuenta es la composición química del material de partida ya que puede influir en el campo de aplicación de los productos finales.

2.2. PREPARACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS

2.2.1. Hornos

Los tratamientos térmicos de desvolatilización en N_2 y de activación en las atmósferas de aire y CO_2 se llevaron a cabo en un horno cilíndrico horizontal, CARBOLITE. Este horno dispone de un programador de temperatura para el control de la velocidad de calentamiento del horno y del tiempo de tratamiento isotérmico a la máxima temperatura. Un esquema del sistema experimental utilizado se muestra de forma esquemática en la Fig. 2.1. Como una excepción a la regla, los tratamientos térmicos de GR se efectuaron en un horno cilíndrico vertical de la casa CHESA.

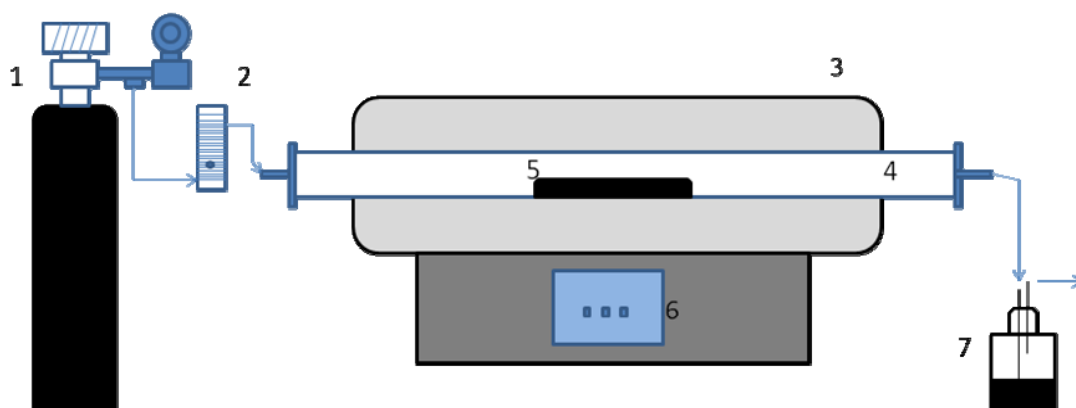


Figura 2.1. Esquema del sistema experimental utilizado en la activación física:

- 1) Nitrógeno/Aire/ CO_2 , sintéticos; 2) rotámetro; 3) horno; 4) reactor;
- 5) portamuestras; 6) programador de temperatura; 7) sistema de condensación de gases.

El flujo continuo de N_2 , CO_2 o aire era suministrado al sistema solo después de que se hubiera ajustado su caudal volumétrico mediante el rotámetro (2). El horno (3) es cilíndrico horizontal (CARBOLITE) de diámetro 60 mm y longitud total 65 cm. El reactor tubular (4), que es de alúmina, fue suministrado por la casa comercial SCERAM CERAMICS y posee una longitud de 80 cm y un diámetro compatible con el diámetro interior del horno. El mismo se encuentra abierto por sus dos extremos, lo que permite la entrada del gas (N_2 , aire o CO_2 , sintéticos) y la colocación y extracción de la muestra por uno de ellos y la salida de gases por el otro. El portamuestras (5) es también de alúmina y fue proporcionado por la misma casa comercial, siendo sus dimensiones 18 x 3 x 1,5 cm. Con ayuda de una varilla de hierro que dispone de un pequeño gancho en uno de sus extremos, siempre se sitúa la navicilla en la misma posición fija, justamente en el centro del horno, dentro de la zona algo mayor de calentamiento uniforme del mismo, para evitar así la existencia de gradientes de temperatura que influirían

sobre la homogeneidad del producto. La velocidad de calentamiento del horno, las temperaturas máximas de carbonización y activación, y el tiempo de residencia de la muestra en el horno a dichas temperaturas se fijan con el programador (6). Los gases de salida del horno, que se generan como consecuencia de los procesos de pirolisis y gasificación, al menos en parte licúan y quedan retenidos en la trampa fría (7), que se encuentra instalada a la salida del horno y comunica de forma directa con el exterior.

La activación física con vapor de agua se llevó a cabo en el sistema que muestra la Fig. 2.2. El mismo consta de dos hornos cilíndricos horizontales colocados en series (IBERLABO S.A). Uno de estos hornos es para la vaporización del agua y la generación por tanto de su vapor y el otro es propiamente el horno de activación. El dispositivo completo consta de las partes siguientes: (1,2) dispositivo para el suministro y control del flujo de N₂, (3) bomba peristáltica para el control del caudal de agua, (4) recipiente de agua destilada, (5) horno de vaporización del agua, (6) programador de temperatura del horno de vaporización, (7) horno de activación donde se sitúa el portamuestras (8) con el producto carbonizado, (9) programador de temperatura y (10) trampa fría para atrapar los gases de salida.

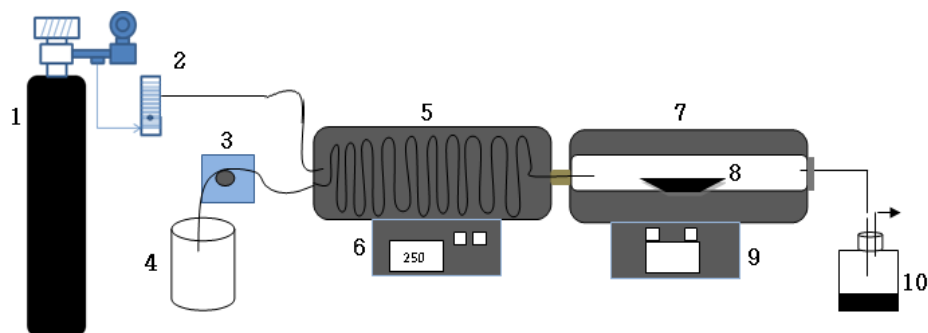
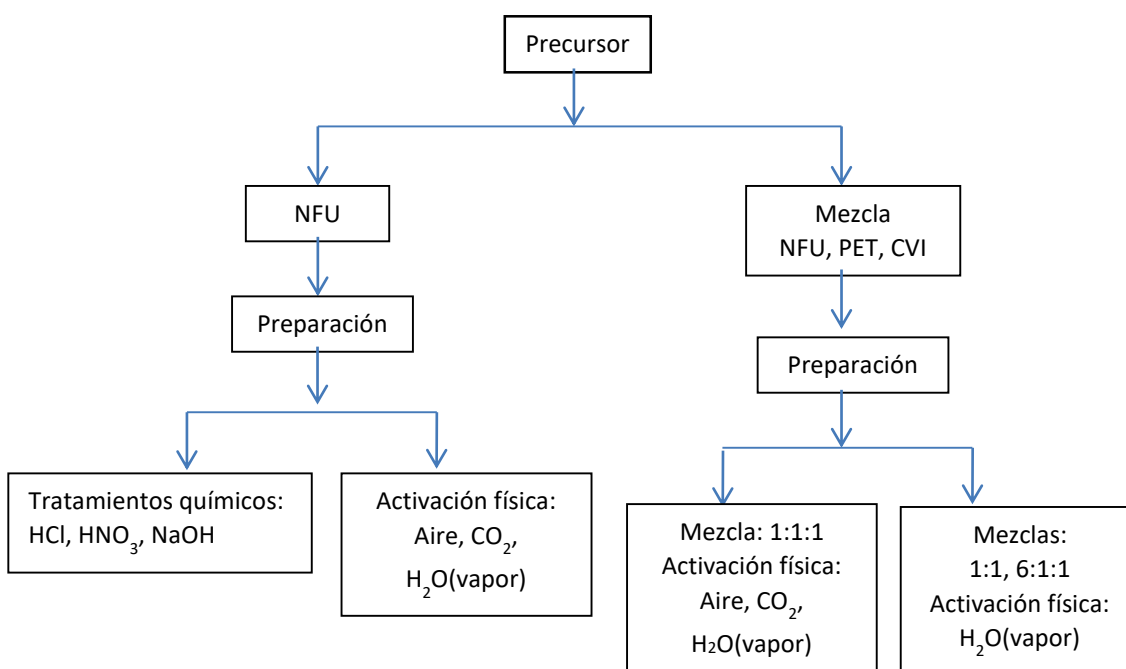


Figura 2.2. Esquema del sistema experimental utilizado en la activación física con vapor de agua.

Al comienzo de la experiencia, antes justamente de empezar a calentar, primero se pasa una corriente del gas inerte por los hornos durante unos 10 min para eliminar el aire de su interior y después se pone en funcionamiento el horno de activación. Con la suficiente antelación para que en este horno se alcance la temperatura máxima de tratamiento térmico, se activa la bomba peristáltica y el horno de vaporización. Dado que en este horno la temperatura es mucho más baja que en el horno de activación (250 °C y 750-900 °C, respectivamente), el tiempo requerido de calentamiento es mucho menor en el primer caso.

2.2.2. *Métodos de preparación de MCA*

La preparación de los MCA se llevó a cabo en varias etapas sucesivas en las que sobre todo se varió la composición del material de partida, que al principio fue GR y después se utilizaron mezclas de dos o tres componentes de los materiales de desecho. A partir de GR se prepararon muestras de MCA efectuando tratamientos químicos y tratamientos térmicos de desvolatilización así como por el método activación física. En este último caso el proceso se llevó a cabo de forma habitual en las dos consabidas etapas de calentamiento en N₂ y activación en aire, CO₂ o vapor de agua. Después, en etapas posteriores y con fines comparativos, se continuó la preparación de más muestras de MCA empleando mezclas de dos y tres componentes y realizando la activación por el método habitual de dos etapas y también de forma directa en las citadas atmósferas gasificantes. En el esquema de la Fig. 2.3 se resumen los métodos seguidos en la preparación de los MCA:



2.2.2.1. *A partir de GR*

Por métodos químicos

Los tratamientos químicos se llevaron a cabo empleando disoluciones HCl, HNO₃ o NaOH en la proporción 1:1 por el procedimiento seguido previamente por Manchón-Vizueté y col.²⁵⁸, el cual se resume a continuación:

A un matraz de 1 L de capacidad se añaden 25 g de GR, la cantidad correspondiente de agua y el volumen deseado de la disolución de ácido o base comercial. Dado que la reacción que

se produce al mezclar es bastante exotérmica y violenta, la adición del ácido o la base se realiza lentamente y con agitación continua del matraz.

Una vez que se ha enfriado un poco el matraz, se agita éste vigorosamente para conseguir una buena mezcla de las fases líquida y sólida, se tapa y se deja reaccionar durante 24 h. Transcurrido este tiempo, se filtra el residuo sólido utilizando una placa porosa junto con un kitasato conectado a una trompa de agua. Después se lava el producto sólido obtenido varias veces con agua destilada hasta que el líquido resultante era prácticamente transparente y su pH próximo al neutro. Posteriormente, se efectúa el secado de la muestra en estufa, primero a 60°C durante 12 h y después a 120°C durante 24 h. A continuación se enfría la muestra en un desecador y se pesa para estimar el rendimiento global del proceso. Las notaciones utilizadas para estas muestras son:

Tabla 2.2. Nomenclatura de los materiales preparados mediante tratamiento químico

| Ácido/Base | Notación |
|------------------|----------|
| HCl | Q-Cl |
| HNO ₃ | Q-N |
| NaOH | Q-Na |

Por métodos térmicos (devolatilización)

La GR fue tratada térmicamente en el horno Chesa, con el que se pueden alcanzar temperaturas de hasta 1000 °C, utilizando un reactor de acero inoxidable. En este reactor se coloca primero una muestra de aproximadamente 10 g de GR. Seguidamente se pasa una corriente de N₂ (flujo = 100mL/min) durante un tiempo aproximado de 15 min para arrastrar el aire que pudiera haber en el reactor. La velocidad de calentamiento del horno desde temperatura ambiente hasta la temperatura final de tratamiento fue de 10°C/min. El tiempo de tratamiento isotérmico a la máxima temperatura fue de 2h. Una vez transcurrido este tiempo, se dejó enfriar en el horno hasta temperatura ambiente. Para la preparación de los productos carbonizados se seleccionaron las temperaturas de 600 y 900°C. Los productos carbonizados resultantes se designan como T600 y T900, respectivamente.

Por el método de activación física

Dado que la reactividad del aire, el CO₂ y el vapor de agua depende de la temperatura, con un flujo del gas reactivo que fue también en este caso de 100 mL/min, los productos desvolatilizados fueron activados a 400°C en aire (T600) y a 900°C en CO₂ o a 850°C en vapor de agua (T900). El tiempo de activación fue 2 h con los tres agentes activantes. Una vez transcurrido este tiempo y con el horno ya a temperatura ambiente, se extrae el portamuestras del horno y se pesa el producto en una balanza tipo granatario (AcculabVicon, SartoriusGroup). Las notaciones utilizadas para estas muestras son:

Tabla 2.3. Nomenclatura para los materiales preparados mediante activación física

| Material de partida | Atmosfera | Notación |
|---------------------|------------------------|----------|
| T600 | Aire | A |
| T900 | CO ₂ | CD |
| T900 | Vapor H ₂ O | S |

Con el fin de comparar y valorar los resultados obtenidos con las muestras preparadas a partir de GR, y dado el elevado contenido de negro de carbón en GR, también se utilizaron tres materiales carbonosos: un negro de carbón (Vulcan 6), un carbón activado (Darco-20-40) y una fibra de carbono (A20), todos ellos productos comerciales.

2.2.2.2. A partir de mezclas de GR, PET y CV

En primer lugar, se prepararon MCA a partir de una mezcla de GR, PET y CV en la proporción 1:1:1 y carbonizando primero y activando después n los productos carbonizados obtenidos o la citada mezcla de los tres componentes la directamente en una atmósfera de aire, CO₂ o vapor de agua en la condiciones de calentamiento que se indican, junto con las notaciones asignadas a las muestras, en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Preparación de CA a partir de la proporción 1:1:1. Notaciones

| Material de partida | Atmósfera | T/°C | t/h | Notación |
|---------------------|-------------------|------|-----|----------|
| M | N ₂ | 600 | 2 | M600 |
| M | N ₂ | 900 | 2 | M900 |
| M | Aire | 400 | 2 | MA |
| M600 | Aire | 400 | 2 | M600A |
| M | CO ₂ | 850 | 2 | MCD |
| M900 | CO ₂ | 850 | 2 | M900CD |
| M | H ₂ Ov | 750 | 2 | MS750 |

| | | | | |
|------|-------------------|-----|-----|-----------|
| M | H ₂ Ov | 800 | 2 | MS800 |
| M | H ₂ Ov | 850 | 2 | MS850 |
| M | H ₂ Ov | 900 | 2 | MS900 |
| M | H ₂ Ov | 850 | 1 | MS850-1 |
| M | H ₂ Ov | 850 | 0.5 | MS850-1/2 |
| M900 | H ₂ Ov | 850 | 2 | M900S |

Abreviaturas: T, temperatura máxima de tratamiento; t, tiempo de tratamiento isotérmico a T.

Por último, también se prepararon MCA por el método de activación física con vapor de agua variando el número y la proporción de GR, PET y CV en la mezcla de partida y activando con vapor de agua exclusivamente. Como se ha indicado antes, los tratamientos de activación en dicha atmósfera tuvieron lugar utilizando el sistema de la Fig. 2.2. Una vez introducida la muestra en el horno ($\approx 4,5$ g) y después de dejar pasando una corriente N₂ durante un tiempo aproximado de unos 15-20 min, comienza el calentamiento del horno de activación desde temperatura ambiente hasta la temperatura máxima seleccionada (850°C) a una velocidad de 10°Cmin⁻¹. Una vez que se ha alcanzado esta temperatura, se pone en marcha la bomba peristáltica para empezar a pasar vapor de agua. Para el control del caudal de agua líquida (8 mL.min⁻¹) que entró generado es transportado por una corriente de N₂ (caudal = 100 ml min⁻¹) hasta el sistema de activación. El tiempo de tratamiento isotérmico a la temperatura de activación fue de 2h. Las notaciones empleadas para estas muestras se indican en la Tabla 2.5

Tabla 2.5. Preparación de MCA a partir de mezclas de GR, PET. Notaciones de las muestras.

| Material de partida | Proporción | Notación |
|---------------------|------------|----------|
| GR/PET | | M1 |
| GR/CV | 1:1 | M2 |
| PET/CV | | M3 |
| GR/PET/CV | | M7 |
| PET/GR/CV | 6:1:1 | M8 |
| CV/GR/PET | | M9 |

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES CARBONOSOS

En la presente memoria, como puede deducirse de lo que ha expuesto antes en la sección 2.2, ha sido muy elevado el número de muestras preparadas de MCA. En la etapa posterior del trabajo, continuando con su desarrollo, dichas muestras en su conjunto o en parte fueron caracterizadas desde el punto de vista físico-químico, obteniéndose una información muy valiosa

acerca de la composición, textura, naturaleza química de los grupos funcionales presentes en su superficie. El estudio de estas propiedades es esencial para poder explicar después el comportamiento mostrado por los adsorbentes carbonosos en procesos de adsorción. Con dichas miras se siguieron los métodos experimentales y se utilizaron las técnicas que se describen brevemente a continuación.

2.3.1. Análisis

Para una serie bastante amplia de MCA se realizaron los análisis elemental e inmediato. El análisis elemental se llevó a cabo en el Centro de apoyo a la investigación de la Universidad de Extremadura (SAIUEx). Se utilizó un microanalizador LECO CHNS-932. El análisis se efectúa por combustión a 1000 °C (C, H, N, y S), mientras que el contenido de oxígeno se calculó por diferencia. Los sistemas de detección empleados fueron el infrarrojo para C, H y S y conductividad térmica (TCD) para el N. En la Fig.2.3.se muestra una fotografía del citado equipo de análisis elemental LECO.



Figura.2.3. Equipo de análisis elemental LECO® CHNS-932

El análisis aproximado se ha efectuado siguiendo el método termogravimétrico propuesto previamente por Valenzuela y Bernalte²⁵⁹, que permite la determinación simultánea de los contenidos en humedad, materia volátil y carbono fijo en la misma muestra de carbón.

El análisis termogravimétrico de muestras se realizó asimismo en el SAIUEx en un sistema termogravimétrico SETARAM-Scientific&Industrial Equipment (SETSYS Evolution-16, acoplado un espectrómetro de masas, que permite el análisis simultáneo de los gases liberados durante el calentamiento de las muestras. El equipo consta de un horno de grafito, que permite calentar entre temperatura ambiente y 1600°C con rampas de calentamiento de hasta 99°C/min. La resolución de la balanza varía entre 0.4 µg y 0.04 µg para las masas de muestras ± 200 mg y ± 20 mg, respectivamente. La balanza y el procesador están conectados a un ordenador que dispone de un programa compatible en el que se recogen los datos de peso y temperatura.

La determinación del contenido en cenizas se efectuó en un horno tipo mufla convencional, utilizando una cantidad de muestra de ~ 1 g y calentando en aire a 650 °C durante

12 h; siendo estas una condiciones de calentamiento apropiadas para conseguir la incineración de la muestra con la consiguiente transformación por completo de materia inorgánica presente en la misma en cenizas. El análisis de cada muestra se realizó por triplicado, promediándose después los valores obtenidos en las distintas determinaciones.

2.3.2. Caracterización

2.3.2.1. Difracción de rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X se ha descrito previamente en el capítulo 1, apartado 1.2.5.2.1, de la presente memoria. Los difractogramas de las muestras analizadas fueron registrados en un difractómetro de polvo D8 Advance Bruker® del SAIUEx..



Figura. 2.4. Difractómetro de polvo D8 Advance Bruker®

2.3.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías SEM para una serie de muestras preparadas de MCA fueron obtenidas un microscopio electrónico de barrido, Quanta 3D FEG (Fig. 2.5).



Figura.2.5. Microscopio Quanta 3D FEG

2.3.2.3. Adsorción física de gases

Las experiencias de adsorción física de gases o, dicho de otra forma, la medida de las isothermas de adsorción, se han realizado utilizando como adsorbato N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

Las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ se han medido en un aparato semiautomático Autosorb-1 (Quantachrome), procediendo como se detalla a continuación. Primero se seca la muestra en estufa a $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h, se enfría en un desecador con $CaCl_2$ hasta temperatura ambiente, y pesa. Acto seguido, se introducen $\sim 0,15\text{ g}$ de carbón en el portamuestras de vidrio, el cual se coloca entonces en la estación de degasificación del aparato de adsorción. El degasificado se realiza siempre a $250\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h, a una presión inferior a 10^{-3} Torr. Por último, una vez que se ha enfriado la muestra, se traslada el portamuestras hasta la estación de adsorción, comenzando entonces propiamente la experiencia de adsorción.

El análisis de la adsorción de N_2 consiste en medir el volumen de gas adsorbido por la muestra en función de la presión relativa de equilibrio, p/p^0 . Para cada presión (p) aplicada, previamente programada, el equipo de forma automática introduce una dosis de gas adsorbato; si después del contacto de éste con el adsorbente desciende la presión en la célula de adsorción por debajo del valor programado, el equipo inyecta una nueva dosis, continuando así el proceso hasta que se alcanza el valor deseado de p/p^0 . El volumen adsorbido de gas se obtiene por diferencia entre el volumen total introducido en el sistema y el volumen que queda al final. Una vez que se ha definido un punto de la isoterma, sigue el mismo proceso para el resto de los puntos a presiones relativas paulatinamente más altas.

2.3.2.4. Porosimetría de mercurio

En las experiencias de intrusión de mercurio se ha empleado un porosímetro Autoscan-60 (Quantachrome). Con este porosímetro es posible estudiar diferentes intervalos de radio de

poro al disponer de varios rangos opcionales de presión. Aplicando presiones comprendidas entre 14,7 y $6 \cdot 10^4$ psi (0,10-414 Mpa), se analiza la macro y mesoporosidad del sólido en el intervalo de diámetros de poro comprendido entre $73 \cdot 10^4$ y 18 \AA .

En el penetrómetro, que es en realidad un portamuestras de vidrio con un bulbo abierto por ambos extremos (uno más ancho, que es por donde se adiciona la muestra, y otro mucho más estrecho, que es por donde se hace vacío), se introducen $\sim 0,5$ g de la muestra de carbón, que ha sido previamente secada en estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h. A continuación, se aplica cuidadosamente grasa en la parte esmerilada del penetrómetro, se acoplan las piezas necesarias para aislar el sistema y poder hacer vacío en el mismo, y se pesa. Entonces, se instala el portamuestras en el aparato de llenado del mercurio (Filling Apparatus, Quantachrome), se conecta la bomba de aceite y se hace vacío en el sistema hasta que la presión medida en el mismo es de $\sim 100 \text{ }\mu\text{m}$. En dicho momento, se procede al llenado del penetrómetro con mercurio al mismo tiempo que se restablece la presión atmosférica y al posterior enrase del nivel superior de mercurio. Seguidamente, se realiza una nueva pesada para poder estimar por diferencia la masa de mercurio y se lee la temperatura en un termómetro colocado en la zona de trabajo. Acto seguido, se pone la última pieza en el penetrómetro, el cual se introduce ya en la autoclave de porosímetro para -tras asegurarnos de que se ha eliminado por completo el aire del recinto interno- comenzar la aplicación presión, registrándose de forma automática el volumen de mercurio introducido en los poros en función de la presión aplicada.

2.3.2.5. Medida de densidades

En el presente estudio, se han medido las densidades por desplazamiento de mercurio y de helio.

Las medidas de la densidad de mercurio se efectuaron al mismo tiempo que se realizó la experiencia de porosimetría de mercurio. Para ello, de las muestras de carbón en la forma indicada antes, se efectúan varias pesadas al objeto de poder obtener primero la masa de la muestra y después, una vez que se ha llenado el penetrómetro de vidrio hasta la señal de enrase, la masa de mercurio. A partir de este último dato y conociendo el valor de la densidad de mercurio a la temperatura de trabajo, que se encuentra tabulado, es posible calcular el volumen ocupado por la muestra así como su densidad, simplemente como cociente entre la masa y el volumen.

Las medidas de la densidad de helio se realizaron en un picnómetro, Quantachrome, siguiendo el método experimental descrito previamente by Shields y col²⁶⁰. Sobre 3 g de muestra de carbón, tras su secado en estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h, se colocan en el portamuestras (a saber, un recipiente metálico cilíndrico), que se coloca en el estereopicnómetro. Seguidamente, se purga

el circuito dejando pasar una corriente de helio durante un tiempo aproximado de 1 h, al objeto de eliminar sustancias adsorbidas y de conseguir una buena penetración del helio en los poros del carbón. A continuación se cierra el circuito de entrada y salida del gas, se ajusta el cero del aparato y se abre otra vez la entrada del gas para presurizar el sistema hasta que se alcanza una presión aproximada de 18,5 psi (P_2). Después, se abre la llave que comunica con el volumen adicional del aparato (V_A) y se anota el nuevo dato de presión (P_3); entonces, con los valores así obtenidos de P_2 y P_3 , ya se puede conocer fácilmente el volumen de la muestra (V_m), aplicando la expresión (1):

$$V_m = V_C + \left(\frac{V_A}{1 - \frac{P_2}{P_3}} \right) \quad (1)$$

donde V_C y V_A son dos cantidades constantes, conocidas por calibrado previo del aparato ($V_C = 33,75$ y $V_A = 87,08$).

2.3.2.6. Espectroscopia infrarroja

Los espectros de absorción en la zona del infrarrojo fueron registrados en un espectrómetro Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, entre 400 y 4000 cm^{-1} . En primer lugar se seca una cierta cantidad de carbón en estufa a 120 °C durante 12 h. Después, para conseguir la homogeneización del carbón, utilizando un mortero pequeño de ágata se moltura hasta un tamaño de partícula muy pequeño, prácticamente de polvo. Seguidamente, se pesa la cantidad deseada de carbón la cual, en el mismo recipiente, se mezcla muy bien con la cantidad apropiada de KBr (para espectroscopia), que se ha secado también antes en estufa (de hecho, el KBr se mantiene secándose casi de forma permanente) y que actúa como agente aglomerante y dispersante. La proporción KBr/carbón utilizada en la preparación de las pastillas fue aproximadamente 1:900 mientras que la masa total de la partilla fue 200.5 mg. La mezcla así preparada se compacta en una prensa hidráulica manual Perkin-Elmer, aplicando una presión de 10 toneladas durante 3 min. Los espectros se registran efectuando en total 50 barridos (tiempo aproximado de cada registro 6,8 min) con una resolución de 2 cm^{-1} . Como fondo, se emplea el espectro registrado para una pastilla de la misma masa de KBr. El espectro obtenido para cada muestra de carbón es analizado empleando software MIDAC FTIR, CollectArithmetic C2.12, para MS-DOS windows de Galactic Industries Corp.

2.3.2.7. Medida del pH del punto de carga cero (pH_{pcc})

En la medida del pH_{pcc} se ha seguido el método propuesto previamente por G. Newcombe y col²⁶¹. En el mismo, ~ 0,10 g de carbón se ponen en contacto con 50 mL de una disolución 0,01 M de NaCl a un pH comprendido entre 3 y 11, el cual se varía añadiendo HCl o NaOH. Cuando han transcurrido 48 h, se mide de nuevo el pH, el cual se representa frente al pH inicial de la disolución. El valor del pH para el que la curva cruza la línea $pH(\text{final}) = pH(\text{inicial})$, se ha considerado que es el pH_{pcc} del sólido.

2.4. ADSORCIÓN EN DISOLUCIÓN

Como se ha comentado en los objetivos del presente trabajo, en la presente memoria se ha investigado no sólo la preparación de adsorbentes carbonosos a partir de GR, PET y CV, sino también el empleo de dichos adsorbentes en algunas de sus aplicaciones más importantes, como es en la adsorción de solutos en disolución. En los estudios realizados al efecto se han seguido los métodos experimentales y se han utilizado las técnicas que se detallan a continuación.

Las experiencias de adsorción de solutos en disolución acuosa se llevaron a cabo empleando sustancias de naturaleza inorgánica (metales pesados) y orgánica (compuestos fenólicos y un colorante) que tienen una gran importancia en la actualidad por su gran impacto medioambiental. El método experimental seguido fue el habitual, que a grandes rasgos consiste simplemente en mantener en contacto una determinada cantidad de carbón con un volumen fijo de disolución de adsorbato de concentración perfectamente conocida a una temperatura dada durante un cierto tiempo. Una vez transcurrido este tiempo, se separan las fases sólidas y líquidas por filtración y se procede al análisis del líquido residual. Para mantener el sistema en agitación, lo que favorece la cinética del proceso, y para el control de su temperatura durante el tiempo de contacto entre las fases sólida y líquida, se utilizó un baño termostático (Unitronic, Orbital C). Debido a la retención del soluto por el adsorbente, se suele producir (salvo que no haya adsorción) una variación en la concentración de la disolución, que permite cuantificar la cantidad adsorbida como la diferencia entre la concentración inicial y la concentración de equilibrio (ecuación 26, capítulo 1). En nuestro caso, con las muestras de adsorbentes carbonos seleccionadas en cada caso, se ha procedido estudiando primero la cinética del proceso y, una vez conocido el tiempo de equilibrio, midiendo después las isotermas de adsorción.

2.4.1. Estudio de la cinética

En una serie de tubos de ensayo de 30 mL de capacidad, provistos de tapón de rosca, primero se coloca una cantidad de adsorbente de ~ 0,1g y se añaden 25 mL de la disolución de adsorbato. Seguidamente, se ubican los tubos con el sistema de adsorción en el baño

termóstático, que se encuentra ya en agitación continua (50 oscilaciones min^{-1}) y con el agua a una temperatura prefijada (25 °C). Cada tubo se deja en el baño termostático un tiempo diferente en el intervalo 0 – 500 h. Al principio, la diferencia entre cada dos tiempos consecutivos es pequeña, aumentando la misma progresivamente en consonancia con la disminución que se produce en la extensión del proceso de adsorción. Al final, se suele observar que la concentración de la disolución permanece prácticamente constante, lo que indica que se ha alcanzado ya el equilibrio de adsorción/desorción. Después de cada tiempo, en varios pasos sucesivos se extrae el tubo del baño, se filtra su contenido empleando un filtro hecho de papel (Albet) y se toma una muestra del líquido residual para su posterior análisis.

2.4.2. Medida de la isoterma de adsorción

Las isotermas de adsorción fueron determinadas utilizando los mismo tubos de ensayo que en las experiencias realizadas previamente sobre la cinética, en los que se introduce una cantidad creciente (entre 0,01 y 0,3 g) de cada uno de los adsorbentes por separado y se añaden 25 mL de la disolución de adsorbato. Entonces se colocan los tubos en el baño termostático, que se encuentra funcionando en régimen estacionario de agitación y temperatura del baño de agua, y se mantienen en el mismo hasta que se alcanza el equilibrio de adsorción-desorción, el cual era diferente para cada sistema de adsorción. Después, se efectúa el filtrado y se procede al análisis del líquido residual.

2.4.3. Adsorción de metales pesados

En la Tabla 2.6. se indican los sistemas de adsorción utilizados en el estudio así como la C_0 , pH de la disolución inicial, λ y la técnica empleada para la determinación para el análisis de cada metal.

Tabla 2.6. Sistemas de adsorción estudiados

| Sistema de adsorción | | | | | |
|----------------------|------------------|--|-----|---------------------|---------------------|
| Adsorbente | Adsorbato | Concentración inicial $C_0/\text{mol L}^{-1}$ | pH | λ/nm | Técnica de análisis |
| T900 | Cr^{6+} | $4,23 \times 10^{-3}$ | 4,8 | 425,4 | Absorción atómica |
| T900 | Cd^{2+} | $4,64 \times 10^{-3}$ | 4,5 | 326,1 | Absorción atómica |
| T900 | Pb^{2+} | $4,00 \times 10^{-3}$ | 4,5 | 405,8 | Absorción atómica |
| T900 | Hg^{2+} | $4,00 \times 10^{-3}$ | 4,9 | 231 | Espectrofotómetro |

| | | UV-VIS | | | |
|---|--|--------------------|------|-------|-------------------|
| M600, M900,M600A, M900CD, M900S, MS850 | Ni ²⁺ | 10 ⁻³ | 5,55 | 341,5 | Absorción atómica |
| M600, M900,M600A, M900CD, M900S, MS850 | Mn ²⁺ | 10 ⁻³ | 5,51 | 403 | Absorción atómica |
| M600, M900,M600A, M900CD, M900S, MS850 | Fe ³⁺ | 10 ⁻³ | 2,52 | 372 | Absorción atómica |
| MS850 | Fe ³⁺ , Ni ²⁺ ,Mn ²⁺ | 3.10 ⁻³ | 2.64 | - | Absorción atómica |

2.4.3.1. Método analítico

2.4.3.1.1. Análisis de los iones Cr⁶⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺ y Fe³⁺

El análisis de los iones en disolución acuosa se ha efectuado por espectroscopia de absorción atómica. Esta técnica analítica se basa en la absorción de radiación generada en una lámpara, en la que un cátodo de forma cilíndrica contiene el propio metal a estudiar, cuando atraviesa una llama en la que se halla pulverizada la disolución problema. El espectrómetro empleado (Modelo Thermo Corporation) dispone de un nebulizador pre-quemador para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que genera una llama, que en este caso el tipo de llama adecuada es la oxidante. La temperatura de la llama es lo bastante baja para no excitar los átomos de la muestra de su estado fundamental. La excitación de los átomos del analito se produce por el uso de lámparas que brillan a través de la llama a diferentes longitudes de onda para cada tipo de analito. La cantidad de luz absorbida después de pasar a través de la llama determina la cantidad de analito en la muestra. La disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante (aire) mezclado con el gas combustible (acetileno) y se transforma en una llama donde se produce la atomización. Aplicando un potencial de varios cientos de voltios a los electrodos de la lámpara se produce una emisión catódica de radiación característica del material del cátodo. Este haz se hace pasar a través de la muestra vaporizada, interpuesta entre la fuente de radiación y la rendija de un monocromador dispuesto para seleccionar la línea espectral que interese. Así se podrá determinar la fracción de energía de dicha

línea absorbida por la muestra. La intensidad de la línea espectral se mide por un tubo fotomultiplicador y un amplificador (primero sin muestra y después con la muestra vaporizada interpuesta en el camino óptico). El descenso de intensidad observada es proporcional al número de átomos del metal que se encuentra en el camino del haz.

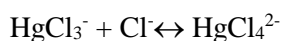
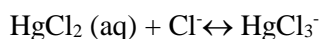
Para cuantificar la concentración de los iones en disolución es necesario realizar una calibración previa del equipo. Con estas miras, se preparan disoluciones patrones de diferentes concentraciones y se efectúan las medidas de absorbancia (A) a la longitud de onda (λ) correspondiente a cada metal (Tabla 2.6). En todos los casos se aprecia linealidad entre la señal analítica y concentración. En la Tabla 2.7 se recogen los parámetros estadísticos correspondientes a dichas rectas.

Tabla 2.7. Parámetros analíticos de interés

| Metal | Ecuación de la recta | Coefficiente de correlación |
|------------------|----------------------|-----------------------------|
| Cr ⁶⁺ | Y= 0.132X - 5E-02 | 0.999 |
| Cd ²⁺ | Y= 0.245X -4E-02 | 0.999 |
| Pb ²⁺ | Y= 0.032X - 2E-02 | 0.999 |
| Ni ²⁺ | Y= 0.475X + 6E-01 | 0.996 |
| Mn ²⁺ | Y= 0.101X + 2E-03 | 0.999 |
| Fe ³⁺ | Y= 0.038X + 5E-06 | 0.997 |

2.4.3.1.2. Determinación de la concentración de ion Hg²⁺

El mercurio en disolución acuosa fue analizado por un método analítico espectrofotométrico, utilizando un equipo UV -1800 (Simadzu) y cubetas de vidrio estándar de 1 cm de camino óptico. Este método se basa en efectuar medidas de absorbancia a $\lambda=231$ nm, que es la longitud de onda a la que absorbe radiación el anión complejo HgCl₄²⁻ que se forma cuando se añade HCl a una disolución acuosa de HgCl₂:



A la hora de establecer el método analítico, primero se registran los espectros de absorción en la región espectral comprendida entre 200 nm y 300 nm utilizando 25 mL de una disolución de mercurio de concentración $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹ a la que se adicionan cantidades crecientes de HCl 12 N con objeto de determinar la influencia de la concentración de HCl en la formación del ion HgCl₄²⁻. En la Tabla 2.8 se han recopilado los datos de longitud de onda (λ_{max} , nm) y absorbancia (A_{max}) correspondientes al máximo absorción que se registra en el espectro.

Tabla 2.8 Análisis de mercurio en disolución acuosa. Establecimiento del método analítico espectrofotométrico

| Volumen de disolución de mercurio de concentración $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (mL) | Volumen de agua destilada (mL) | Volumen de HCl 12 N (mL) | Concentración de HCl (N) | λ_{max} (nm) | A_{max} |
|--|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------------------|------------------|
| 12,5 | 9,4 | 3,1 | 1,5 | 230,8 | 2,029 |
| 12,5 | 8,3 | 4,2 | 2,0 | 230,6 | 2,108 |
| 12,5 | 7,3 | 5,2 | 2,4 | 230,8 | 2,117 |
| 12,5 | 6,2 | 6,2 | 3,0 | 230,5 | 2,066 |
| 12,5 | 5,2 | 7,3 | 3,5 | 230,7 | 2,074 |
| 12,5 | 4,2 | 8,3 | 4,0 | 230,5 | 2,050 |
| 12,5 | 3,1 | 9,4 | 4,5 | 230,5 | 2,073 |

Después, a la vista de los resultados obtenidos, se seleccionan $\lambda_{\text{max}} = 230,8 \text{ nm}$ y la concentración 2,4 N para la disolución de HCl. Para esta concentración de HCl, la absorbancia es máxima (A_{max}), lo que indican que todo el HgCl_2 presente en la disolución acuosa se encuentra en estado complejado, como HgCl_4^{2-} .

Por último, para verificar el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer, a partir de una disolución acuosa de mercurio $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ se prepara una serie de disoluciones de concentración comprendida entre 0 y $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ y se añade HCl hasta conseguir que su concentración sea 2,4 N. Seguidamente se mide la absorbancia de estas nuevas disoluciones a 230,8 nm, se registran los espectros de dichas disoluciones entre 210 y 280 nm y se representa gráficamente A frente C (Fig.2.6).

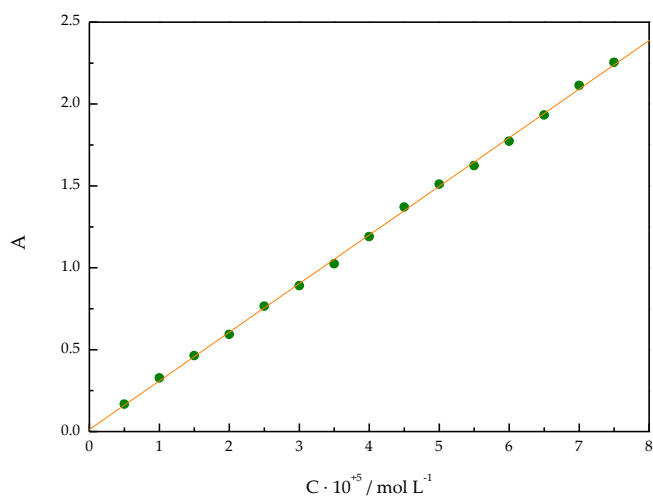


Figura 2.6 Análisis de mercurio en disolución acuosa.

Ley de Lambert-Beer: $\epsilon = 29.683 \text{ (L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$, $r^2 = 0.999$.

2.4.4. Adsorción de compuestos fenólicos

2.4.4.1. Estabilidad en disolución acuosa

Antes de proceder al establecimiento de los métodos analíticos y de realizar los experimentos de adsorción en disolución, se llevó a cabo un estudio sobre la estabilidad de los compuestos fenólicos en disolución acuosa. En el mismo, para cada uno de estos compuestos por separado, se registraron los espectros UV-Vis de disoluciones de concentración (C) 10^{-3} , 10^{-4} o $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a pH 4. 6 o 10 en función del tiempo (t). Los valores obtenidos de A para la longitud de onda (λ) correspondiente en cada caso al máximo de absorbancia se han recopilado en las tablas 2.9- 11 para el fenol, p-clorofenol y p-nitrofenol.

Tabla 2.9. Estabilidad del fenol, p-clorofenol y p-nitrofenol en disolución acuosa a pH 4.

| Compuesto | C/mol L ⁻¹ | 10 ⁻³ | | 10 ⁻⁴ | | 10 ⁻⁵ | |
|--------------|-----------------------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| | t/h | λ/nm | A | λ/nm | A | λ/nm | A |
| Fenol | 0 | 270.0 | 1.538 | 269.5 | 0.207 | 269.5 | 0.021 |
| | 240 | 269.8 | 1.548 | 269.6 | 0.218 | 269.6 | 0.026 |
| p-Clorofenol | 0 | 280.0 | 1.394 | 280.0 | 0.174 | 279.5 | 0.021 |
| | 240 | 280.0 | 1.394 | 280.0 | 0.173 | 280.5 | 0.015 |

| | | | | | | | |
|--------------|-----|-------|---|-------|-------|-------|-------|
| p-Nitrofenol | 0 | 317.0 | 5 | 317.0 | 0.956 | 317.0 | 0.100 |
| | 240 | 317.0 | 5 | 317.2 | 0.970 | 318.0 | 0.106 |

Tabla 2.10. Estabilidad del fenol, p-clorofenol y p-nitrofenol en disolución acuosa a pH 6.

| Compuesto | C/mol L ⁻¹ | 10 ⁻³ | | 10 ⁻⁴ | | 10 ⁻⁵ | |
|--------------|-----------------------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|
| | t/h | λ/nm | A | λ/nm | A | λ/nm | A |
| Fenol | 0 | 270.0 | 1.545 | 269.5 | 0.162 | 269.0 | 0.018 |
| | 240 | 269.8 | 1.567 | 269.6 | 0.169 | 269.8 | 0.019 |
| p-Clorofenol | 0 | 280.0 | 1.410 | 280.0 | 0.136 | 280.5 | 0.016 |
| | 240 | 280.0 | 1.388 | 280.2 | 0.129 | 280.0 | 0.009 |
| p-Nitrofenol | 0 | 317.0 | 5 | 317.0 | 0.940 | 317.5 | 0.099 |
| | 240 | 317.0 | 5 | 317.4 | 0.944 | 318.0 | 0.099 |

Tabla 2.11. Estabilidad del fenol, p-clorofenol y p-nitrofenol en disolución acuosa a pH 10

| Compuesto | C/mol L ⁻¹ | 10 ⁻³ | | 10 ⁻⁴ | | 10 ⁻⁵ | |
|--------------|-----------------------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|
| | t/h | λ/nm | A | λ/nm | A | λ/nm | A |
| Fenol | 0 | 270.0 | 1.538 | 270.0 | 0.195 | 270.5 | 0.021 |
| | 240 | 270.0 | 1.519 | 269.6 | 0.197 | 269.6 | 0.023 |
| p-Clorofenol | 0 | 280.0 | 1.392 | 280.5 | 0.142 | 280.5 | 0.016 |
| | 240 | 280.0 | 1.386 | 280.2 | 0.138 | 280.0 | 0.013 |
| p-Nitrofenol | 0 | 317.0 | 5 | 317.0 | 0.961 | 317.5 | 0.095 |
| | 240 | 317.0 | 5 | 317.4 | 0.972 | 317.5 | 0.096 |

Los datos de estas tablas 2.9 -11 muestran que A sólo depende notablemente de la concentración de la disolución, como era de esperar; permaneciendo de forma general casi constante con tiempo de medida a los distintos valores del pH. Por tanto, es evidente que estos tres compuestos fenólicos son perfectamente estables en disolución acuosa.

En el caso del p-aminofenol el comportamiento observado fue muy diferente. Así, los datos de la tabla 2.12 indican una menor estabilidad del compuesto conforme aumenta el pH de la disolución entre 4 y 10.

Tabla 2.12. Estabilidad del p-aminofenol en disolución acuosa de concentración 5·10⁻⁴ mol L⁻¹ a pH 4, 6 o 10.

| t/h | pH 4 | pH 6 | pH 10 |
|-----|------|------|-------|
|-----|------|------|-------|

CAPÍTULO 2 – MATERIALES Y MÉTODOS

| | λ/nm | A | λ/nm | A | λ/nm | A |
|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| 0 | 272.0 | 0.702 | 298.0 | 0.991 | 237.5 | 4.039 |
| 0.75 | 272.0 | 0.711 | 293.5 | 0.987 | 250.0 | 5.000 |
| 2.83 | 272.0 | 0.710 | 290.0 | 0.982 | 251.5 | 2.145 |
| 6.33 | 272.5 | 0.712 | 288.0 | 0.970 | 254.0 | 2.053 |
| 7.92 | 272.5 | 0.713 | 287.5 | 0.959 | 258.5 | 1.956 |
| 25.33 | 272.0 | 0.709 | 283.5 | 0.889 | 262.5 | 1.610 |
| 29.33 | 272.5 | 0.713 | 283.0 | 0.871 | 263.0 | 1.586 |
| 32 | 272.5 | 0.710 | 282.0 | 0.856 | 261.5 | 1.552 |
| 98 | 272.5 | 0.702 | 280.5 | 0.823 | 263.0 | 1.445 |
| 198 | 272.5 | 0.707 | 278.0 | 0.805 | 261.5 | 1.504 |

2.4.4.2. Métodos analíticos

El análisis de las disoluciones acuosas de los compuestos fenólicos, antes y después de la adsorción, se ha llevado a cabo por espectrofotometría UV-Vis en un equipo UV-1800, Shimadzu. Para ello, sin embargo, antes se tuvo que poner a punto el citado método de análisis, comprobándose si se cumplía o no la ley de Lambert-Beer. Con estas miras, tal como se ha comentado antes, en primer lugar se procedió al registro del espectro de cada uno de los compuestos fenólicos en disolución acuosa, de concentración de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, para $\lambda = 200\text{-}400 \text{ nm}$ para seleccionar el valor de λ correspondiente a la máxima A (datos en la tabla 2.12). Después, a dicho valor de λ , se midió la A de una serie de disoluciones de $C = 10^{-5}\text{-}10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ²⁵⁸. Las medidas de absorbancia se volvieron a hacer empleado una serie disoluciones de concentración $0\text{-}10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a tres valores diferentes del pH: 4, 6 y 10. Los valores obtenidos de $A=f(C)$ pueden observarse en las tablas 2.13-16. Y su representación gráfica ha dado lugar a las Figs. 2.7-10.

Tabla 2.12. Análisis de las disoluciones de los compuestos fenólicos.

Posición espectral del máximo de absorbancia.

| Compuesto | λ/nm |
|--------------|---------------------|
| fenol | 269.5 |
| p-aminofenol | 272.0 |
| p-clorofenol | 279.5 |
| p-nitrofenol | 317.0 |

Tabla 2.13. Datos de absorbancia-concentración a diferentes pHs.

Fenol.

| $C/\text{mol L}^{-1} \cdot 10^{-5}$ | pH 4 | pH 6 | pH 10 |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|
| 1 | 0.021 | 0.018 | 0.024 |
| 10 | 0.207 | 0.162 | 0.295 |
| 50 | 0.785 | 0.791 | 0.998 |
| 100 | 1.564 | 1.572 | 1.838 |

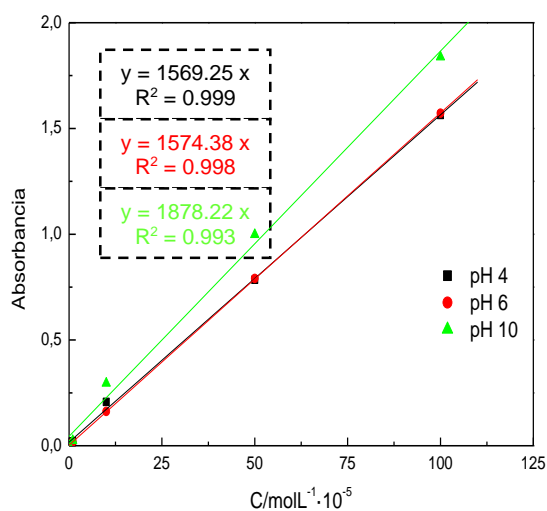


Figura 2.7 Representación gráfica de A frente a C. Fenol

Tabla 2.14. Datos de absorbancia-concentración a diferentes pHs.

p-Aminofenol.

| $C/\text{mol L}^{-1} \cdot 10^{-5}$ | pH 4 | pH 6 | pH 10 |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|
| 1 | 0.021 | 0.018 | 0.024 |
| 10 | 0.207 | 0.162 | 0.295 |
| 50 | 0.685 | 0.701 | 0.894 |
| 100 | 1.363 | 1.386 | 1.718 |

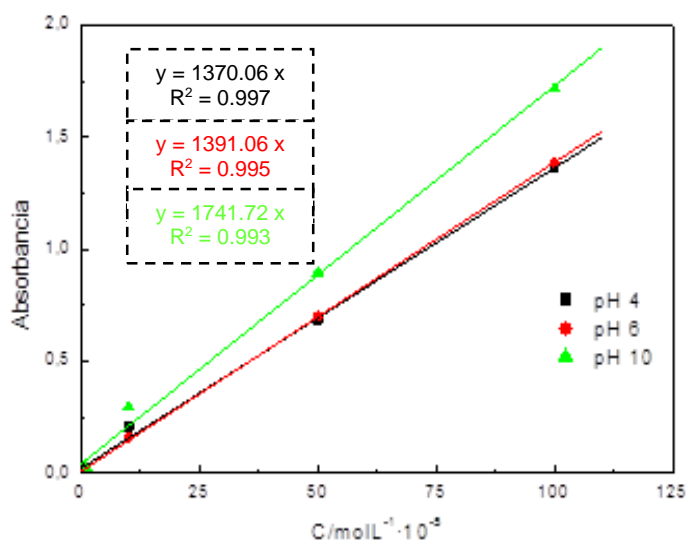


Figura 2.8. Representación gráfica de A frente a C. p-Aminofenol

Tabla 2.9. Datos de absorbancia-concentración a diferentes pHs.

p-Nitrofenol

| C/mol L ⁻¹ | pH 4 | pH 6 | pH 10 |
|-----------------------|-------|-------|-------|
| 1 | 0.101 | 0.099 | 0.184 |
| 10 | 0.964 | 0.981 | 1.771 |
| 30 | 2.894 | 2.942 | 3.798 |
| 50 | 4.823 | 4.920 | 5.000 |

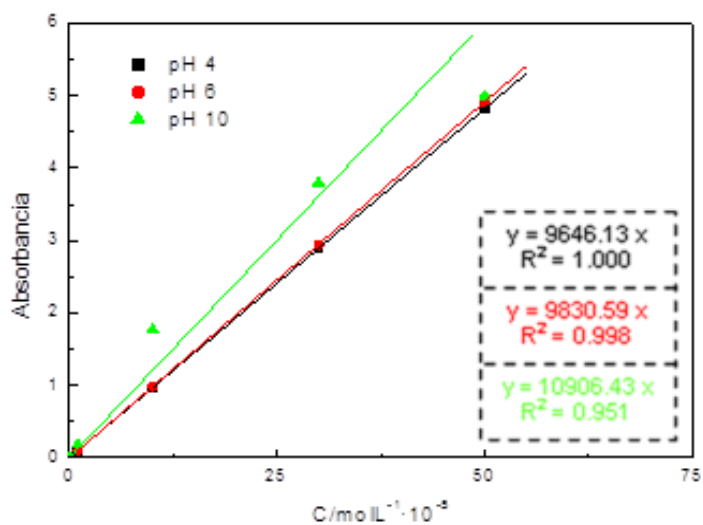


Figura 2.9. Representación gráfica de A frente a C. p-Nitrofenol

Tabla 2.16. Datos de absorbancia-concentración a diferentes pHs.
p-Clorofenol

| $C/mol L^{-1} \cdot 10^{-5}$ | pH 4 | pH 6 | pH 10 |
|------------------------------|-------|-------|-------|
| 1 | 0.021 | 0.016 | 0.018 |
| 10 | 0.174 | 0.136 | 0.216 |
| 50 | 0.621 | 0.642 | 0.803 |
| 100 | 1.237 | 1.272 | 1.887 |

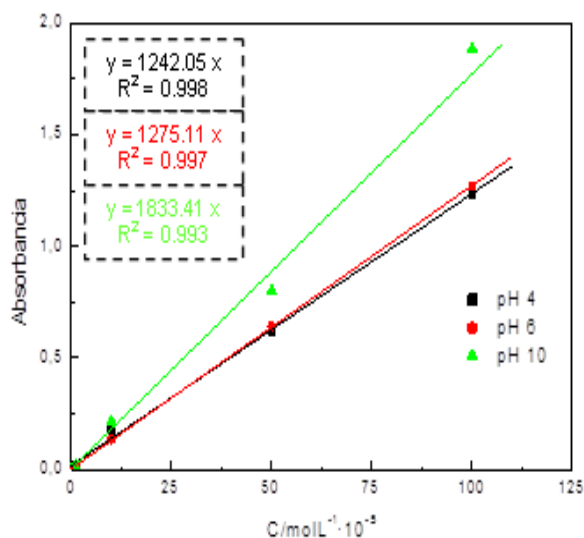


Figura 2.10. Representación gráfica de A frente a C. p-Clorofenol.

A la vista de las Figs. 2.7-10 se deduce que, con independencia del soluto y el pH de la disolución, en todos los casos sin excepción se define una línea recta cuyo coeficiente de correlación lineal es en general muy próximo (en algún caso incluso igual) a la unidad ($R^2 > 0.99$); cumpliéndose por tanto muy bien la ley de Lambert-Beer en todo el intervalo de concentraciones estudiado.

2.4.4.3. Experiencias de adsorción

El método experimental seguido en la adsorción de compuestos fenólicos en disolución acuosa fue el mismo que en el caso de la adsorción de solutos inorgánicos. Para cada sistema de adsorción, también se procedió estudiando primero la cinética del proceso y midiendo después las correspondientes isothermas de adsorción. En la Tabla 2.17 se indican los sistemas de adsorción utilizados en el estudio con los compuestos fenólicos así como la C_0 , pH de la disolución inicial y λ para la determinación para el análisis de cada uno.

Tabla 2.17. Sistemas de adsorción estudiados

| Sistema de adsorción | | Concentración | | |
|----------------------|--------------|---|-------|---------------------|
| Adsorbente | Adsorbato | inicial adsorbato $C_0/\text{mol L}^{-1}$ | de pH | λ/nm |
| | Fenol | 10^{-3} | 5.5 | 269,5 |
| GR,T900, | p-aminofenol | 10^{-3} | 5.5 | 272 |
| Q-Cl, Q-N, | p-nitrofenol | 10^{-3} | 5.5 | 313 |
| Q-Na | p-clorofenol | 10^{-3} | 5.5 | 379,5 |

2.4.5. Adsorción de azul de metileno

2.4.5.1. Estabilidad en disolución acuosa

Antes de proceder al establecimiento del método analítico y de realizar los experimentos de adsorción en disolución, se llevó a cabo un estudio sobre la estabilidad del azul de metileno en disolución acuosa a diferentes pH (ácido, básico y pH de la disolución madre) y para una concentración de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, comprobando que no existía variación ni en su máximo de longitud de onda (se mantenía constante en $\lambda_{\text{max}} = 664\text{nm}$), ni en su concentración. Tampoco se observaban cambios de color (azul intenso) ni formación de precipitados a lo largo de 10 días.

Para la comprobación del máximo de longitud de onda se utilizó el equipo de espectrofotometría UV-Visible (espectrofotómetro UV-1800, Shimadzu).

2.4.5.2. Método analítico

El análisis de azul de metileno en disolución acuosa se efectuó por un método analítico espectrofotométrico que consiste en realizar medidas de absorbancia a la longitud de onda del máximo de absorción de radiación que se registra en la región visible del espectro. El espectro fue obtenido en un espectrofotómetro UV-1800 (Shimadzu), empleando cubetas estándar de cuarzo con un camino óptico de 1 cm.

Su registro tuvo lugar entre 400 y 800 nm, presentando un máximo de absorción a $\lambda_{\text{max}} = 664$. Posteriormente, a este valor de λ se comprueba el cumplimiento de la ley de Lambert-

Beer. Para ello se prepararon varias disoluciones de colorante de concentración perfectamente conocida entre 5×10^{-5} y 1×10^{-6} molL⁻¹, midiéndose la absorbancia de estas disoluciones a λ_{\max} .

Tabla 2.18. Determinación espectrofotométrica de azul de metileno ($\lambda_{\max} = 664\text{nm}$).

| C x 10 ⁶ (molL ⁻¹) | A |
|---|------|
| 50 | 2.7 |
| 40 | 2.2 |
| 30 | 1.7 |
| 20 | 1.2 |
| 10 | 0.65 |
| 8 | 0.54 |
| 6 | 0.34 |
| 4 | 0.27 |
| 2 | 0.13 |
| 1 | 0.01 |
| 0 | 0 |

La representación gráfica de absorbancia frente a la concentración permite obtener la correspondiente recta de calibrado (Fig. 2.11).

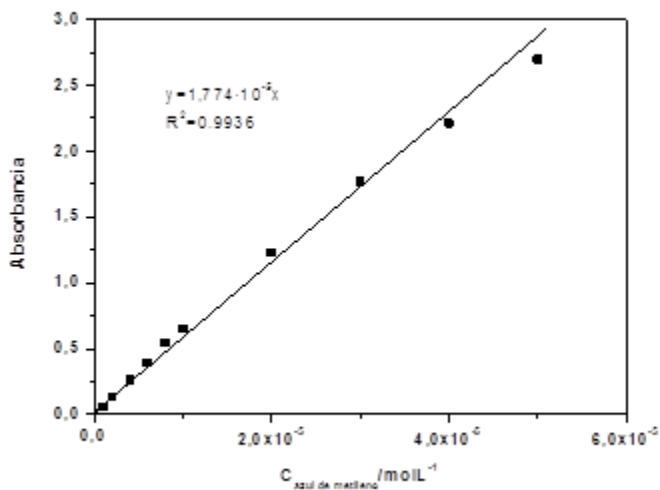


Figura 2.11. Representación de absorbancia frente C. Azul de metileno.

2.4.5.3. Experiencias de adsorción

La adsorción de azul de metileno en disolución acuosa se estudió también desde el punto de vista de la cinética y del equilibrio. El método seguido en la realización de las experiencias de adsorción se ha descrito antes en este capítulo, apartado 2.4.). Las muestras de MCA utilizadas en dichas experiencias fueron G900, P900, C900, GVA, PVA, CVA, W1, W2, W3, W7, W8 y W9.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo de la memoria se ha estructurado en base a una serie de artículos científicos que han sido ya publicados o que se encuentran en vía de su publicación o en la última fase de la redacción, en los que recogen una gran parte de los resultados obtenidos en el desarrollo del trabajo. Como se ha comentado, la investigación realizada ha tratado sobre la preparación de MCA a partir de tres materiales de partida (GR, PET y CV) y sobre la caracterización físico-química de los productos obtenidos así como sobre su utilización de estos productos como adsorbentes en la retención de solutos de naturaleza orgánica e inorgánica en disolución acuosa. Los resultados obtenidos, bien experimentales o calculados, se exponen y discuten de forma cronológica a continuación. En total se han estudiado por separado los cuatro sistemas múltiple de adsorción adsorbente/adsorbato siguientes.

- Sistemas formados por los adsorbentes preparados a partir de GR efectuando un tratamiento térmico de desvolatilización y por tratamientos químicos (GR1) /compuestos fenólicos (fenol, p-aminofenol, p-nitrofenol, p-clorofenol (CF)-iones metálicos ($\text{Hg}^{2+}/\text{HgCl}_2$, Pb^{2+} , Cr^{6+} y Cd^{2+}) (IM).
- Sistemas formados por los adsorbentes preparados a partir de GR efectuando tratamientos térmicos de desvolatilización y por el método de activación física en las atmósferas de aire, CO_2 y vapor de agua y además tres materiales carbonosos comerciales (una fibra de carbono, un negro de carbón y un carbón activado) (GR2-MCC)/p-clorofenol (p-CF).
- Sistemas formados por los adsorbentes preparados a partir de una mezcla de GR-PET-CV en la proporción 1:1:1 efectuando tratamientos térmicos de desvolatilización y por el método de activación física (GPC1) /iones metálicos (Ni^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{3+}) (IM).
- Sistemas formados por los adsorbentes preparados mediante tratamiento térmico de desvolatilización de GR, PET y CV y activación física de estos tres materiales de partida por separado y de mezclas de dos y tres componentes en las proporciones 1:1 y 6:1:1 en vapor agua (GPV2)/azul de metileno (AM).

En el estudio de los distintos sistemas, que se hace a continuación, se tratan por separado los resultados obtenidos en la preparación y la caracterización de los adsorbentes y en la adsorción de los distintos solutos en disolución acuosa. Antes, no obstante, para facilitar la comparación, se exponen los resultados de los análisis químicos y la superficie así como térmico de los tres materiales de partida.

3.1. ANÁLISIS DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

3.1.1. *Análisis elemental. Contenido de cenizas*

En principio, para que un material sea susceptible de ser utilizado como precursor de MCA se requiere que posea un elevado contenido de carbono y bajos contenidos de azufre y materia inorgánica (cenizas). Un contenido alto de carbono podría permitir, caso de que ello fuera necesario, gasificar en parte átomos de carbono para crear porosidad y la fijación de oxígeno formando parte de grupos funcionales superficiales. Por el contrario, el azufre puede tener efectos no deseados para el medio ambiente debido a su liberación cuando se calienta a altas temperaturas en la preparación de los MCA. La presencia de materia inorgánica en el material de partida, siempre que permanezca en los productos finales puede influir sobre el comportamiento de los MCA en procesos tales como adsorción, catálisis, etc.

Los datos presentes en la tabla 2.1 del capítulo 2 ponen de manifiesto la existencia de diferencias significativas en la composición elemental y aproximada (contenido de cenizas) determinada para GR, PET y CV. Así, los contenidos de carbono e hidrógeno son más elevados de según el orden $VR > TR > PET$. También es más elevado el contenido de azufre para TR, el contenido de oxígeno para PET y el contenido de cenizas para GR. Por el contrario, es digno de mención que los contenidos de azufre y cenizas sean cero en el caso del PET. El contenido de azufre del 1.81 % obtenido para GR es intermedio entre 1.1-1.26% encontrados en la bibliografía [46,67]. Como puede observarse en la citada tabla, el contenido de oxígeno es mucho más elevado para PET que para GR y CV, lo cual se relaciona con la presencia de grupos tipo éster estructurales en PET. En el caso de GR, el contenido de cenizas del 7.1 % queda dentro del amplio intervalo de contenidos de cenizas comprendido entre el 2.5 y el 25.2 % determinados previamente para distintos tipos de neumáticos [68]. Dicho contenido es tan solo un poco más elevado que el contenido de cenizas del 5.0% obtenido para goma de neumáticos de camiones [69]. En resumen, en vista de la composición elemental y de los valores del contenido de cenizas, se puede aseverar que los materiales utilizados en el presente estudio, en particular GR y CV, son apropiados para su empleo como precursores de MCA.

En relación con las posibles aplicaciones de los MCA se ha de tener presente que el contenido de cenizas debe ser bajo (el límite está en los carbones con usos en medicina o farmacia, que poseen un contenido muy bajo de materia inorgánica) y además que dicho contenido no solo depende de material de partida, sino puede ser incluso mayor tras la preparación del producto. Ello sugiere que en el caso de los GR tal vez sería interesante la desmineralización del material de partida o bien de alguno de los productos que resultan después de cada una de las etapas de que consta el proceso global de preparación de los adsorbentes carbonosos, al objeto de disminuir de forma ostensible el contenido de materia inorgánica en el

producto final. De hecho, en el presente estudio se efectúan tratamientos con dos ácidos minerales y con una base que afectan seguramente a la fracción inorgánica del material.

3.1.2. Espectros FT-IR

Los espectros FT-IR que se han registrado para GR, PET y CV se encuentran representados en la Fig. 3.33. El espectro de GR muestra una serie de bandas, fácilmente visibles, a 3440, 2922, 2854, 1632, 1426, 1086, 788 y 446 cm^{-1} que son atribuibles respectivamente a las vibraciones $\nu(\text{OH})$ en los grupos OH unidos por enlace de hidrógeno, vibraciones $\nu(\text{CH})_{\text{as}}$ de grupos $-\text{CH}_3$ y/o $-\text{CH}_2-$, vibraciones $\nu(\text{CH})_{\text{s}}$ de grupos $-\text{CH}_3$ y/o $-\text{CH}_2-$, vibraciones $\nu(\text{C}=\text{C})$ de grupos alqueno y presumiblemente grupos $\text{C}=\text{C}$ conjugados, vibraciones $\delta(\text{C-H})$ de grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$, vibraciones $\nu(\text{C-O})$ de aditivos de GR, vibraciones $\nu(\text{C-S})$ y vibraciones $\nu(\text{S-S})$ de estructuras tipo polisulfuro [70-72] (abreviaturas: ν , tensión; δ , deformación (en plano); s, simétrica, as, asimétrica). Además de las bandas de absorción originadas debido a las vibraciones $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C-H})$ y $\delta(\text{C-H})$, el espectro de PET también muestra una banda de absorción fuerte a 1718 cm^{-1} , que es atribuible a vibraciones $\nu(\text{C}=\text{O})$ en grupos de éster aromático. Las bandas asociadas a vibraciones $\delta(\text{C-O})$ deberían aparecer a frecuencias más bajas entre 1350 y 1050 cm^{-1} [72]. Además, la banda a 1018 cm^{-1} es probablemente debida a la vibración $\nu(\text{C-O})$ de los grupos $-\text{OH}$ primarios y la banda a 727 cm^{-1} a anillos aromáticos p-di-sustituidos, que absorben entre 860 y 780 cm^{-1} [72]. De acuerdo con la composición química de PPMEPD, el espectro de CV tan solo exhibe la presencia cuatro picos más fuertes a frecuencias próximas a bandas registradas en el espectro de GR y que se pueden asignar por lo tanto a las mismas vibraciones de enlace de agrupaciones atómicas orgánicas que para GR.

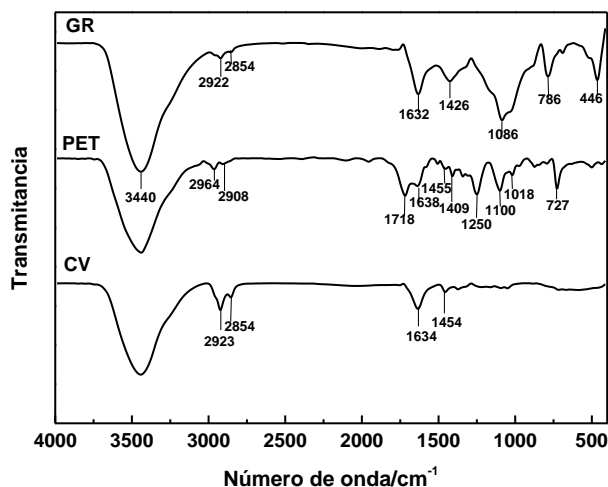


Figura 3.33. FT-IR de GR, PET y CV

3.1.3. Análisis termogravimétrico

La Fig. 3.34 muestra que cuando GR, PET y CV son tratados térmicamente desde temperatura ambiente hasta 900 °C en atmósfera de helio, la disminución que se produce en la masa de la muestra tiene lugar principalmente por debajo de ≈ 450 °C. En peso, dicha masa es $\approx 64\%$ para GR, 81% para PET y $82,5\%$ para CV, y por lo tanto notablemente menor para GR que para PET y CV, lo cual es consistente con la gran presencia de negro de carbón, que es térmicamente estable, en GR; de hecho, GR se compone principalmente de goma de estireno-butadieno y de negro de carbón [73]. Por otra parte, el tramo de gran pendiente presente en las curvas TG indica que por debajo de 450 °C la pérdida de masa tiene lugar de forma más lenta según $GR < CV < PET$. Para GR, en la curva DTG (ver Fig. 3.35) con total claridad dos máximos superpuestos a 373 y 433 °C, siendo este último el más fuerte de los dos, lo cual se ha observado también para elastómeros en estado puros de caucho natural, caucho de estireno-butadieno y caucho de butilo, utilizado en goma de neumáticos. Por encima de 450 °C (véase también la Fig. 3.34) los tres materiales se comportan de manera muy similar, siendo el cambio de masa tan solo ligero hasta 900 °C. Los resultados obtenidos en este estudio sobre el comportamiento térmico de GR, PET y CV, por regla general, están en línea con los publicados previamente en la literatura [74-77]. La pérdida de masa originada por debajo de 550 °C, que tiene lugar en intervalos de temperatura que dependen del material de desecho, se ha asociado con anterioridad con la evaporación o descomposición del aceite diluyente y de otros aditivos no poliméricos orgánicos para GR[75]. En el caso de CV, la pérdida de masa se ha relacionado con escisión

térmica preferiblemente de enlaces C-O, situados en la posición adyacente de los enlaces C=O, los cuales continúa degradándose dando los ácidos tereftálico y benzoico y posiblemente benceno con liberación de CO₂ junto con la producción de gas (<C₄) y un residuo carbonoso sólido [76]. En cuanto a CV, la pérdida de masa se ha atribuido a la descomposición térmica del aceite y el material polimérico [77]. Además, se ha observado que el residuo no descompone cuando se calienta entre 50 y 500 °C en atmósfera inerte, mientras que en atmósfera oxidante es térmicamente inestable y descompone parcialmente por encima de 600 °C. El residuo (es decir, ≈ 10% en peso) se asigna a cargas no poliméricas poliméricos de cara y se considera como "material de carga".

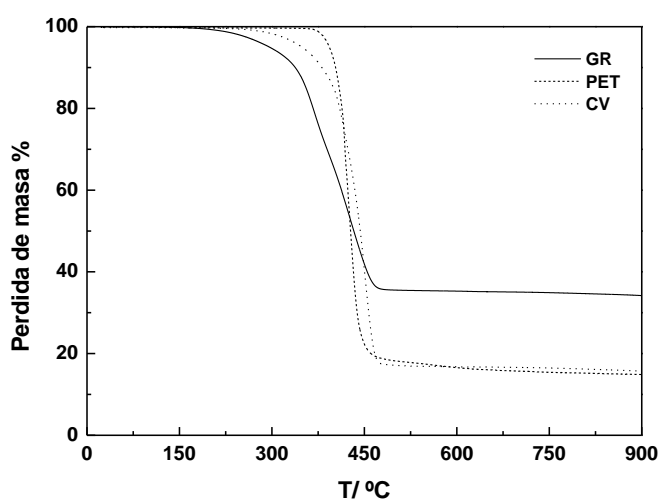


Figura 3.34. TG de GR, PET y CV.

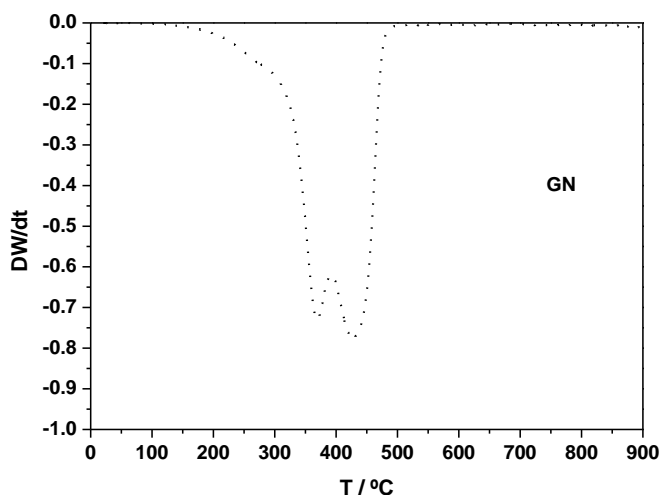


Figura 3.35. DTG de GR.

3.2. SISTEMAS GR1/CF-IM

3.2.1. Estudio de GRI

3.2.1.1. Preparación

Los MCA objeto de estudio en este apartado son: T-900, Q-Cl, Q-N y Q-Na. Los métodos de preparación de estos MCA mediante tratamiento térmico y químicos de GR se han descrito en el apartado 2.2.2.1 del capítulo 2.

Los valores del rendimiento del proceso de preparación de MCA (33,0%, T-900; 100,8, Q-Cl; 62,3%, Q-N; 95,4%, Q-Na) ponen de manifiesto la existencia de una gran influencia del método de preparación sobre la masa del producto final. El valor del rendimiento es más bajo con gran diferencia para T-900 (producto del calentamiento de la goma a 900 °C en N₂), siendo la pérdida de masa atribuible fundamentalmente a la liberación de sustancias volátiles de GR. Después sigue Q-N, que fue la muestra preparada por tratamiento de GR con el ácido HNO₃. Dado que se trata de un ácido mineral inorgánico, que es además un poderoso agente oxidante, es obvio que el tratamiento de la goma con este ácido debe haber afectado a su fracción inorgánica. La elevada pérdida de masa indica que el ácido reacciona intensamente con componentes de dicha fracción con formación de productos que son solubles en agua y que han sido eliminados por tanto en los sucesivos lavados efectuados al producto tratado con el ácido. Cabe también la posibilidad, dado el carácter oxidante del nítrico, de que se formen grupos superficiales oxigenados, lo que debería originar un aumento de la masa de muestra. Si fuera así, es evidente que de los dos efectos opuestos con influencia sobre la masa, el primero de ellos es mucho más importante que el segundo. Para Q-Cl, el rendimiento es incluso un poco superior al 100%. Por tanto, el carácter exclusivamente de ácido fuerte del HCl no es suficiente para afectar de una forma significativa a la parte inorgánica de GR. sino que por el contrario los resultados apuntan a que hay retención de una cierta cantidad de protones por el material carbonoso (negro de carbón) presente en GR. En el caso de Q-Na, por último, se produce una sustancial pérdida de masa, que es imputable a un cierto efecto del tratamiento con esta base sobre componentes inorgánicos de GR. El diferente comportamiento de GR frente al ácido (HCl) y la base (NaOH), sin entrar a considerar la distinta fortaleza de una sustancia y la otra (como ácido la primera y como base la segunda), tal vez esté relacionado con el hecho de que determinados componentes inorgánicos de la goma, como el ZnO, sean sustancias anfóteras.

3.2.1.2. Caracterización textural

Las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C medidas para la serie de muestras GR1 se encuentran representada todas juntas en la Fig. 3.1. A la vista de las mismas, llama la atención

en primer lugar la baja capacidad de adsorción K de todas las muestras, lo cual denota que poseen un escaso desarrollo de la textura porosa. La única muestra con una porosidad algo mejor desarrollada es T-900. Por otra parte, las isothermas se asemejan al tipo IV del sistema de clasificación de las isothermas de adsorción de N_2 a -196 °C propuesto BDDT (Brunauer et al., 1940). Esta forma de isoterma, que a bajas presiones relativas de equilibrio (P/P_0) es muy parecida a la isoterma tipo II, se caracteriza por poseer un tramo de elevada pendiente a valores altos de P/P_0 , próximos a la unidad. El cambio que se produce en la adsorción a estos valores de P/P_0 se relaciona con el fenómeno de condensación capilar del adsorbato en los mesoporos del adsorbente. El fenómeno no suele ser totalmente reversible, habiendo por tanto histéresis en la cantidad adsorbida. Este tipo de isoterma se asocia con la presencia de mesoporosidad en el sólido adsorbente, de tal forma que el mecanismo de adsorción depende entonces de P/P_0 y será primero un mecanismo monocapa-multicapa (esto es, después de la primera capa continua la adsorción con formación de capas superiores) y después de condensación capilar.

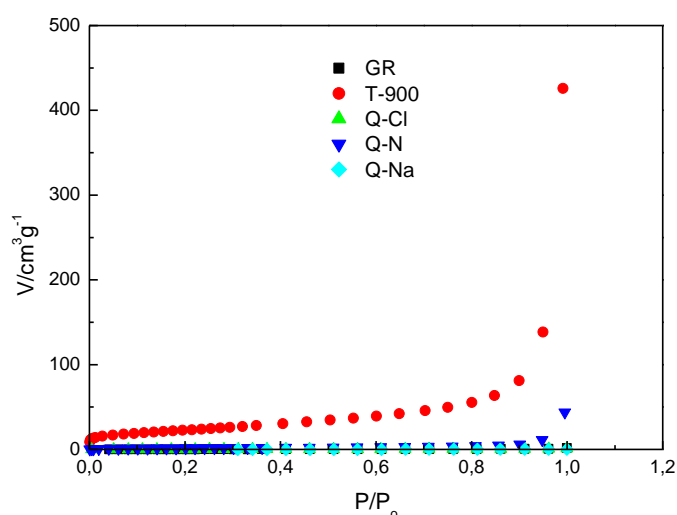


Figura 3.1. Isothermas de adsorción de N_2 a -196 °C .

A partir de las isothermas de adsorción de N_2 a -196 °C se han calculado los valores de S_{BET} , V_{mi} , W_0 y V_{me} que se encuentran en tabla 3.1 y que corroboran el escaso desarrollo de la porosidad en GR y en todos los MCA de la serie GR1. Los tratamientos químicos efectuados a GR, a pesar de los efectos sobre la masa, no solo no producen desarrollo de la porosidad, sino que ocasionan pérdida de microporosidad en el material. Esto último podría deberse a la formación de aductos $-S: \rightarrow H^+$ en los tratamientos de la goma con los dos ácidos y de grupos funcionales de oxígeno solo con el ácido HNO_3 , que harían que disminuyera la accesibilidad de una fracción de la escasa porosidad presente en GR al N_2 a la temperatura de adsorción. El

volumen de microporos solo aumenta de un modo significativo en el caso de T-900, debido a la eliminación de materias volátiles a partir GR.

Tabla 3.1. Muestras GR1. Datos texturales.

| Muestras | $S_{BET}/$ $m^2 g^{-1}$ | $V_{mi}/$ $cm^3 g^{-1}$ | $W_0/$ $cm^3 g^{-1}$ | $V_{me}/$ $cm^3 g^{-1}$ |
|----------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|
| GR | 0,0 | 0,000 | 0,001 | 0,001 |
| T-900 | 47,4 | 0,030 | 0,045 | 0,184 |
| Q-Cl | 8,6 | 0,006 | 0,006 | 0,001 |
| Q-N | 2,0 | 0,002 | 0,005 | 0,015 |
| Q-Na | 0.0 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |

Es digno de mención el hecho de que, en general, V_{me} sea más alto que V_{mi}/W_0 , lo que indica que el desarrollo de la porosidad en todos los adsorbentes es mayor en la zona de los mesoporos que en la zona de los microporos. Los valores más elevados de V corresponden a Q-N y sobre todo a T-900. De hecho, para esta última muestra V_{me} ($= 0.18 \text{ cm}^3/\text{g}$) es incluso más alto que para carbones activados típicos, en cuyo caso el volumen de microporos suele variar entre 0.15 y $0.50 \text{ cm}^3/\text{g}$, el volumen de mesoporos entre 0.02 y $0.10 \text{ cm}^3/\text{g}$ y el volumen de macroporos entre 0.2 y $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ ²⁶²(Cheremisinoff y Ellerbusch, 1980). En resumen, la desmineralización parcial de la GR y de una forma muy especial la pérdida de sustancias volátiles produce un desarrollo la mesoporosidad en los productos obtenidos. Estos resultados parecen indicar que la acción desmineralizante de los agentes químicos es más bien localizada, concentrándose s en determinadas zonas de GR debido a una difusión restringida e inaccesibilidad de dichos agentes a toda la masa del material. Probablemente, entre otros factores, el aumento de la mesoporosidad producido por el tratamiento térmico de GR esté relacionado con la desvolatización del material y con la concentración del negro de carbón de GR en T900.

3.2.1.3. Caracterización químico-superficial

Los espectros FT-IR registrados para las muestra GR1 pueden observarse en la Fig. 3.2. Con fines comparativos se ha representado también el espectro obtenido para GR. Los espectros, en general, muestran la presencia de una serie de bandas de absorción en la zona del espectro correspondiente al infrarrojo, las cuales se asignan como se indica a continuación. La banda espectral muy ancha e intensa que aparece a valores del número de ondas próximos a 3500 cm^{-1} es asignable a la vibración de tensión del enlace O-H en grupos OH o en agua retenida que pudiera haber en las muestras. Los rasgos espectrales (bandas y hombros) situados por encima

de 1600 cm^{-1} son atribuibles a la vibración de tensión del enlace $\text{C}=\text{C}$ en compuestos olefínicos y a la vibración de tensión del grupo $\text{C}=\text{O}$. La posición espectral de esta banda es diferente, pudiendo estar localizada entre 1800 y 1645 cm^{-1} dependiendo de que el grupo CO se encuentre presente en una configuración de quinona, carboxilo, lactona o anhídrido de ácido carboxílico ²⁶³(Pretsch et al., 1980). Entre 1625 - 1475 cm^{-1} se registran las bandas correspondientes a las vibraciones esqueléticas en anillos aromáticos. Por último, a valores del número de ondas aún más bajos entre 1260 - 1000 cm^{-1} tienen lugar las vibraciones de tensión el enlace $\text{C}-\text{O}$ en grupos hidroxilo y en estructuras tipo éter. Es de hacer notar que casi la totalidad de las agrupaciones atómicas mencionadas se encuentran presentes en la propia goma de neumáticos, tal como se deduce a la vista de su espectro FT-IR; en el que es posible distinguir con bastante nitidez la presencia de las correspondientes bandas de absorción.

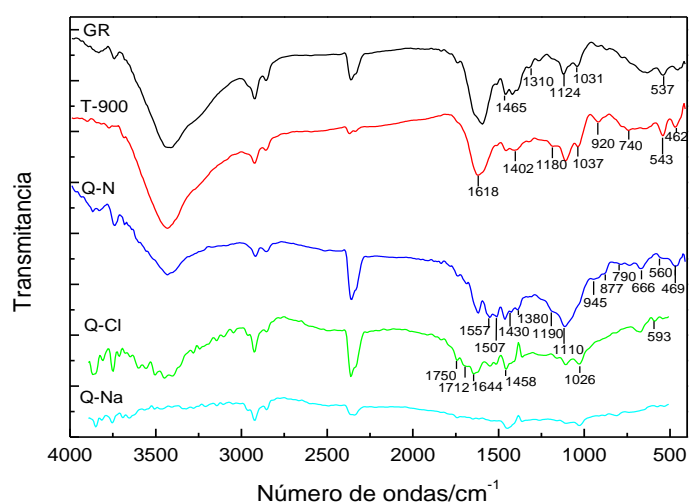


Figura 3.2. Espectros FT-IR. Muestras: GR, T-900, Q-Cl, Q-N, Q-Na

3.2.2. Adsorción de solutos en disolución

3.2.2.1. Compuestos fenólicos

3.2.2.1.1. Cinética

Las gráficas de la concentración de la disolución de CF, C (molL^{-1}), frente al tiempo de adsorción, t (h), para GR y las muestras GR1 pueden observarse en las Figs. 3.3-6. En la Fig. 3.7 se ha representado asimismo $C = f(t)$ para los cuatro compuestos fenólicos, pero solo en el caso de la muestra para T-900. En las tablas 3.2-5 se han incluido los valores de las constantes cinéticas y los valores de q_e . A la vista de dichos valores se comprueba que los datos se ajustan mejor a una cinética de pseudo-primer orden o a una cinética de pseudo-segundo orden dependiendo del sistema de adsorción. El valor del coeficiente de correlación lineal (r) es, en muchos casos, muy próximo a la unidad. El valor de q_e , como era de esperar, es más alto

notablemente para T-900 que para los otros adsorbentes. Las curvas de $C = f(t)$ para GR y los adsorbentes GR1 muestran que:

i) La variación de C con t es muy pequeña para la mayor parte de los sistemas de adsorción estudiados.

ii) La adsorción es solamente significativa para el p-clorofenol (Fig. 3.6).

iii) El cambio producido en C con el aumento de t es realmente importante solo para T-900.

iv) En el caso de este último adsorbente parece que el proceso de adsorción, desde el punto de vista de la cinética, tiene lugar en dos etapas (véase sobre todo la Fig. 3.7): una primera de cinética rápida y otra posterior de cinética más lenta.

v) Con T-900 como adsorbente, la cinética del proceso de adsorción en su primera etapa (véase la Fig. 3.7) es más rápida para el p-clorofenol que para los otros compuestos fenólicos.

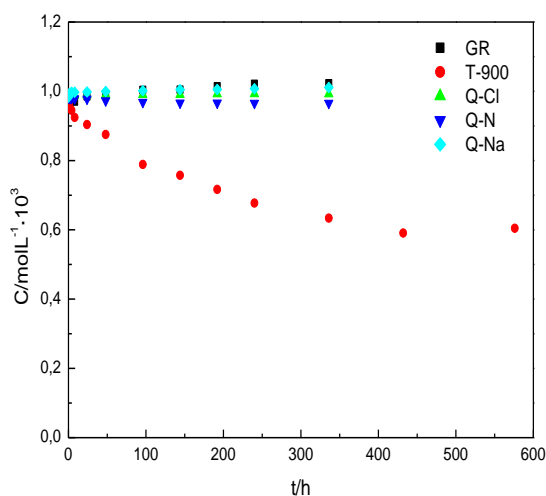


Figura 3.3. Adsorción de fenol.

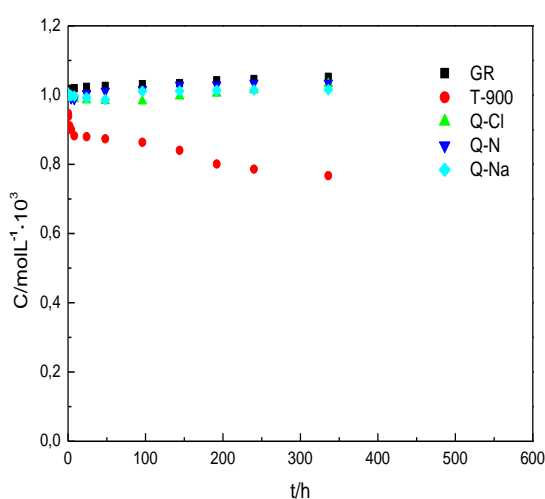


Figura 3.4. Adsorción de p-aminofenol.

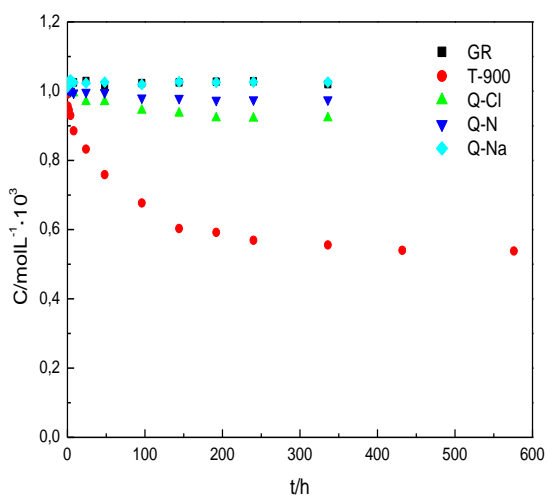


Figura 3.5. Adsorción de p-nitrofenol.

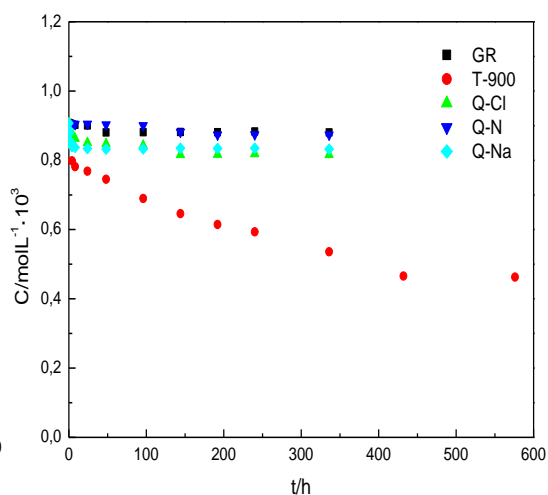


Figura 3.6. Adsorción de p-clorofenol.

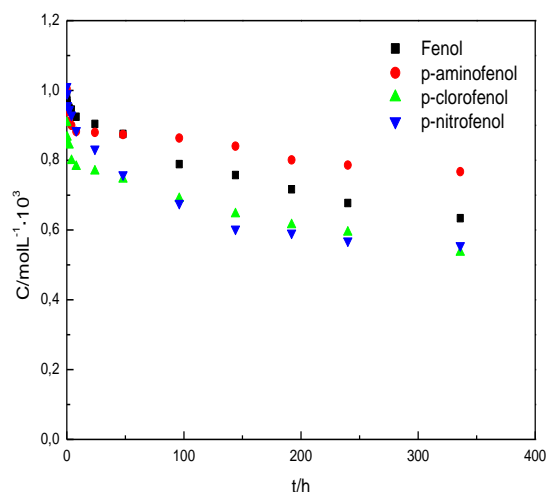


Figura 3.7. Adsorción de los compuestos fenólicos. Muestra: T-900.

De las Figs. 3.3-7 se desprende que ni GR ni las muestras GR1 preparadas por tratamiento químico de GR son unos adsorbentes muy efectivos para eliminar los CF presentes en disolución acuosa. Sobre la cinética del proceso de adsorción de estos compuestos influirá al menos los dos factores:

- Uno relacionado con la estructura porosa del adsorbente.
- Y el otro con constitución química del compuesto y con su estructura molecular.

De estos dos factores, la estructura porosa es tal vez el más importante. En estudios de adsorción, como práctica general, la cinética del proceso se relaciona casi siempre con la presencia de mesoporos en el adsorbente. Se suele decir que estos poros son los canales que conducen el adsorbato hasta los microporos, que es donde realmente (caso de que el sólido posea

microporosidad) en último extremo tiene lugar la adsorción. En nuestro caso, ello se cumple perfectamente ya que, en general, solo hay adsorción de una forma considerable para T-900. Por otra parte, el hecho de que la cinética del proceso sea más rápida al principio y más lenta después denota que una fracción de la porosidad presente en los adsorbentes es de más fácil acceso (difusión más rápida) al adsorbato que otra fracción a la cual resulta más difícil acceder (difusión más lenta). Probablemente, estas fracciones de la porosidad sean las formadas por el espacio vacío que hay entre las partículas del agregado y por la parte hueca que hay en la parte interna de estas mismas partículas.

La constitución química del adsorbato y su estructura molecular determinarán el grado de interacción con las moléculas del disolvente (agua) en el seno de la disolución, tanto si ésta se encuentra fuera de los poros del adsorbente (difusión externa) o ya en su interior (difusión interna). Esas interacciones serán tanto más intensas cuanto mayor sea la polaridad del adsorbato, lo que –a igualdad de otros factores- se traducirá en una viscosidad más alta de la disolución y en una difusión más lenta del adsorbato en su recorrido hacia los centros activos superficiales del adsorbente.

Si el grupo sustituyente del anillo aromático es polar y posee además un mayor tamaño, es probable que se favorezca su interacción con moléculas de agua y su solvatación. Según esta suposición, es evidente que la cinética del proceso debería ser más rápida para el sustituyente, cuya molécula sea de menor tamaño, tal como muestran en realidad los resultados obtenidos en este proyecto ya que dicho sustituyente es el cloro, que es monoatómico a diferencia de los grupos –OH, NH₂ y NO₂.

En relación con la adsorción de los compuestos fenólicos por T-900, las gráficas C-t (Fig.3.7) muestran que la disminución de n C es mayor a valores de t pequeños, es decir hasta valores de t \approx 25 h, para todos los compuestos fenólicos, excepto para el fenol, y varía según el orden p –clorofenol \approx p-nitrofenol > p-aminofenol > fenol. Es decir, la cinética del proceso de adsorción es más rápida para los adsorbentes de menor tamaño. El acceso más fácil a una fracción importante de los sitios activos superficiales del adsorbente para el p-clorofenol y el p-nitrofenol sugiere que la cinética del proceso de adsorción de los compuestos fenólicos en dichos sitios activos es controlada por la difusión del adsorbato en el seno de la disolución en lugar de en los poros del adsorbente. Así, el p-nitrofenol es más fácilmente soluble en agua que el p-aminofenol (1.69 gL⁻¹ y 0.65 gL⁻¹, respectivamente). Sin embargo, debe observarse que el proceso de adsorciones más rápido para el p-clorofenol, a pesar de que su solubilidad es mucho más alta en agua (27 gL⁻¹). Esto sugiere que, en lugar de la fortaleza de la interacciones adsorbato/disolvente que tienen lugar en la disolución de adsorbato, otros factores ejercen una gran influencia sobre la cinética del proceso de adsorción.

En la Fig. 3.7 se observa también que la cantidad de los compuestos fenólicos adsorbida en el equilibrio varía según la secuencia de p-clorofenol \approx p-nitrofenol > p-aminofenol > fenol. Al pH inicial de la disolución de adsorbato, \approx 5.5, los compuestos fenólicos han de estar ligeramente disociados, como se demuestra también por los elevados valores del pKa [referencia artículo cesar28, 55]. Por lo tanto, la adsorción tendrá lugar principalmente por interacciones electrostáticas tipo $m\pi-\pi$ entre electrones pertenecientes al anillo aromático de la molécula de adsorbato y a las capas de grafeno del negro de carbón presente en T900. Puesto que los sustituyentes nitro y cloro son grupos que atraen electrones, mientras que el grupo amino es cambio un grupo con tendencia opuesta sobre los electrones; los primeros grupos han de originar una mayor reducción de densidad electrónica en el anillo aromático del compuesto fenólico y consecuentemente la adsorción es mayor para el p-clorofenol y el p-nitrofenol. En comparación con el p-clorofenol, el p-nitrofenol es un grupo atrayente de electrones mucho más fuerte y su solubilidad en agua es también notablemente más baja. Sin embargo, el pKa es menor para el p-nitrofenol (pKa 7.15) que para el p-clorofenol (pKa 9.37), lo que significa un mayor grado de disociación de este compuesto en disolución acuosa y como resultado la presencia en el medio de una menor proporción de la especie molecular sometida a una fuerte atracción de electrones. La aparición, en términos comparativos, de los efectos del tamaño de poro sobre la adsorción de ambos compuestos fenólicos no debe descartarse, ya que el grupo nitro triatómico debe poseer un mayor tamaño que el grupo cloro mono-atómico. En resumen, un equilibrio entre ambos grupos de factores con una influencia opuesta sobre la adsorción podría explicar los resultados similares obtenidos para el citado par de compuestos fenólicos.

Tabla 3.2. Adsorción de fenol. Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras: GR, T-900, Q-Cl, Q-N y Q-Na.

| Muestras | t_e/h | Pseudo primer orden | | | Pseudo segundo orden | | |
|----------|---------|--|--------------------------------------|--------|--|---|--------|
| | | $q_e/$ $\text{mol g}^{-1} \cdot 10^4$ | $k_1/$ $\text{h}^{-1} \cdot 10^3$ | r | $q_e/$ $\text{mol g}^{-1} \cdot 10^4$ | $k_2/$ $\text{g mol}^{-1} \text{h}^{-1} \cdot 10^{-3}$ | r |
| GR | 8 | 0.04 | 936.62 | 0.9881 | 0.04 | 131.65 | 0.9897 |
| T-900 | 432 | 0.94 | 6.71 | 0.9979 | 1.17 | 0.07 | 0.9855 |
| Q-Cl | 2 | 0.02 | 3072.74 | 0.9965 | 0.02 | 0 | 0.9904 |
| Q-N | 240 | 0.04 | 18.60 | 0.9848 | 0.05 | 8.80 | 0.9915 |
| Q-Na | 0 | 0.04 | 0 | 0.9951 | 0.06 | 0 | 0.9877 |

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.3. Adsorción de p-aminofenol. Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras GR, T-900, Q-Cl, Q-N y Q-Na.

| Muestras | t_e/h | Pseudo primer orden | | | Pseudo segundo orden | | |
|----------|---------|------------------------------|-------------------------|--------|------------------------------|---------------------------------------|--------|
| | | $q_e/mol\ g^{-1} \cdot 10^4$ | $k_1/h^{-1} \cdot 10^3$ | r | $q_e/mol\ g^{-1} \cdot 10^4$ | $k_2/g\ mol^{-1}h^{-1} \cdot 10^{-3}$ | r |
| GR | 0.5 | 0.05 | 0 | 0.9773 | 0.04 | 0 | 0.9639 |
| T-900 | 336 | 0.38 | 9.72 | 0.9486 | 0.57 | 0.99 | 0.9807 |
| Q-Cl | 48 | 0.04 | 67.34 | 0.9770 | 0.06 | 45.68 | 0.9982 |
| Q-N | 8 | 0.04 | 457.60 | 0.9386 | 0.002 | 0 | 0.9522 |
| Q-Na | 48 | 0.03 | 36.42 | 0.9369 | 0.05 | 39.80 | 0.9698 |

Tabla 3.4. Adsorción de p-nitrofenol. Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras GR, T-900, Q-Cl, Q-N y Q-Na.

| Muestras | t_e/h | Pseudo primer orden | | | Pseudo segundo orden | | |
|----------|---------|------------------------------|-------------------------|--------|------------------------------|---------------------------------------|--------|
| | | $q_e/mol\ g^{-1} \cdot 10^4$ | $k_1/h^{-1} \cdot 10^3$ | r | $q_e/mol\ g^{-1} \cdot 10^4$ | $k_2/g\ mol^{-1}h^{-1} \cdot 10^{-3}$ | r |
| GR | 0 | 0.03 | 0.20 | 0.1162 | 0.03 | 0 | 0.9883 |
| T-900 | 336 | 1.07 | 12.21 | 0.9803 | 1.23 | 0.33 | 0.9975 |
| Q-Cl | 240 | 0.20 | 12.70 | 0.9878 | 0.24 | 1.38 | 0.9921 |
| Q-N | 192 | 0.01 | 14.54 | 0.9579 | 0.10 | 4.70 | 0.9852 |
| Q-Na | 0 | 0.004 | 0.22 | 0.1196 | 0.004 | 0 | 0.9988 |

Tabla 3.5. Adsorción de p-clorofenol. Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras: GR, T-900, Q-Cl, Q-N, Q-Na, V6, D y A20.

| Muestras | t_e/h | Pseudo primer orden | | | Pseudo segundo orden | | |
|----------|---------|------------------------------|-------------------------|--------|------------------------------|---------------------------------------|--------|
| | | $q_e/mol\ g^{-1} \cdot 10^4$ | $k_1/h^{-1} \cdot 10^3$ | r | $q_e/mol\ g^{-1} \cdot 10^4$ | $k_2/g\ mol^{-1}h^{-1} \cdot 10^{-3}$ | r |
| GR | 96 | 0.07 | 26.31 | 0.9953 | 0.07 | 57.07 | 0.9950 |
| T-900 | 576 | 0.90 | 4.64 | 0.9926 | 1.12 | 0.19 | 0.9734 |
| Q-Cl | 240 | 0.01 | 3.21 | 0.9991 | 0.24 | 2.54 | 0.9936 |
| Q-N | 192 | 0.01 | 1.80 | 0.9537 | 0.001 | 4876.70 | 0.9927 |
| Q-Na | 48 | 0.01 | 151.83 | 0.9114 | 0.19 | 62.99 | 0.9997 |

3.2.2.1.2. Isotermas

Las isotermas de adsorción de los CF que se han medido para GR y las muestras GR1 se encuentran en las Figs. 3.8-12. A partir de estas isotermas se han obtenido las constantes de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich, cuyos valores se han recopilado en la tabla 3.6. Los bajos valores de r obtenidos de los correspondientes ajustes indican datos de equilibrio no se ajustan bien a los modelos teóricos de Langmuir y Freundlich. Ello se relaciona con la baja capacidad de retención de los CF, tal como se prueba por el hecho de que su adsorción no comienza hasta valores relativamente altos de la concentración relativa de equilibrio (C_e/C_0). Por tanto, ni GR ni las muestras GR1 R son unos adsorbentes efectivos para su utilización en la eliminación de los CF en disolución acuosa. Este comportamiento se asocia con el escaso desarrollo de la porosidad en los adsorbentes.

Resulta lógico pensar que si no hay poros, el grado de desarrollo superficial es pequeño, y la capacidad de adsorción es baja. Para Q-N, en cuyo caso el rendimiento del proceso de preparación es bastante bajo, parece que la eliminación de materia inorgánica da lugar a la creación de una porosidad tan estrecha (es posible que ello tenga lugar en la parte interna de las propias partículas del agregado carbonoso) que no es accesible a los compuestos fenólicos en disolución. En realidad, como se ha comentado antes, en dicha porosidad parece que no puede entrar ni incluso una especie química mucho más pequeña que los compuestos fenólicos, como es la molécula gaseosa de N_2 a -196 °C . No obstante, el comportamiento adsorbente mostrado por los adsorbentes preparados frente a los CF es bastante mejor para T-900, en cuyo caso la pérdida de una cantidad importante de masa en su preparación como consecuencia de la liberación de materias volátiles conduce a la creación de una microporosidad que, al menos en parte, es accesible a los compuestos orgánicos, permitiendo entonces la adsorción en su superficie.

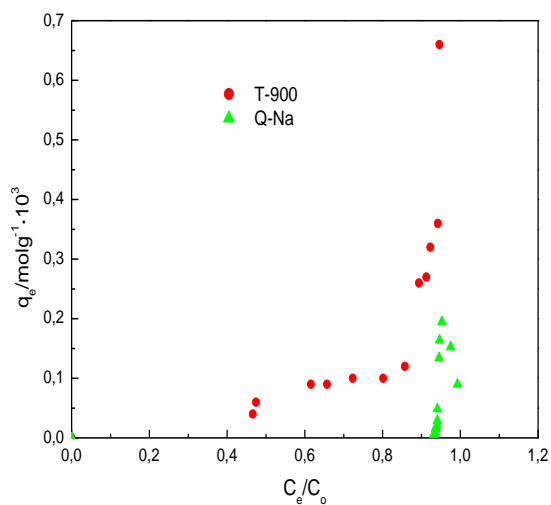


Figura 3.8. Adsorción de fenol.

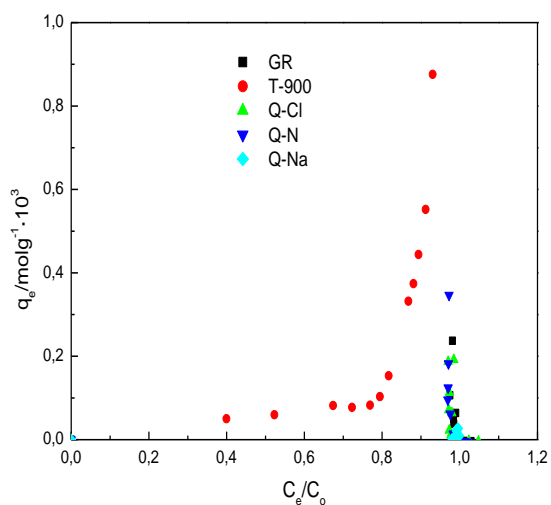


Figura 3.9. Adsorción de p-aminofenol.

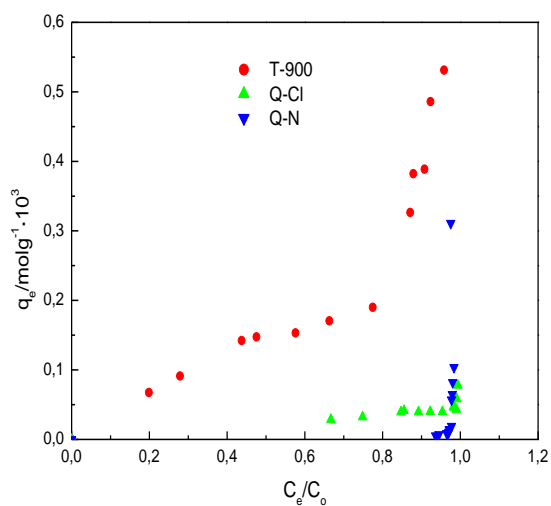


Figura 3.10. Adsorción de p-nitrofenol.

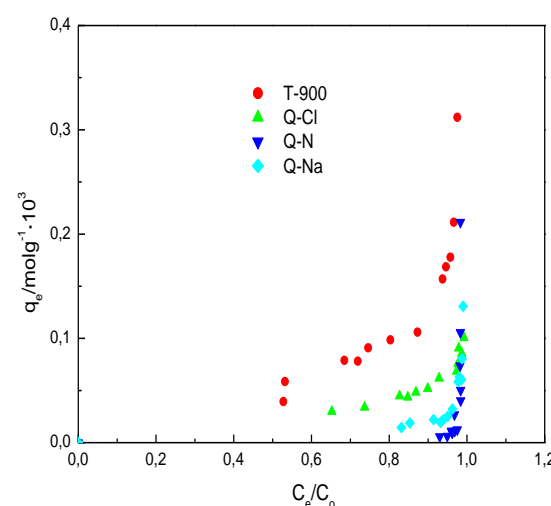


Figura 3.11. Adsorción de p-clorofenol.

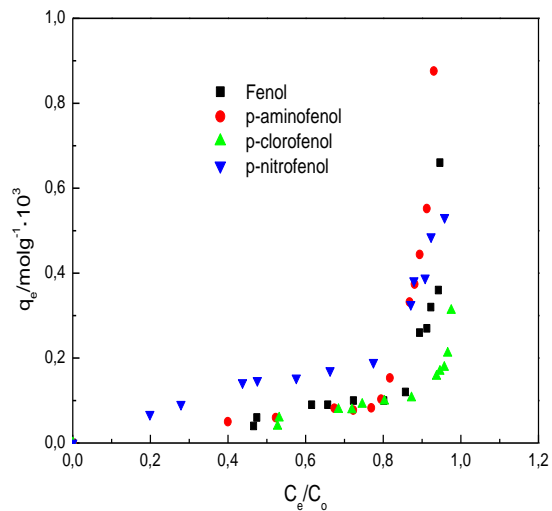


Figura 3.12. Adsorción de los compuestos fenólicos. Muestra: T-900.

De acuerdo con la bibliografía consultada (Cheremisinoff y Ellerbusch, 1980), la adsorción de fenol y de nitrofenoles por carbón activado se ha explicado en base a la existencia de interacciones entre electrones del sistema π del adsorbato y la superficie del carbón. Se ha sugerido que la adsorción de dichos compuestos aromáticos por el carbón tiene lugar como consecuencia de la formación de un complejo donador-aceptor. Por ejemplo, el oxígeno de grupos carbonilo del carbón actúa como dador de electrones y el anillo aromático del soluto es el aceptor. Así, el grupo nitro presente en la molécula de adsorbato puede exaltar la interacción donador-aceptor atrayendo hacia sí los electrones del anillo, ya que de esta forma disminuye la densidad de carga electrónica existente en el mismo, encontrándose favorecida entonces la aceptación de electrones donados por el adsorbente. En nuestro caso, tal como se desprende a la vista de la Fig. 3.12, en un intervalo bastante amplio de valores de C_e/C_0 la adsorción es mayor en el caso del p-nitrofenol en comparación con los otros compuestos fenólicos. Por otra parte, la cantidad retenida experimenta un gran aumento a valores de C_e/C_0 próximos a la unidad, lo cual podría deberse a la adsorción en multicapa, precipitación del adsorbato en poros del adsorbente, acceso del adsorbato a una nueva superficie del adsorbente, etc.

Tabla 3.6. Adsorción de fenol, p-aminofenol, p-clorofenol y p-nitrofenol. Parámetros de la ecuación de Freundlich. Muestras: GR, T-900, Q-Cl, Q-N y Q-Na.

| Muestras | Adsorbato | 1/n | $k_F/(\text{mol g}^{-1})/(\text{mol L}^{-1})^{1/n}$ | r |
|----------|--------------|------|---|--------|
| T-900 | fenol | 0.53 | 0.01 | 0.8002 |
| | p-aminofenol | 0.91 | 0.05 | 0.9534 |
| | p-clorofenol | 1.23 | 0.06 | 0.9836 |
| | p-nitrofenol | 0.76 | 0.04 | 0.9414 |
| Q-Cl | p-clorofenol | 1.18 | 0.02 | 0.9316 |
| | p-nitrofenol | 0.99 | 0.04 | 0.9652 |
| Q-Na | p-clorofenol | 3.01 | $1.38 \cdot 10^{-7}$ | 0.8591 |

3.2.2.2. Iones metálicos

3.2.2.2.1. Cinética

La Fig. 3.13 es una representación gráfica de C (molL^{-1}) frente al t (h) para el sistema de adsorción formado por T900 y cada uno de los cuatro metales individuales en disolución acuosa objeto de estudio ($\text{Hg}^{2+}/\text{HgCl}_2$, Pb^{2+} , Cr^{6+} y Cd^{2+}). Como se puede observar, C disminuye rápidamente con t y además la disminución de C es más pronunciada e incluso mayor a valores más bajos de t , en particular para el plomo y el mercurio. En consecuencia, la cinética del proceso de adsorción es rápida para todos los iones metálicos estudiados, pero principalmente para el plomo y el mercurio. Estos resultados indican que la difusión del adsorbato en los poros del adsorbente no es apenas impedida, tal y como era de esperar ba dado el buen desarrollo de la meso y macroporosidad en el caso de la muestra T-900 (Tabla 3.1).

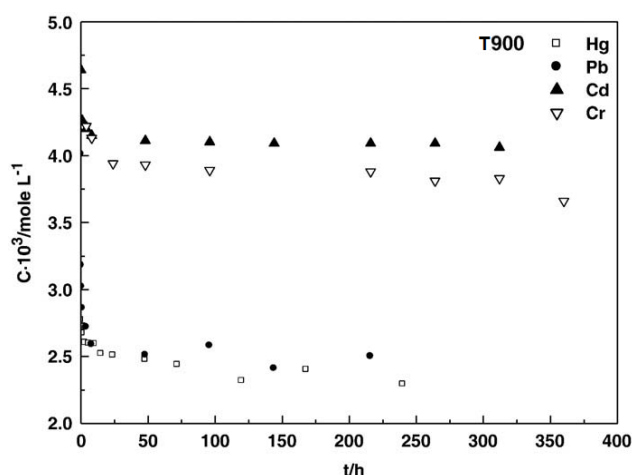


Figura 3.13. Adsorción de metales por T-900. Cinética

Asimismo, a la vista de la Fig. 3.13 se infiere que la capacidad de adsorción de T-900 fue mucho mayor para los iones $\text{Hg}^{2+}/\text{HgCl}_2$ y Pb^{2+} que para los iones Cd^{2+} y el Cr^{6+} . Así pues, la C cambia de $C_0 > 4,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (Tabla 2.6) a $\approx 4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para Cd^{2+} y Cr^{6+} y a $\approx 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para Hg^{2+} y Pb^{2+} . Dado que el pH de la solución de adsorción oscila entre 4.1 y 4.8 (Tabla 2.6) y si además tenemos en cuenta que las fuerzas responsables de la adsorción son de naturaleza electrostática, la adsorción debería ser más favorable para el cromo que para el mercurio. Como HCrO_4^- y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ son especies químicas cargadas negativamente, mientras que el HgCl_2 es una sustancia molecular que posee dos dipolos de enlace covalente (es decir, confieren dos cargas positivas parciales al átomo de mercurio y una carga negativa parcial a cada átomo de cloro), en consecuencia, la mayor adsorción de mercurio que de cromo puede estar relacionada con las propiedades estructurales de ambos adsorbatos. El ion HCrO_4^- presenta una

estructura tetraédrica ($d_{Cr-O} = 1,66 \text{ \AA}$) y en el ion $Cr_2O_7^{2-}$ hay dos tetraedros compartiendo o uno de sus vértices ($d_{Cr-O} = 1,63$ y $1,79 \text{ \AA}$), mientras que el $HgCl_2$ presenta estructura lineal ($d_{Hg-Cl} = 2,28 \text{ \AA}$) [56]. Por tanto, cabe suponer una fracción importante de los microporos de T-900 es accesible solamente a la molécula de $HgCl_2$, siendo el acceso restringido a iones $HCrO_4^-$ y $Cr_2O_7^{2-}$. Este último comportamiento estaría en consonancia con la adsorción reducida de solutos con una geometría molecular plana tal como se ha observado para los compuestos fenólicos y se ha descrito un párrafo anterior.

El Pb^{2+} ($r_{Pb^{2+}} = 1,33 \text{ \AA}$) es un ion bastante más grande que el Cd^{2+} ($r_{Cd^{2+}} = 1,03 \text{ \AA}$) [57]. En disoluciones acuosas de concentración comprendida entre $4-4,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a pH 4,5 (Tabla 2.6), ambos iones en virtud de las diferencias de tamaño (la carga es la misma para ambos) deben encontrarse principalmente como sus acuocaciones [58]. La deshidratación de estos iones debido al proceso de adsorción es más probable que tenga lugar en el caso del ion Pb^{2+} , pues la entalpía de hidratación es igual a $-353,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ para Pb^{2+} y a $-431,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ para Cd^{2+} [59]. Además, el ion Pb^{2+} forma hidroxocomplejos tales como $Pb(OH)^+$ y $Pb_4(OH)_4^{4+}$ [58]. Por otra parte, en las disoluciones acuosas de Cd^{2+} y Pb^{2+} preparadas a partir de cloruros metálicos hay especies químicas $CdCl^+$, $CdCl_3^-$, etc., para $CdCl_2$ y $PbCl^+$ para $PbCl_2$ [60]. Por lo tanto, a pesar del mayor tamaño iónico del ion Pb^{2+} , parece razonable aseverar que el tamaño de las especies químicas presentes en disolución es menor cuando se trata de este ion, lo cual estaría de acuerdo con los resultados de adsorción obtenidos para los dos iones.

En base al efecto que cabe presumir de la química superficial del adsorbente, que como es bien sabido es el factor que controla las interacciones adsorbato/adsorbente y en último extremo el proceso de adsorción, la adsorción en términos comparativos debería ser también más favorable para el ion Pb^{2+} . Por lo tanto, como se ha comentado anteriormente que tanto con oxígeno como con azufre, los cuales son dos heteroátomos que se encuentran muy probablemente como constituyentes químicos de T-900, el Pb^{2+} se une más fuertemente que el Cd^{2+} [61]. De hecho, en el caso concreto del átomo de azufre, la fortaleza de la unión varía según el orden $Pb^{2+} > Hg^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ [62].

3.3. SISTEMAS GR2-MCC/P-CF

3.3.1. Estudio de GR2

3.3.1.1. Preparación

Los valores del rendimiento del proceso de preparación de los MCA a partir de GR por tratamiento térmico del material a dos temperaturas en atmósfera de N_2 y por posterior activación de los productos obtenidos en atmósfera de aire, CO_2 o vapor de agua se recogen en la tabla

3.7. En esta tabla, para mayor claridad, se especifican las condiciones de preparación de los MCA.

Tabla 3.7. Preparación de MCA por el método de activación física. Rendimiento y notaciones.

| Material de partida | Temperatura °C | Tt/h | Atmósfera | Rendimientos (%) | Notaciones |
|---------------------|----------------|------|-----------------|------------------|------------|
| GR | 600 | 2 | N ₂ | 36.6 | T-600 |
| GR | 900 | 2 | N ₂ | 40.0 | T-900 |
| T-600 | 400 | 2 | Aire | 95.0 | A |
| T-900 | 850 | 2 | CO ₂ | 88.0 | CD |
| T-900 | 850 | 2 | vapor | 54.0 | S |

Los valores de los rendimientos ponen de manifiesto que en las muestras de T-600 y T-900 se produce una gran pérdida de masa, como consecuencia de la liberación de productos volátiles como componentes de las fracciones gaseosa y líquida, dependiendo de que sean o no condensables. Como se desprende del análisis termogravimétrico de GR (véase la Fig. ¿?), cuando se calienta GR desde temperatura ambiente hasta 900 °C la mayor pérdida de masa tiene lugar en el intervalo de temperaturas comprendido entre ≈ 300 y 475 °C, tal como se ha observado también para el caucho, que descompone térmicamente entre 300 y 500 °C [53]. Los valores de rendimiento varían según la secuencia $A > CD > S > H900 \geq H600$. Estos valores se justifican sobre la base de que tras la desvolatilización de GR en la preparación de T-600 y T-900 la pérdida de masa asociada con la etapa de activación se debe casi exclusivamente a procesos de oxidación con formación de productos volátiles. La oxidación afectará sobre todo a la materia orgánica residual, debido a la gasificación de átomos de carbono, y puede que también tenga una cierta incidencia sobre la materia inorgánica ya concentrada presentes en T-600 y T-900. El rendimiento correspondiente a la etapa de activación varía ampliamente entre el 95.0% para A y el 54.0% para S, lo que puede dar una idea aproximada del efecto del tratamiento de activación sobre la estructura porosa. Por lo tanto, como es bien sabido, un aumento en la combustión (tanto por ciento de quemado) durante la preparación de materiales carbonosos porosos suele dar lugar a la creación de poros de gran tamaño (meso y macroporos) en detrimento de los microporos. Otro factor a considerar si agente activante en la activación de un material dado se encuentra en solitario o junto con otro gas (casos del aire y el vapor de agua) y la geometría molecular [trabajo de María, Adsorption].

3.3.1.2. Caracterización textural

Las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ medidas para T-600, T-900 y las muestras GR2-MCC se han representado gráficamente todas juntas en la Fig.3.14.

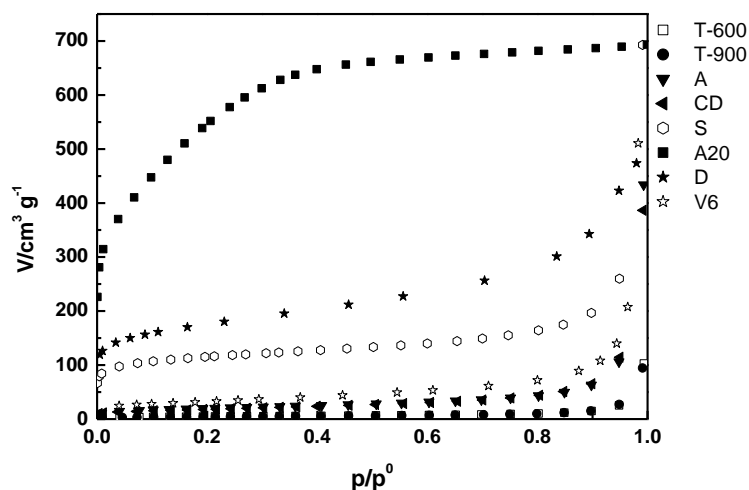


Figura 3.14. Isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

En la citada figura puede observarse que todas las isothermas más o menos fidedignamente, con la única excepción de la isoterma correspondiente la muestra A20, pertenecen al tipo IV del sistema de clasificación de la isothermas según su forma propuesto BDDT [54]. Se deduce por tanto que estas muestras presentan un buen desarrollo de la mesoporosidad. Las muestras S, D y A20 presentan un volumen significativo de microporos (Tabla 3.8). La microporosidad desarrollada en T-600 y T-900 puede ser del tipo microporos estrechos que se crean durante la preparación de estos MCA a partir de GR, simplemente por pirólisis del material y emisión asociada a la misma de una gran cantidad de componente de bajo peso molecular. En relación con esta afirmación se debe recordar aquí que en la preparación de carbón activado por el método de activación física después de la primera etapa de carbonización se obtiene habitualmente un producto intermedio con una porosidad incipiente bloqueada y que el desarrollo y ensanchamiento de la porosidad se produce posteriormente en la etapa de activación en la que hay transporte de masa que incluye el agente activante como los productos de reacción. Para los MCA de aire y dióxido de carbono, en comparación con T-600 y T-900, no se produce ningún cambio notable en las estructuras micro y mesoporosas. Las diferencias en la forma de las isothermas no son muy significativas, lo que evidencia la existencia de ciertas similitudes en la estructura porosa de estas muestras, que es accesible al N_2 a la temperatura de adsorción.

La isoterma de a A20 es del tipo I (clasificación BDDT), siendo por tanto un sólido esencialmente microporoso. No obstante, la comparación de las isothermas pone de manifiesto

que A20 es el material carbonoso que posee con gran diferencia la porosidad mejor desarrollada, en lo que se refiere al volumen de poros como a la distribución de porosidad en un intervalo bastante amplio de poros en las regiones de micro- y mesoporos; a saber, los poros que toman parte en la adsorción de N₂ hasta valores de $p/p^0 \approx 0.4$. Además se ha de tener presente que los microporos presentes en las fibras de carbono son a menudo poros que están abiertos directamente al exterior, lo que ha de facilitar los procesos de transferencia de masa que puedan tener lugar en el interior de estos poros. Sin embargo, a diferencia de otros MCA, la presencia de mesoporos anchos parece que es escasa en el caso de A20.

Las curvas de intrusión de mercurio obtenidas para las muestras GR2-MCC se encuentran representadas gráficamente en la Fig. 3.15. A vista de esta figura se deduce que V6 es el material carbonoso con la porosidad más heterogénea en las zonas de meso- y macroporos. Además, en la región de los mesoporos predominan los poros relativamente anchos. Esto último es también aplicable a casi todos los restantes MCA. La única excepción prácticamente a dicha regla es la muestra D que posee una distribución muy ancha de porosidad en la región de los mesoporos y también, aunque en menor medida, en la región de los macroporos. Asimismo es de hacer notar la distribución tan ancha de la mesoporosidad en el caso de la muestra S.

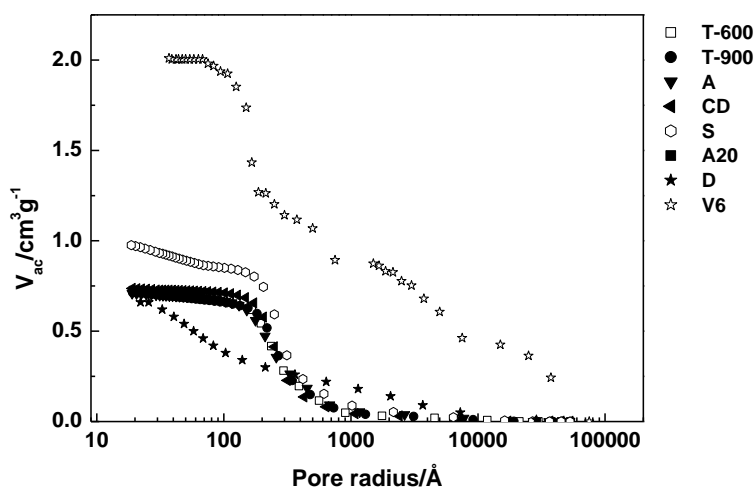


Figura 3.15. Curvas de porosimetría de mercurio.

Los parámetros texturales derivados de las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C y de las curvas del volumen acumulado de poros frente al radio de poro (porosimetría de mercurio) obtenidos para GR y para las muestras GR2-MCC se han recogido en la Tabla 3.8. Los datos texturales ponen de manifiesto que los MCA preparados a partir de GR, en general, son muy poco microporosos y mucho más mesoporosos. Tan solo la muestra S posee un desarrollo relativamente elevado de la microporosidad, el cual es bastante mayor que en el caso de la muestra V y algo inferior al de la muestra D. Como era de esperar, los valores más elevados de S_{BET} y

W_0 corresponden a la muestra A20 y los de V_{me-p} y V_{ma-p} a la muestra V6. Es de hacer notar que S no solo presenta un desarrollo aceptable de la microporosidad (S_{BET} , $344 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; W_0 , $0,230 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), sino también de la meso- (V_{me-p} , $0,38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y la macroporosidad (V_{ma-p} , $0,59 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$).

Tabla 3.8. Parámetros texturales. Muestras: GR y GR2-MCC

| Muestra | $S_{BET}^a/$ $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ | $W_0^a/$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $V_{mi}^a/$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $V_{me}^a/$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $V_{me-p}^b/$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $V_{ma-p}^b/$ $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | pHpcc |
|---------|---|--|---|---|---|---|-------|
| GR | 0.0 | 0.001 | 0.00 | 0.001 | | | 6.7 |
| T-600 | 61 | 0.05 | 0.03 | 0.14 | 0.31 | 0.42 | 9.0 |
| T-900 | 64 | 0.05 | 0.03 | 0.16 | 0.35 | 0.37 | 10.4 |
| A | 68 | 0.05 | 0.03 | 0.14 | 0.36 | 0.37 | 6.7 |
| CD | 64 | 0.05 | 0.03 | 0.15 | 0.32 | 0.41 | 9.2 |
| S | 344 | 0.23 | 0.17 | 0.24 | 0.38 | 0.59 | 10.2 |
| V6 | 115 | 0.05 | 0.04 | 0.21 | 0.75 | 1.26 | 7.1 |
| D | 618 | 0.26 | 0.25 | 0.41 | 0.38 | 0.28 | 3.6 |
| A20 | 1876 | 0.97 | - | - | - | - | 5.8 |

^aObtenidos a partir de la isoterma de adsorción de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$.

^bEstimados a partir de las curvas de intrusión de mercurio.

3.3.1.3. Morfología

La Fig. 3.16 muestra imágenes SEM obtenidas para dos muestras seleccionadas de MCA como CD y S. Las micrografías ponen de manifiesto la existencia de diferencias significativas entre ambas muestras. Aunque en ambos casos es evidente hay cavidades o de poros muy anchos abiertos al exterior, la presencia de una gran cantidad de material particulado en el interior de dichos poros tan solo se detecta en el caso de la muestra CD.

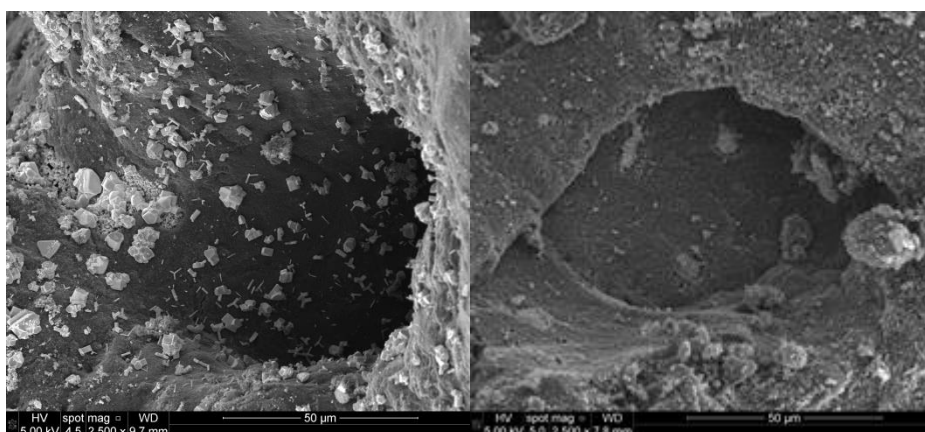


Figura 3.16. Micrografías SEM. Muestras: CD, (izda); S, (dcha).

3.3.1.4. Caracterización químico-superficial

3.3.1.4.1. Espectros FT-IR

Los espectros FT-IR registrados para GR y para MCA se muestran en la Fig. 3.17(a) y (b).

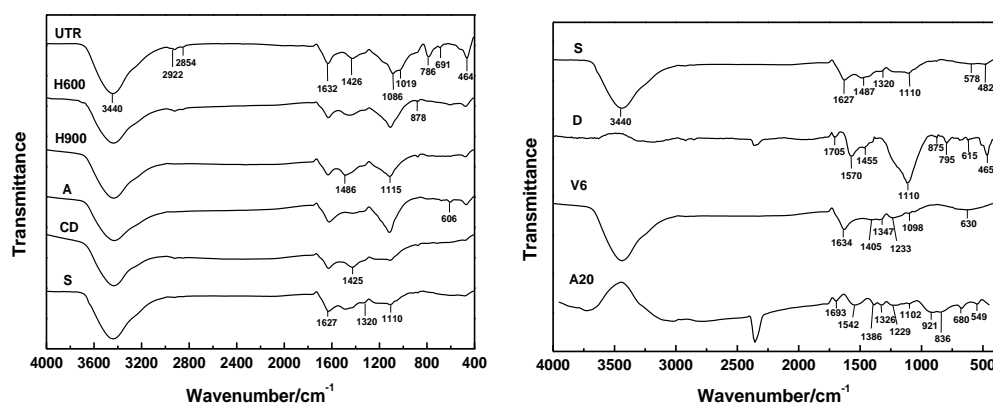


Figura 3.17. Espectros FT-IR. Muestras: GR2, (izqda); MCC, (dcha).

En general, los espectros obtenidos para GR y las muestras GR1-MCC exhiben la presencia de un pequeño número de bandas de absorción, que además son débiles, centradas a los número de ondas de $\approx 3440, 1700, 1630, 1100$, etc., cm^{-1} , las cuales son asignables a la vibración de tensión de enlaces O-H, C=O, C=C, C-O-C, etc.

3.3.1.4.2. pH del punto de carga cero

Los valores del pH_{pcc} se encuentran presentes en la Tabla 3.9. Como puede esperarse, el pH_{pcc} varía entre los valores de 10.4 para T-900 y 3.6 para D. En general, el pH_{pcc} es bastante

inferior a 7 (D), próximo a 6-7 (GR, A, V6, A20) y superior a 7 (T-600, T-900, CD, S), lo que da idea del carácter ácido-base de los MCA utilizados en la adsorción en disolución.

Tabla 3.9. Valores del pH_{pcc}

| Muestra | pH_{pcc} |
|---------|--------------------------|
| GR | 6.7 |
| T-600 | 9.0 |
| T-900 | 10.4 |
| A | 6.7 |
| CD | 9.2 |
| S | 10.2 |
| V6 | 7.1 |
| D | 3.6 |
| A20 | 5.8 |

3.3.2. Adsorción de *p*-clorofenol

3.3.2.1. Cinética

Los datos de concentración de la disolución de *p*-clorofenol (C , mol L^{-1}) en función del tiempo (t , h) obtenidos para las muestras GR2-MCC se ha representado gráficamente en la Fig. 3.18. En esta figura se observa que al principio la disminución de la C con t es rápida y que después es mucho menor el cambio producido en C . La disminución de C sigue la secuencia de variación $S \approx D > V6 > A > DC > T-900 > T-600$. Por tanto, la variación de $C = f(t)$ indica que la adsorción de *p*-clorofenol sigue una cinética más rápida con S y D . Ello no es de extrañar si se tiene presente que ambos adsorbentes poseen una textura porosa muy parecida en las zonas de micro-, meso- y macroporos (véanse los datos de la Tabla [3.9](#)), que ha de facilitar el proceso de difusión en los meso- y macroporos y la accesibilidad por tanto a los microporos, que es donde realmente tiene lugar en gran parte la adsorción. Sin embargo puede resultar algo sorprendente que el pH_{pcc} sea 3.6 para D y 10.2 para S (Tabla [3.9](#)). Con la muestra A20 la cinética del proceso de adsorción es muy rápida, mucho más que con D y S , lo que está perfectamente de acuerdo con el hecho de que la fibra de carbono sea un material con los microporos abiertos al exterior.

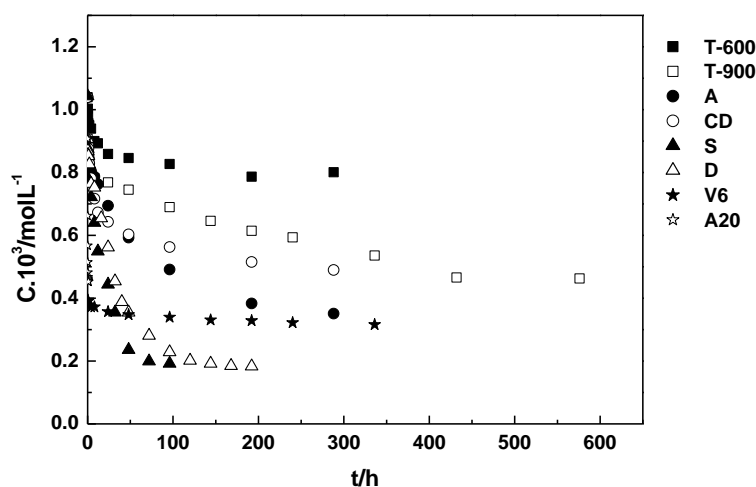


Figura 3.18. Adsorción de p-clorofenol. Cinética.

El ajuste de los datos $C = f(t)$ según los modelos cinéticos de pseudo-primer orden [56] (ecuación 2) de pseudo-segundo orden [57] (ecuación 3) ha dado lugar a los datos recogidos en la Tabla 3.9.

Tabla.3.9. Adsorción de p-clorofenol. Datos cinéticos y de equilibrio

| Muestras | Pseudo primer orden | | | Pseudosegundo orden | | |
|----------|---|-------|-------|---|-------|-------|
| | $q_e \cdot 10^6$ mol.g ⁻¹ | k_1 | r | $q_e \cdot 10^6$ mol.g ⁻¹ | k_2 | r |
| T-600 | 31,43 | 0,018 | 0,943 | 49,44 | 3551 | 0,996 |
| T-900 | 116,28 | 0,009 | 0,872 | 111,72 | 187 | 0,973 |
| A | 103,47 | 0,018 | 0,995 | 140,32 | 445 | 0,983 |
| CD | 70,11 | 0,017 | 0,987 | 110,42 | 1057 | 0,996 |
| S | 227,25 | 0,027 | 0,997 | 346,46 | 466 | 0,999 |
| D | 893,92 | 0,030 | 0,998 | 1007,49 | 49 | 0,992 |
| V6 | 15,27 | 0,012 | 0,983 | 147,17 | 5302 | 1,000 |
| A20 | 525,17 | 8,898 | 0,964 | 2290,18 | 67675 | 1,000 |

Los valores del coeficiente de correlación lineal (r), que en algunos caso son muy próximos a la unidad, prueban que los datos de $C = f(t)$ se ajustan mejor a una cinética de pseudo segundo orden que a una cinética de pseudoprimer orden. Los resultados obtenidos para nuestros sistemas de adsorción están en acuerdos con los obtenidos previamente por Tseng et al. [58] y Wu et al. [59] en estudios realizados sobre la adsorción de p-clorofenol por carbones activados preparados a partir de diferentes precursores de origen agrícola.

3.3.2.2. Isotermas

Las isotermas de adsorción de p-clorofenol que se han medido utilizando los diferentes MCA pueden observarse en la Fig. 3.18. La aplicación de los modelos de las isotermas de Langmuir y Freundlich ha permitido obtener los datos recogidos en la Tabla 3.10.

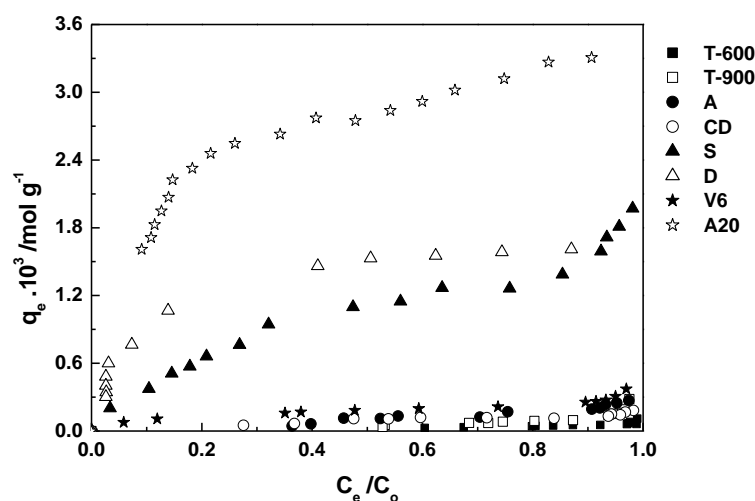


Figura 3.19. Adsorción de p-clorofenol. Isotermas de adsorción.

A la vista de la Fig. 3.18 se deduce que la afinidad de p-clorofenol por las muestras T-600, T-900, A, CD y V6 es baja, ya que la adsorción comienza a valores altos de C_e / C_0 . Este comportamiento se asocia con el pobre desarrollo de la porosidad que presentan estos adsorbentes. Sin embargo, el comportamiento adsorbente es mucho mejor en el caso de la muestra S. Como se ha comentado antes, esta muestra en particular tiene una amplia distribución de porosidad (Tabla 3.8.). El pH de la disolución inicial de p-clorofenol inicial es ≈ 5 , de modo que a este pH la sustancia ha de estar ligeramente disociada, como lo demuestra el alto valor de pK_a ($pK_a=9.37$). Por lo tanto, es probable que la adsorción del p-clorofenol tenga lugar principalmente por interacciones electrostáticas $\pi-\pi$ entre electrones pertenecientes al anillo aromático del adsorbato y las capas gráficas del negro de carbón [60]. Para esta misma muestra, la cantidad retenida experimenta un gran incremento en valores de C_e / C_0 próximos a la unidad, tal vez debido a la adsorción en multicapa. Las isotermas de adsorción muestran también que la afinidad adsorbato/adsorbente es aún mayor en el caso de A20 y D. La isoterma determinada con D, que es típica de un carbón activado, presenta una primera rama ascendente de alta pendiente, relacionada con la formación de una monocapa de soluto sobre la superficie del adsorbente. La segunda rama de poca pendiente suele definirse una vez que se ha completado

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

la primera capa y, una vez que se haya superado una barrera de energía para que continúe el proceso, tiene lugar la adsorción en multicapa. La cantidad retenida en todo el intervalo de valores C_e/C_0 disminuye según $A20 > D > S$.

Los valores de las constantes obtenidos aplicando las ecuaciones de Langmuir y Freundlich a los datos del equilibrio de adsorción de p-clorofenol por los MCA se muestran en la Tabla 3.10. Como puede observarse, los datos de equilibrio se ajustan mejor la ecuación de Langmuir que a la de Freundlich para S y MCC. Los valores de Q^0 varían según $A20 > S > D > V6$. Sin embargo, se ha de hacer notar que para K_F la secuencia de variación es $S > V6 > D > A20$. Los valores de $1/n$ indican que la superficie del adsorbente es más heterogénea según $A20 > D > V6 > S$ [63].

Tabla 3.10. Adsorción de p-clorofenol. Parámetros de las ecuaciones de Freundlich y Langmuir

| Muestras | Freundlich | | | Langmuir | | |
|----------|------------|------------------|-------|------------------|-------------------|-------|
| | 1/n | $k_F \cdot 10^5$ | r | $Q^0 \cdot 10^5$ | $b \cdot 10^{-3}$ | r |
| T-600 | 1,71 | 1040878,41 | 0,993 | -6,65 | -0,54 | 0,968 |
| T-900 | 1,23 | 60743,53 | 0,984 | -1,44 | -0,97 | 0,927 |
| A | 1,55 | 1275263,71 | 0,933 | 69,23 | 0,49 | 0,917 |
| CD | 0,80 | 4980,81 | 0,933 | 66,07 | 0,42 | 0,582 |
| S | 0,56 | 9865,07 | 0,987 | 288,81 | 1,94 | 0,992 |
| D | 0,42 | 3,54 | 0,960 | 178,63 | 10,89 | 0,999 |
| V6 | 0,48 | 771,61 | 0,966 | 29,31 | 4,27 | 0,977 |
| A20 | 0,28 | 2,33 | 0,970 | 359,38 | 8,98 | 0,997 |

3.4. SISTEMAS GPC1-IM

3.4.1. Estudio de GPC1

3.4.1.1. Preparación

En la Tabla 3.11 se resumen los métodos seguidos en la preparación de las muestras de MCA pertenecientes a GPC1 que, partiendo de una mezcla de GR, PET y CV en la proporción 1:1:1, fueron preparadas por tratamiento térmico en N_2 o por activación en atmósfera de aire, CO_2 o vapor de agua en una determinadas condiciones de calentamiento. Asimismo se indican los valores del rendimiento del proceso de preparación de los MCA y las notaciones utilizadas para estas muestras.

Tabla 3.11. Preparación de MCA a partir de GR, PTE y CV en la proporción 1:1:1.
Rendimiento del proceso y notaciones

| Material de partida | Atmosfera | T/°C | t/h | Rendimientos/% | Notaciones |
|---------------------|-------------------------|------|-----|----------------|------------|
| M | N ₂ | 600 | 2 | 24.4 | M600 |
| M | N ₂ | 900 | 2 | 23.4 | M900 |
| M | Aire | 400 | 2 | 25.5 | MA |
| M600 | Aire | 400 | 2 | 58.8 | M600A |
| M | CO ₂ | 850 | 2 | 18.2 | MCD |
| M900 | CO ₂ | 850 | 2 | 54.9 | M900CD |
| M | H ₂ O(vapor) | 750 | 2 | 21.9 | MS750 |
| M | H ₂ O(vapor) | 800 | 2 | 17.0 | MS800 |
| M | H ₂ O(vapor) | 850 | 2 | 12.3 | MS850 |
| M | H ₂ O(vapor) | 900 | 2 | 7.3 | MS900 |
| M | H ₂ O(vapor) | 850 | 1 | 17.2 | MS850-1 |
| M | H ₂ O(vapor) | 850 | 0.5 | 19.5 | MS850-1/2 |
| M900 | H ₂ O(vapor) | 850 | 2 | 75.9 | M900S |

Según los datos de la citada Tabla 3.11, el rendimiento es solo un poco menor para M900 que para M600, como era de prever en vista del comportamiento térmico de los materiales de partida (véase la Fig. ¿?), y varía según las secuencias:

MA > MCD > MS850,

M900S > M600A > M900CD,

MS750 > MS800 > MS850 > MS900 y

MS850-1/2 > MS850-1 > MS850.

Por tanto, en vista de estos resultados es evidente la influencia del agente activante, la temperatura de tratamiento térmico y el tiempo isotérmico en el rendimiento. El mayor rendimiento para M900S que para M600A y M900CD sugiere que la difusión del H₂O(vapor) en poros de C900 está de alguna forma obstaculizada y que esto mitiga su acción de activación [6]. Otros factores como la dependencia de la reactividad del agente activante de la temperatura de activación ha de influir también sobre el consumo de materia y en último extremo sobre el rendimiento del proceso. Si en lugar del producto desvolatilizado lo que se activa la mezcla de

partida de forma directa, es obvio que el rendimiento del proceso es mucho más bajo, como ejemplo, dicho rendimiento es del 75.9 % para M900S y el 12.3 % para MS850. Activando de dicha forma, el rendimiento es más elevado con aire y más bajo con H₂O(vapor), lo que prueba la influencia del método de activación sobre el rendimiento del proceso de preparación de los MCA.

3.4.1.2. Cenizas

Los datos del contenido de cenizas determinados para las muestras GPC1 se han recopilado en la Tabla 3.13. Como puede observarse, el contenido de cenizas es elevado para todas las muestras de MCA, variando entre el 6.8% para M900CD y el 22% para MS850. Claramente, la única excepción a la regla es la citada muestra M900CD. También es relativamente el contenido de cenizas del 10.4% obtenidos para MCD. En general, el contenido de cenizas es mayor para los MCA que para el GR, que es el componente de M con un mayor contenido de cenizas (7.1%). Ello es así debido a las grades pérdidas de masa producidas como consecuencia de la preparación de las muestras y la concentración de materia inorgánica en los productos finales resultantes.

Tabla 3.13. Contenido de cenizas. Muestras:GPC1

| Muestra | Cenizas/% |
|-----------|-----------|
| M600 | 11.5 |
| M900 | 10.7 |
| MA | ¿? |
| M600A | 13.9 |
| MCD | 10.4 |
| M900CD | 6.8 |
| MS750 | 13.9 |
| MS800 | 13.1 |
| MS850 | 22.0 |
| MS900 | 15.6 |
| MS850-1 | 9.8 |
| MS850-1/2 | 12.7 |
| M900S | 10.3 |

3.4.1.3. Morfología

La Fig. 3.22, a modo de ejemplo, muestra la micrografía SEM realizada a la muestra MS850. En la misma se observa con total claridad la presencia de cavidades o poros de gran tamaño que se encuentra casi completamente llenos y por tanto obstruidos por un material que, por su aspecto un tanto particulado, no parece que sea el mismo material que el que forma parte del propio sustrato.

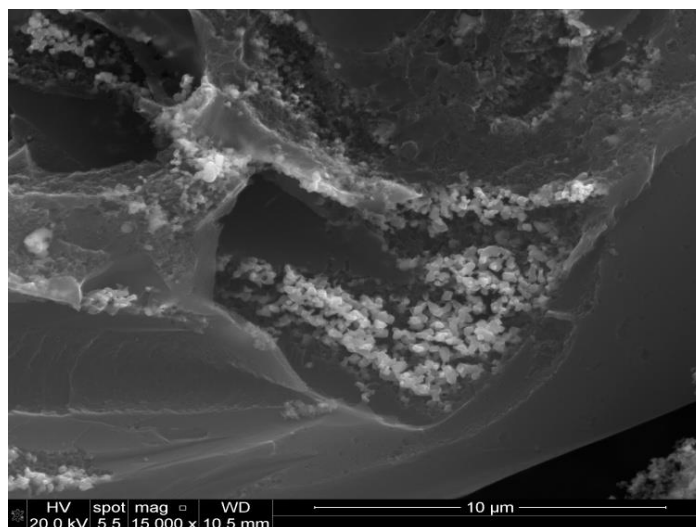


Figura 3.22. Micrografía SEM. Muestra: MS850.

3.4.1.4. Difracción de rayos X

El difractograma de rayos X obtenido también para MS8500 antes mencionada (Fig 3.23) muestra una serie de picos de difracción de gran intensidad que denotan la presencia en la muestra de especies químicas inorgánicas con un elevado grado de cristalinidad. La presencia de materia inorgánica en la muestra está de acuerdo con su elevado contenido de cenizas, 22.0%. En relación el contenido de materia inorgánica en las muestras, no se debe excluir la posible eliminación a partir de M de componentes inorgánicos que son inestables térmicamente o que reaccionan con los productos de reacción de activación y forma volátil.

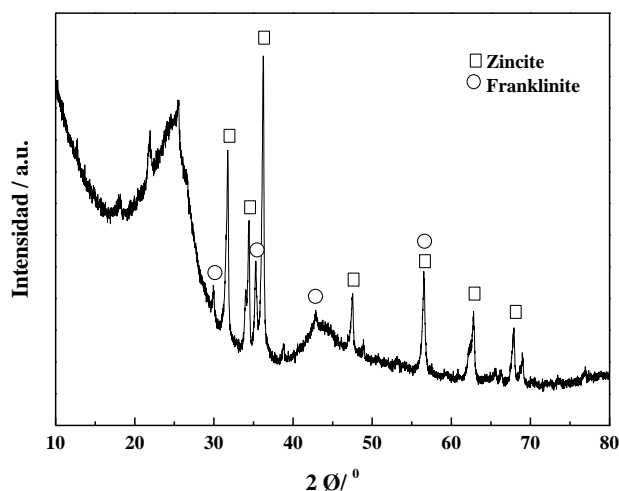


Figura 3.23. Difractograma de rayos-X. Muestra: MS850.

3.4.1.5. Caracterización textural

En el estudio que se ha llevado a cabo en la caracterización textural de las muestras GPC1 por los métodos habituales se han medido las isothermas de adsorción que se encuentran representadas gráficamente en la Fig. 3.20. A pesar de que en la preparación los MCA se ha empleado una mezcla de los tres materiales de partida, es de hacer notar que la forma de las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ sigue siendo la misma que la que se ha descrito ya antes para los productos desvolatilizados y los productos activados preparados a partir de GR. En el caso de las muestras GPC1, como único rasgo digno de mención, cabe destacar la posición relativa ocupada en eje de ordenadas por las isothermas determinadas para MS850 y M900S, que indica un grado de desarrollo de la porosidad notablemente mayor cuando como agente activante se utiliza H_2O (vapor). Además, el aumento de la porosidad es algo mayor cuando la preparación de la muestra se lleva a cabo en las dos etapas sucesivas de desvolatilización y activación, en lugar de directamente en una sola etapa en la que los dos procesos tienen lugar de forma simultánea.

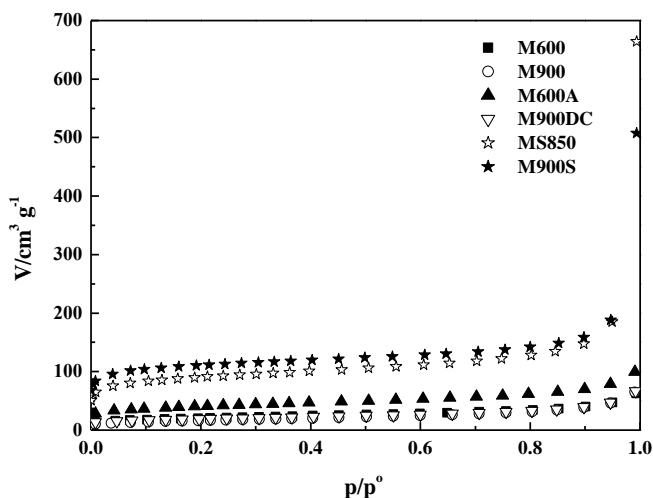


Figura 3.20. Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C.

Por otra parte, las curvas de penetración de mercurio, obtenidas en la realización de las pruebas de porosimetría, para las mismas muestras de MCA pueden observarse en la Fig. 3.20. Esta figura muestra que la distribución de porosidad en las regiones de meso- y macroporos es muy parecida en el caso de todas las muestras estudiadas, en las que predomina la presencia de macroporos estrechos y mesoporos anchos. Estos resultados son muy interesantes si se tiene en cuenta que las muestras GPC1 se han preparado utilizando una mezcla de tres componentes, desvolatilizando a dos temperaturas, activando en tres atmósferas diferentes y por activación en dos o en una única etapa. No obstante, es digno de mención y también de resaltar que la distribución de tamaños de poro es más estrecha en las muestras que poseen un mayor desarrollo de la porosidad, tal como se prueba por la mayor pendiente de la curva del volumen acumulado de poros. A modo de ejemplo ilustrativo, pueden compararse las curvas de M900 y MS850.

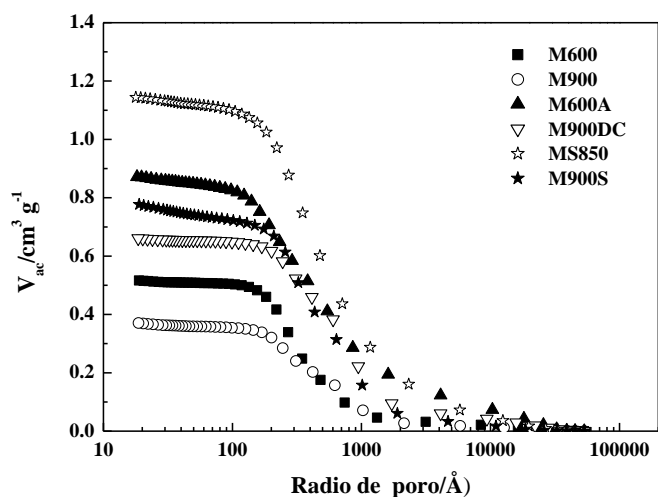


Figura 3.21. Volumen acumulado de poros frente al radio de poro.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de las isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C, las curvas de intrusión de mercurio y las densidades medidas por desplazamiento de helio y mercurio, efectuando previamente los cálculos necesarios, se han obtenido los valores del área superficial específica (S_{BET}) y los volúmenes de poros (W_0 , V_{me-p} , V_{ma-p} , V_T y V'_T) que se encuentran en la Tabla 3.12. A la vista de estos datos se deduce que la microporosidad se reduce de forma significativa con el aumento de la temperatura de desvolatilización de M desde 600 °C a 900 °C, lo que puede deberse a un efecto de dilatación térmica de alguno de los componentes químicos de M o a un encogimiento de poros efecto de la mayor intensidad del calentamiento a la temperatura más alta. Además, el grado de desarrollo de la microporosidad es notablemente mayor para MS900 y M900S que para las parejas MCD y M900CD y MA y M600A. Por lo tanto, el H₂O(vapor) es un agente activante más efectivo que el aire y el CO₂ con respecto a la formación de microporos. Con H₂O(vapor), S_{BET} es 340 m² g⁻¹ y W_0 es 0.22 cm³g⁻¹ para MS900. Sin embargo, V_{me-p} y V_{ma-p} no solo presentan valores elevados para MS850 y M900S, sino también para MA y M600A. En consecuencia, los tratamientos de activación con H₂O(vapor) y con aire dan lugar a la creación de poros más anchos. Con ambos agentes activantes el desarrollo de la macroporosidad es mucho mayor que el de la mesoporosidad. Así, V_{me-p} = 0.23 cm³g⁻¹ y V_{ma-p} = 0.92 cm³g⁻¹ para MS850. V_T es 1.33 cm³g⁻¹ para MS850. Por último, V'_T es mucho más alto que V_T para el conjunto de todas las muestras, lo que puede estar relacionado con la composición química de alguno de los componentes de M y más concretamente con la presencia en el mismo de productos con densidades muy diferentes.

Tabla 3.12. Parámetros texturales. Muestras: GPC1.

| Muestra | $S_{BET}/$ m ² g ⁻¹ | $W_0/$ cm ³ g ⁻¹ | $V_{me-p}/$ cm ³ g ⁻¹ | $V_{ma-p}/$ cm ³ g ⁻¹ | $V_T/$ cm ³ g ⁻¹ | $\rho_{He}/$ gcm ⁻³ | $\rho_{Hg}/$ gcm ⁻³ | $V'_T/$ cm ³ g ⁻¹ |
|---------|--|---|--|--|---|-----------------------------------|-----------------------------------|--|
| M600 | 67 | 0.03 | 0.15 | 0.37 | 0.55 | 1.77 | 0.25 | 1.44 |
| M900 | 54 | 0.02 | 0.09 | 0.28 | 0.39 | 1.71 | 0.28 | 2.98 |
| MA | 25 | 0.01 | 0.23 | 0.56 | 0.80 | 1.95 | 0.23 | 3.84 |
| M600A | 128 | 0.05 | 0.24 | 0.63 | 0.94 | 1.89 | 0.20 | 4.47 |
| MCD | 178 | 0.08 | 0.09 | 0.37 | 0.54 | 1.81 | 0.28 | 3.02 |
| M900CD | 60 | 0.03 | 0.08 | 0.58 | 0.69 | 1.94 | 0.29 | 2.93 |
| MS750 | 121 | 0.09 | 0.13 | 0.61 | 0.83 | 2.02 | 0.41 | 1.94 |
| MS800 | 182 | 0.14 | 0.10 | 0.25 | 0.49 | 1.89 | 0.39 | 2.03 |
| MS850 | 236 | 0.18 | 0.23 | 0.92 | 1.33 | 2.01 | 0.33 | 2.53 |

| Muestra | $S_{\text{BET}}/$ m^2g^{-1} | $W_0/$ cm^3g^{-1} | $V_{\text{me-p}}/$ cm^3g^{-1} | $V_{\text{ma-p}}/$ cm^3g^{-1} | $V_{\text{T}}/$ cm^3g^{-1} | $\rho_{\text{He}}/$ gcm^{-3} | $\rho_{\text{Hg}}/$ gcm^{-3} | $V_{\text{T}}/$ cm^3g^{-1} |
|-----------|--|--------------------------------------|--|--|---|--|--|---|
| MS900 | 340 | 0.22 | 0.00 | 0.09 | 0.31 | 2.13 | 0.21 | 4.29 |
| MS850-1 | 159 | 0.11 | 0.06 | 0.24 | 0.41 | 1.81 | 0.40 | 1.95 |
| MS850-1/2 | 258 | 0.22 | 0.02 | 0.23 | 0.44 | 1.82 | 0.33 | 2.48 |
| M900S | 324 | 0.21 | 0.16 | 0.62 | 0.99 | 1.74 | 0.51 | 1.39 |

El efecto de la activación con el vapor de agua y el aire sobre la porosidad también sugiere que su difusión en M y C900 o C600 está de alguna manera obstaculizada. Ya se ha comentado antes la importancia que puede tener la geometría molecular en relación con el tamaño de los poros creados como consecuencia del proceso de activación. En el caso de la actuación del aire y el H₂O(vapor) se ha de tener presente asimismo que ambos agentes están diluidos por N₂ y que debido a una difusión restringida es posible que su acción resulte más concentrada y por tanto más efectiva que con el CO₂, lo que podría dar lugar a la creación de poros de mayor tamaño. A una menor difusión del agente también puede contribuir el hecho de que M sea una mezcla heterogénea de tres componentes y que algunos de ellos (es decir GR) se caracterice por poseer una composición química compleja, por lo que no sería sorprendente – como se demuestra por los resultados obtenidos por otros métodos de análisis- que durante el proceso de gasificación de átomos de carbono materia presente en el material se encuentre obstruyendo y bloqueando porosidad.

3.4.1.6. Caracterización químico-superficial

3.4.1.6.1. Espectros FT-IR

Los espectros FT-IR registrados para una serie de MCA seleccionados se muestran en la Fig. 3.24. Las características más destacadas son el pico a 1715 cm⁻¹ en el espectro de M600A y la banda ancha a 3456 cm⁻¹ en los espectros de M900S y MS850. El primer rasgo espectral es atribuible a vibraciones $\nu(\text{C}=\text{O})$ en grupos de ácido carboxílico y el segundo a vibraciones $\nu(\text{O}-\text{H})$ en grupos hidroxilo. Dado que las muestras M900S y MS850 se han preparado por tratamiento térmico de M900 y M, respectivamente, en H₂O(vapor) a altas temperaturas y los grupos OH presentes en la superficie de los materiales carbonosos son generalmente bastante inestable térmicamente [7], es posible que dichos grupos hayan formado después de la preparación de las muestras por oxidación de carbono o hidroxilación de la materia inorgánica.

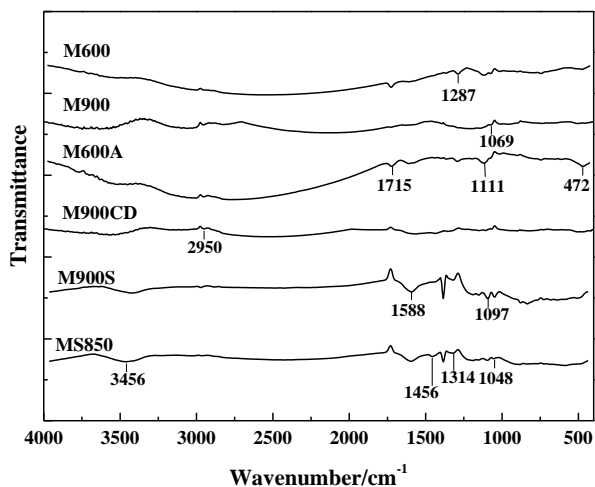


Figura 3.24. Espectros FT-IR

3.4.1.6.2. pH punto de carga cero

Los valores del pH_{pcc} medido para las muestras GPC1 se encuentran en la Tabla 3.13. Como puede observarse, el pH_{pcc} presenta un valor muy parecido para una gran parte de las muestras preparadas en el presente estudio, variando entre 8.0 para MCD y 10.3 para M900. Como únicas excepciones a la regla, el pH_{pcc} es 7.3 para M600, 6.9 para M y 6.8 para M600A; esto es el producto desvolatilizado a 600 °C y las dos muestras preparadas a partir del mimos por activación en aire.

Tabla 3.13. Valores del pH_{pcc} . Muestras:GPC1

| Muestra | pH_{pcc} |
|---------|------------|
| M600 | 7.3 |
| M900 | 10.3 |
| MA | 6.9 |
| M600A | 6.8 |
| MCD | 8.0 |
| M900CD | 9.0 |
| MS750 | 9.1 |
| MS800 | 9.6 |
| MS850 | 9.8 |

| Muestra | pHpcc |
|-----------|-------|
| MS900 | 9.5 |
| MS850-1 | 9.3 |
| MS850-1/2 | 9.7 |
| M900S | 9.7 |

3.4.2. Adsorción de iones metálicos

En el estudio de la adsorción de IM en disolución acuosa no solo se utilizaron sistemas formados por el adsorbente y un único ion metálico, sino también sistemas con tres iones metálicos, en disolución (Tabla 2.6). Se procedió de dicha forma en la realización de las experiencias tanto de la cinética como del equilibrio en el estudio del proceso de adsorción.

3.4.2.1. Cinética

Los datos experimentales de la concentración de la disolución adsorbato (C , molL⁻¹) en función del tiempo de adsorción (t , h) que se han obtenido para los iones Ni²⁺, Mn²⁺ o Fe³⁺ se encuentran representadas de forma gráfica en las Figs. 3.25-27, respectivamente. Como era de prever, la cinética del proceso de adsorción no solo depende del in metálico, sino también del MCA. La cinética es más rápida según la secuencia Mn²⁺>Fe³⁺>Ni²⁺. El radio iónico es 0.78 Å para Ni²⁺, 0.91 Å para Mn²⁺ y 0.67 Å para Fe³⁺ [5]. En vista de los resultados cinéticos obtenidos para los iones Ni²⁺ y Mn²⁺ parece que un factor importante en relación con la cinética es el tamaño iónico, que puede controlar la fuerza de las interacciones con los dipolos de la molécula de agua (serían interacciones ion-dipolo) y por lo tanto la movilidad iónica en el seno la disolución de adsorbato en contacto con el adsorbente. Sin embargo, el hecho de que la cinética sea más rápida para un ión más pequeño como el ion Fe³⁺, que posee además una carga más alta que los iones Ni²⁺ y Mn²⁺, aboga por la influencia de los efectos de difusión en poros del adsorbente durante el proceso de adsorción.

La cinética de adsorción más rápida de los iones Ni²⁺ y Mn²⁺ en el caso de los adsorbente M900S y MS850 que para los otros MCA, en particular M600 y M600A. El comportamiento mostrado por el par de muestras preparadas por activación con H₂O(vapor) de M900 y M está en línea con el mejor desarrollo de estructuras de meso y macroporo en el caso de dichas muestras, ya que la presencia de poros de gran tamaño en el adsorbente es esencial para una

rápida difusión de la disolución de adsorbato hacia los sitios activos de adsorción que se encuentran en gran parte localizados en la superficie de los microporos del adsorbente. Se ha aclarado que aunque M600 y M600A tienen también una meso- y macroporosidades bien desarrolladas, su microporosidad puede que no sea fácilmente accesible al adsorbato y que la cinética del proceso sea por tanto lenta. De hecho, es bien conocido que los materiales carbonosos carbonizados suelen poseer una porosidad incipiente que está bloqueada por productos de la pirólisis y que es por lo tanto inaccesible incluso a moléculas pequeñas de un gas como N_2 , lo que estaría en línea con el bajo valor W_0 obtenido para M600 ($0,03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). La microporosidad obstruida también se puede encontrar en M600A debido a la inaccesibilidad de la materia no organizada presente en M600 al aire durante el proceso de activación, dado que W_0 ($0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) es también bajo para esta muestra.

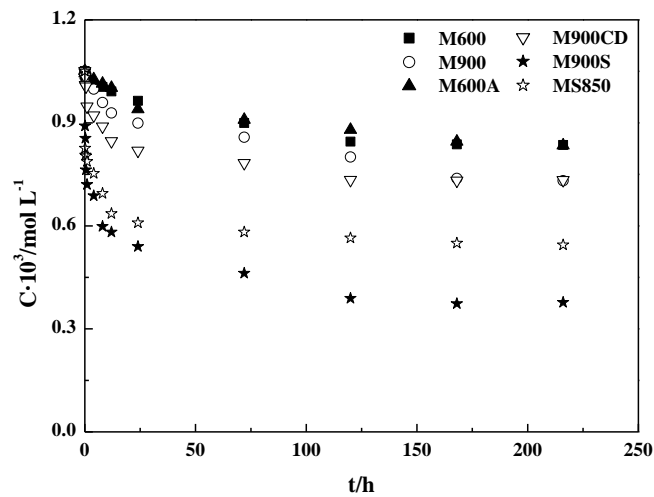


Figura. 3.25 Adsorción de Ni^{2+} . Cinética

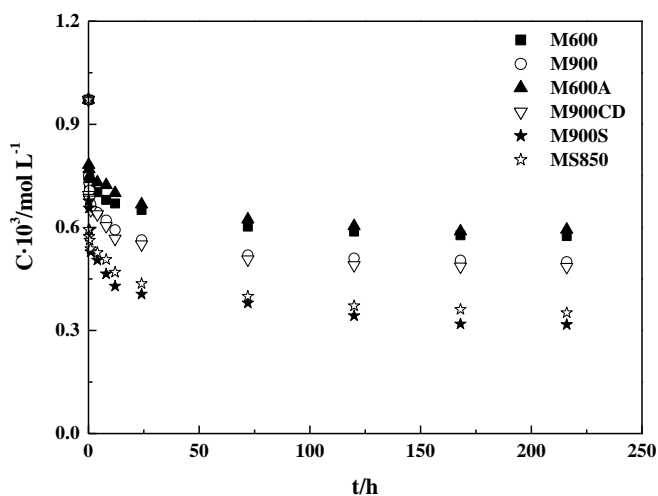


Figura. 3.26. Adsorción de Mn^{2+} . Cinética

La cinética del proceso de adsorción del ion Fe^{3+} (ver Fig. 3.27) es es más rápida para las muestras M900CD, M900S y MS850 y especialmente para M600A. Ello era de esperar en el caso de M900 y MS850 debido al gran desarrollo de la meso y macroporosidad en estos adsorbentes. Además, los contenidos de meso- y macroporos son también relativamente elevados en M900CD ($V_{\text{me-p}}, 0,08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ $V_{\text{ma-p}}, 0,58 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Con M600A, la mayor parte de la cantidad inicial de Fe^{3+} presente en la disolución se adsorbe casi de forma instantánea. Sin embargo, en relación con el comportamiento exhibido por esta muestra, debe tenerse en cuenta que Fe^{3+} forma complejos muy estables con grupos hidroxilo y grupos carboxilo [1] y que, como se indica en la bibliografía, grupos carboxílicos están presentes en M600A, pudiendo ser muy fácilmente accesible al ion Fe^{3+} desde su disolución acuosa y participar así en el proceso de adsorción. Además es posible que el ion Fe^{3+} , que es más pequeño que los iones Ni^{2+} y Mn^{2+} , pueda adsorberse en una fracción de sitios activos de acceso prohibido a los otros dos iones metálicos. Un factor que puede influir de forma decisiva sobre la cinética en el caso del ion Fe^{3+} , dado que posee elevada carga y pequeño tamaño, es su hidrólisis, lo que originaría una disminución muy del pH de la disolución y a que el ion se encontrara en parte al menos en estado libre [artículo nuestro, *Arabian Journal of Chemistry*], siendo en dicho estado más favorable entonces su difusión y adsorción.

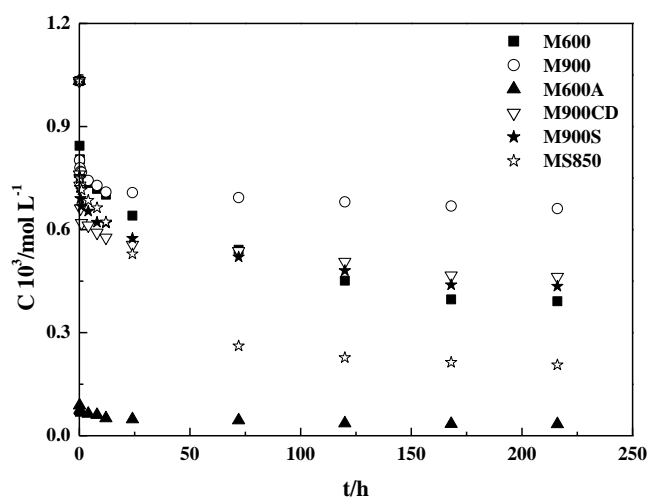


Figura. 3.27 Adsorción de Fe^{3+} . Cinética

Las representaciones gráficas de $C = f(t)$ para los iones Ni^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{3+} cuando en la adsorción se utiliza una disolución de los tres componentes y MS850 (esta muestra fue elegida de entre todos los MCA preparados en base sobre todo a sus propiedades texturales) pueden observarse en la Fig. 3.28. Si se comparan las respectivas gráficas de las Figs. 3.25-27 se deduce que la presencia simultánea de los tres iones metálicos en la disolución de adsorbato influye de

una forma muy negativa sobre la cinética del proceso de adsorción. El efecto es menos significativo en el caso del ion Fe^{3+} , que es el ión metálico que más interfiere en dicho proceso para los iones Ni^{2+} y Mn^{2+} . Además, la adsorción en función del tiempo de contacto con el adsorbente es muy parecida para los iones Ni^{2+} y Mn^{2+} . El tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción/desorción en el sistema es notablemente más corto para los iones Ni^{2+} y Mn^{2+} que para el ion Fe^{3+} . Si el proceso de adsorción se produjera por un mecanismo de intercambio iónico, la adsorción sería favorable para el ion Fe^{3+} debido a su mayor potencial iónico en comparación con los iones Ni^{2+} y Mn^{2+} . Aunque también debe tenerse en cuenta el cambio de concentración producido en la disolución para los diversos iones metálicos durante todo el tiempo de adsorción.

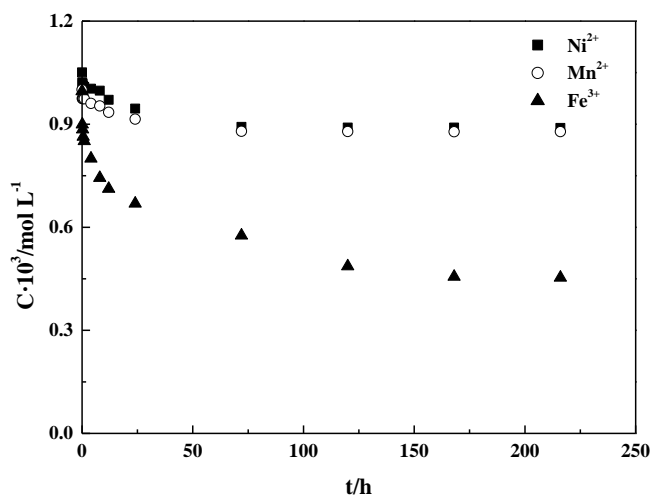


Figura. 3.28 Cinética de adsorción de Ni^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{3+} en disolución acuosa de tres componentes. Muestra: MS850

Los datos cinéticos se han ajustado a un modelo cinético pseudo-primer orden²¹⁹ y a un modelo cinético de pseudo-segundo orden mediante la ecuación de Lagergren²¹⁹ y la ecuación de Ho y Mackay²²⁰, respectivamente. Los valores resultantes de las constantes cinéticas (q_e , k_1 , k_2) y el coeficiente de correlación lineal (r) se encuentran en la Tabla 3.14-15. Los valores de r indican los datos experimentales de adsorción se ajustan muy bien según la ecuación cinética de pseudo-segundo orden, pues r varía entre 0.990-1.000.

Tabla 3.14. Datos cinéticos y de equilibrio. Modelo de pseudo-primer orden

| Sistema | Ion | t _e (h) | q _e · 10 ⁴ (experimental) | q _e · 10 ⁴ | k ₁ | r |
|------------------|------------------|--------------------|---|----------------------------------|----------------|-------|
| Un componente | Ni ²⁺ | 120 | 0.330 | 0.254 | 0.054 | 0.985 |
| | Mn ²⁺ | 120 | 0.325 | 0.244 | 0.028 | 0.986 |
| | Fe ³⁺ | 168 | 1.353 | 0.977 | 0.020 | 0.985 |
| Tres componentes | Ni ²⁺ | 168 | 1.259 | 0.574 | 0.026 | 0.960 |
| | Mn ²⁺ | 120 | 1.538 | 0.467 | 0.021 | 0.991 |
| | Fe ³⁺ | 72 | 2.056 | 1.371 | 0.030 | 0.996 |

Tabla 3.15. Datos cinéticos y de equilibrio. Modelo de pseudo-segundo orden

| Sistema | Ion | t _e (h) | q _e · 10 ⁴ (experimental) | q _e · 10 ⁴ | k ₂ | r |
|------------------|------------------|--------------------|--|----------------------------------|----------------|-------|
| Un componente | Ni ²⁺ | 120 | 0.330 | 0.357 | 7378 | 0.995 |
| | Mn ²⁺ | 120 | 0.325 | 0.336 | 4160 | 0.998 |
| | Fe ³⁺ | 168 | 1.353 | 1.376 | 986 | 0.996 |
| Tres componentes | Ni ²⁺ | 168 | 1.259 | 1.264 | 3678 | 1.000 |
| | Mn ²⁺ | 120 | 1.538 | 1.544 | 3539 | 1.000 |
| | Fe ³⁺ | 72 | 2.056 | 1.274 | 5215 | 0.990 |

3.4.2.2. Isotermas

Las gráficas de la cantidad retenida en el equilibrio de adsorción, q_e (mol g⁻¹), frente a la concentración relativa de equilibrio, Ce/C₀ para los sistemas de adsorción formados por los tres iones Ni²⁺, Mn²⁺ y Fe³⁺ por separado en disolución acuosa y serie de muestras de MCA seleccionados pueden observarse en las Figs. 3.29-3.31. La forma de las isotermas de adsorción pone de manifiesto i que para los sistemas de adsorción estudiados la afinidad adsorbente/adsorbente es generalmente baja. A la vista de dichas figuras se constata que para la mayoría de los sistemas de adsorción, el proceso solamente tiene lugar en gran a altos valores de Ce/C₀. Para un cierto número de MCA, la afinidad es mayor para el ion Fe³⁺ que para los iones Ni²⁺ y el Mn²⁺. Estos resultados sugieren que de los dos mecanismos de adsorción propuestos por Moreno-Castilla y col. [8] para la adsorción de iones metálicos en disolución acuosa, el mecanismo de la esfera sería el más probable en el caso de la adsorción de los iones Ni²⁺, Mn²⁺ y Fe³⁺ por MS850, mientras que el mecanismo de pérdida de moléculas de agua de la esfera de

coordinación del Fe^{3+} parece ser menos probable que tenga lugar en comparación con las esferas de coordinación de los iones Ni^{2+} y Mn^{2+} .

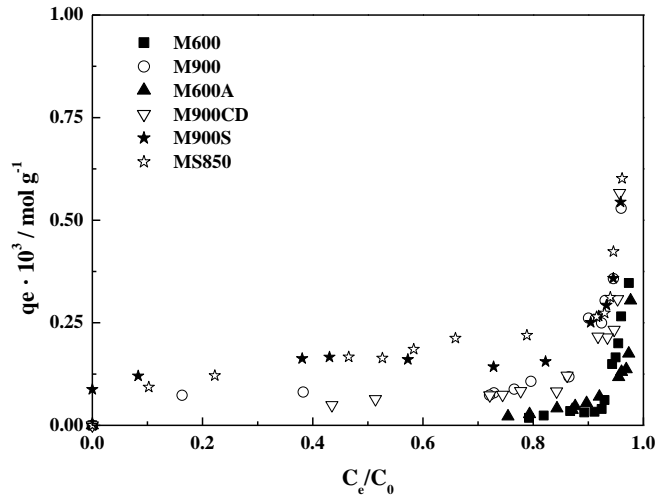


Figura 3.29. Isothermas de adsorción del ion Ni^{2+} .

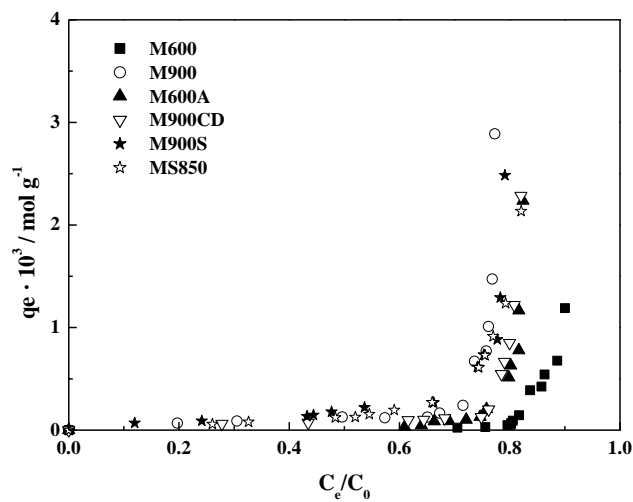


Figura 3.30. Isothermas de adsorción del ion Mn^{2+} .

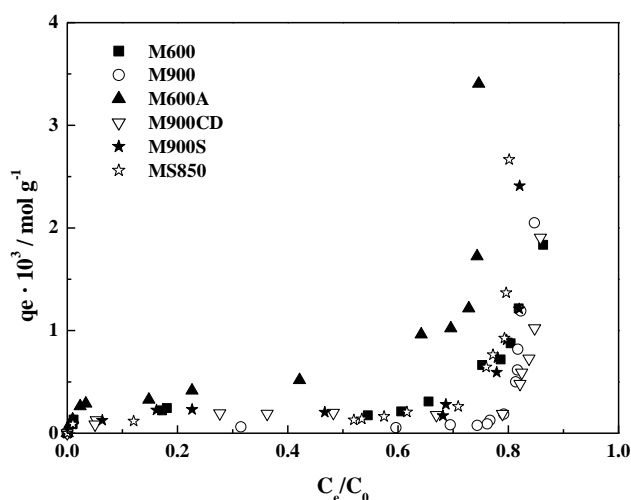


Figura 3.31. Isothermas de adsorción del ion Fe^{3+} .

En relación con la adsorción simultánea de los tres iones metálicos la disolución acuosa por MS850, las isothermas se encuentran representadas gráficamente en la Fig. 3.32. A partir de las isothermas de adsorción medidas utilizando las disoluciones de adsorbato de un único componentes y de los tres componentes se hace evidente la existen de un fuerte efecto competitivo de los iones metálicos por sitios de adsorción presentes en la superficie del adsorbente. Se puede comprobar que la adsorción de los iones Ni^{2+} y Mn^{2+} solo comienzan a altos valores de C_e/C_0 (> 0.7). Por lo tanto, la adsorción bajo condiciones de equilibrio es más favorable para el ion Fe^{3+} que para los iones Ni^{2+} y Mn^{2+} . El Fe^{3+} es el ión que más interfiere en la adsorción simultánea de los tres iones metálicos en disolución acuosa.

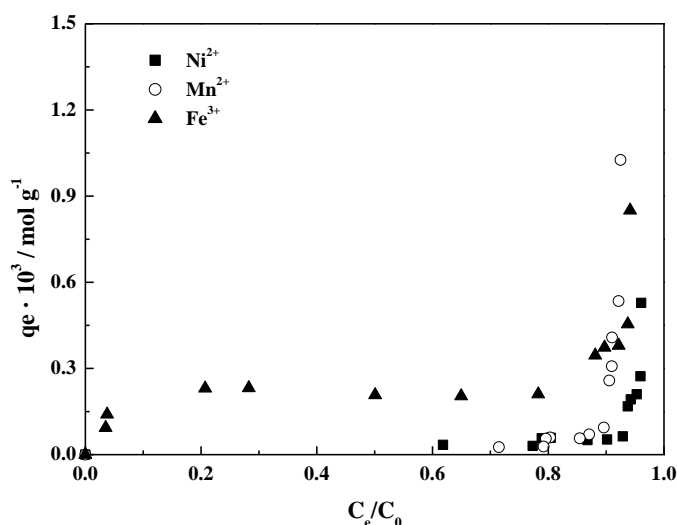


Figura. 3.32. Isothermas de adsorción simultánea de los iones Ni^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{3+} . Muestra: MS850.

3.5. SISTEMAS GPV2-AM

3.5.1. Estudio de los GPV2

3.5.1.1. Preparación

En la Tabla 3.16 se indican las condiciones de preparación de los MCA pertenecientes a GPV, los valores del proceso de preparación de las muestras y las notaciones que se han asignado a estas de las muestras.

Tabla 3.16. Preparación de las muestras GPV2. Valores del rendimiento y notaciones

| Material de partida/mezcla | Proporción | Atmósfera | T ^a °C | Tiempo isotermico h | Rendimientos % | Notaciones |
|----------------------------|------------|---------------------|----------------------|------------------------|-------------------|------------|
| GR | | N ₂ | 900 | 2 | 40.1 | T900 |
| PET | | N ₂ | 900 | 2 | 17.1 | P900 |
| CV | | N ₂ | 900 | 2 | 18.1 | V900 |
| GR | | H ₂ O(v) | 850 | 2 | 24.1 | TS |
| PET | | H ₂ O(v) | 850 | 2 | 13.7 | PS |
| CV | | H ₂ O(v) | 850 | 2 | 12.2 | VS |
| GR/PET | 1:1 | H ₂ O(v) | 850 | 2 | 18.7 | M1 |
| GR/CV | 1:1 | H ₂ O(v) | 850 | 2 | 20.4 | M2 |
| PET/CV | 1:1 | H ₂ O(v) | 850 | 2 | 11.1 | M3 |
| GR/PET/CV | 6:1:1 | H ₂ O(v) | 850 | 2 | 22.7 | M7 |
| PET/GR/CV | 6:1:1 | H ₂ O(v) | 850 | 2 | 13.2 | M8 |
| CV/GR/PET | 6:1:1 | H ₂ O(v) | 850 | 2 | 14.5 | M9 |

Como puede observarse a la vista de la Tabla 3.16, el rendimiento de la preparación de T900, P900 y V900 por tratamiento térmico GR, PET y CV por separado en atmósfera de N₂ es mucho mayor para GR que para PET y CV y parecido r para PET y CV, como era de esperar de acuerdo con el comportamiento termogravimétrico mostrado por dichos materiales, al que se ha hecho mención en al apartado antes 3.1.3 del presente capítulo (véase a la Fig. 3.34). A efectos de comparación se ha de señalar que en previos estudios se han obtenido valores del rendimiento en los intervalos 94,0-26,4% [46,78] y 40-38% [79] para GR y 15,6-8,3% para PET [80, 81]. Cuando se calienta en presencia de vapor de agua, en lugar de en atmósfera inerte de N₂, el rendimiento (véase también la Tabla 3.16) es notablemente inferior, por ejemplo, 40,1% para T900 y 24,1% para TS. De acuerdo con los resultados obtenidos, por acción química del vapor de agua durante la preparación de TS, PS y VS se consume una cantidad importante de la masa

de muestra, que depende del material de partida y es mayor según $TR > PET \geq VR$), si bien es mucho menor que cuando GR, PET y CV son tratados térmicamente N_2 en la preparación de T900, P900 y V900. Por otra parte, la utilización de mezclas de dos o tres componentes en la preparación de MCA tiene un efecto beneficioso significativo sobre el rendimiento, con la condición de que GR sea uno de tales componentes. Así, el rendimiento es del 22.7% con GR/PET/CV y el 11.1% con PET/CV. Para todas las muestras, el rendimiento varía en el amplio intervalo entre el 40.1% para T900 y el 11.1% para M3.

3.5.1.2. Composición química

Los datos del análisis elemental determinado para las muestras de MCA seleccionadas se encuentran en la Tabla 3.17.

Tabla 3.17. Análisis elemental y contenido en cenizas de los CAs

| Muestra | C | H | N | S | O_{diff}^* | Cenizas |
|---------|------|------|------|------|--------------|---------|
| T900 | 75.1 | 0.82 | 0.21 | 2.74 | 21.13 | 15.00 |
| P900 | 86.2 | 1.52 | 0.32 | 0.02 | 11.94 | 0.00 |
| V900 | 76.7 | 0.65 | 0.20 | 0.72 | 21.73 | 0.36 |
| TS | 74.8 | 0.90 | 0.00 | 1.51 | 22.79 | 22.20 |
| PS | 81.5 | 1.67 | 0.00 | 0.00 | 16.83 | 1.46 |
| VS | 86.5 | 1.06 | 0.07 | 0.61 | 11.76 | 14.26 |
| M3 | 76.1 | 0.76 | 0.01 | 0.25 | 22.88 | 6.96 |
| M8 | 80.5 | 0.68 | 0.07 | 0.35 | 18.40 | 10.40 |

La comparación con los datos del análisis obtenidos para materiales de partida (Tabla 2.1) pone de manifiesto que para los MCA preparados a partir de GR y CV por separado calentando tanto en N_2 como en vapor de agua el contenido de carbono disminuye significativamente, debido a la despolimerización y degradación térmica de GR y CV. El alto contenido de carbono para V900 y VS puede ser sorprendente ya que el residuo generado por tratamiento térmico de PP/MEPD se ha asociado previamente con la presencia de materiales de relleno no poliméricos en las muestras. Sin embargo, para los MCA preparados a partir de PET, que son las muestras P900, PS, M3 y M8, el contenido de carbono aumenta considerablemente, lo que es probable que esté relacionado principalmente con la pérdida de oxígeno durante el tratamiento térmico de PET. Con la despolimerización de GR, PET y CV, también está relacionada la gran disminución producida en el contenido de hidrógeno para todas los MCA. Se

ha de hacer notar que el contenido de hidrógeno es notablemente mayor cuando se calienta en vapor de agua en la preparación de las muestras. Por otra parte, el contenido de nitrógeno es casi insignificante para la mayoría de las MCA, excepto para T900, P900 y V900.

A partir del alto contenido de azufre para TS y especialmente para T900 (véanse las Tablas 2.1 y 3.17) se hace evidente que una fracción del azufre presente inicialmente en GR es térmicamente estable y debido a ello se concentra en ambos productos tratados térmicamente. En relación con el curso que sigue el contenido de azufre durante el tratamiento térmico de TR, se ha publicado con anterioridad que aproximadamente la mitad de este azufre permanece en el producto resultante en lugar de liberarse como fase de vapor condensado en el intervalo de temperaturas de 350-850 °C [82]. A temperaturas relativamente moderadas, los compuestos que contienen azufre descomponen térmicamente en H₂S y/o SO₂ [82,83]. Sin embargo se ha encontrado que, después del tratamiento térmico a 800 °C, el contenido de azufre que aún permanece en la fracción sólida resultante es todavía en promedio tan alto como el 61,1% [84]. Del mismo modo, una cantidad importante del azufre presente en CV es térmicamente estable bajo las condiciones de calentamiento y atmósferas utilizadas en la preparación de V900 y VS. Con respecto al 0,37% de azufre en CV, dicha cantidad es \approx 35% para V900 y \approx 20% para VS. Dado que la degradación térmica del MEPD se produce en un solo paso por debajo de 550 °C con poco o ningún residuo [85, 86], la presencia de azufre en las dichas muestras puede estar de algún modo asociada con la utilización de material de relleno y/o aditivos en la preparación de CV. A este respecto, cabe señalar que, de los aditivos que contienen azufre utilizados normalmente en las formulaciones de MEPD, tan solo el compuesto 2-mercaptobenzotiazol (MBT) es térmicamente estable en el amplio intervalo de temperatura de 200-900 °C [48]. Aunque también debe tenerse en cuenta que a temperaturas elevadas se produce la desulfuración del MEPD, con formación puentes de azufre más cortos y de una estructura tipo tiofeno [87]. En lo que respecta a M3 y M8, el contenido de azufre, que del 0.25 y el 0.35% respectivamente, es notablemente más bajos que para V900 y VS y especialmente para T900 y TS. Este hallazgo debe destacarse, ya que una reducción del contenido de azufre podría ser un factor clave en relación con la posible aplicación industrial de las MCA preparados a partir de GR, PET y CV [88]. Esto mismo es también válido para contenido en cenizas (véase también las Tablas 2.1 y 3.16), que es notablemente inferior para M3 y M8 que para TS y VS, debido a la dilución de la materia inorgánica de GR y CV como consecuencia de la incorporación de PET a las mezclas utilizadas en la preparación de las muestras. Como se ha indicado ya antes al principio de este capítulo, MCA típicos como los carbones activados pueden contener hasta un 15% de materia mineral [89].

3.5.1.3. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X (DRX) registrados para MCA se encuentran representados gráficamente en las Figs. 3.36-3.39. Todos ellos muestran la presencia de un pico ancho a $2\theta = 25^\circ$ que corresponde a la reflexión (002). El rasgo espectral de menor intensidad a $\approx 43^\circ$ puede atribuirse a la superposición de los picos de difracción (100) y (101) [90]. El resto de los picos de difracción son agudos, lo que indica una buena cristalinidad de las fases inorgánicas presentes en las muestras. En el caso de T900 y TS, los patrones de DXR (Fig 3.36) muestran un gran número de dichos picos, los cuales son compatibles con la presencia en estas muestras de fases de cinc, tales como wurtzita hexagonal (α -ZnS) [91] y esfalerita cúbica (β -ZnS) [92] en T900, y cincita (ZnO) [93] en TS. Estas asignaciones de las reflexiones de rayos X se han realizado en base no solo a las posiciones, sino también a las intensidades relativas de los picos. En el caso de ZnO, todos los picos registrados están en buen acuerdo con el difractograma estándar (JCPDS n° 36-1451). Cuando se trata de TS (ver Fig. 3.36), los picos de reflexión correspondientes a la willemita (Zn_2SiO_4) son fácilmente visibles en el patrón de DXR [94]. Para P900 y PS, al contrario de lo que sucede para T900 y V900, no se observa ninguna reflexión atribuible a las fases cristalinas de Zn en los patrones de DXR (Fig. 3.37); tal como era de esperar si se tiene en cuenta que el contenido en cenizas es cero para PET (Tabla 2.1). En el resto de las muestras (ver Figuras 3.38 y 3.39) sí se ha detectado la presencia de ZnO. Los picos de reflexión son apenas visibles para V900, a diferencia de para VS, M3 y M8. Para esta serie de muestras las intensidades de pico varían según el orden $\text{VS} > \text{M3} > \text{M8}$, que es congruente con el contenido de CV presente en la mezcla inicial utilizada en su preparación. Por último, es digno de mención que en los patrones de DRX no se observa ningún pico de difracción a $2\theta \approx 70^\circ$ [95] y por tanto se puede aseverar que en las condiciones de calentamiento a altas temperaturas utilizadas en la preparación de las muestras no llega a formarse cinc metálico por reducción de especies químicas de cinc por el carbono.

En comparación al grafito, en cuyo caso el pico (002) se encuentra a $2\theta = 26.5^\circ$, para los MCA el desplazamiento de dicho pico a $2\theta \approx 25^\circ$ indica un aumento en el espaciado existente entre las capas sp^2 . Por otra parte, la presencia de ZnO en un cierto número de MCA está en línea con su empleo como activador en el proceso de vulcanización de caucho. La formación de fases de sulfuros de cinc se ha observado también antes en estudios realizados sobre de la pirolisis de la goma de neumáticos [97, 98]. Así, se ha publicado que la mayor parte del ZnO presente en los neumáticos permanece como ZnS en el producto pirolizado [97, 99]. Del mismo modo, sobre negro de carbón se ha detectado cinc como ZnO a temperaturas de pirólisis por debajo de 700°C [55, 98], mientras que por encima de esta temperatura el cinc está como α - y β -ZnS [100]. De acuerdo con la bibliografía [78, 101], la formación de ZnS tiene lugar por reacción entre ZnO y

S presente en los neumáticos. Además, solamente calentando temperatura más altas es posible la formación de ZnO por reacción entre vapor agua y ZnS [102].

La aparición de Zn_2SiO_4 se ha asociado con la reacción entre ZnO y SiO_2 utilizados en el proceso de fabricación de la goma de los neumáticos. De hecho, en un neumático en promedio el contenido de ZnO es $\approx 2.9\%$, mientras que el contenido de SiO_2 es $\approx 5\%$ [103]. Como se comenta en la bibliografía [104], ZnO y SiO_2 reaccionan a alrededor de $775\text{ }^\circ\text{C}$ para dar Zn_2SiO_4 , que comienza a formarse por difusión sólida de ZnO sobre la superficie de SiO_2 y reacción de las dos sustancias:

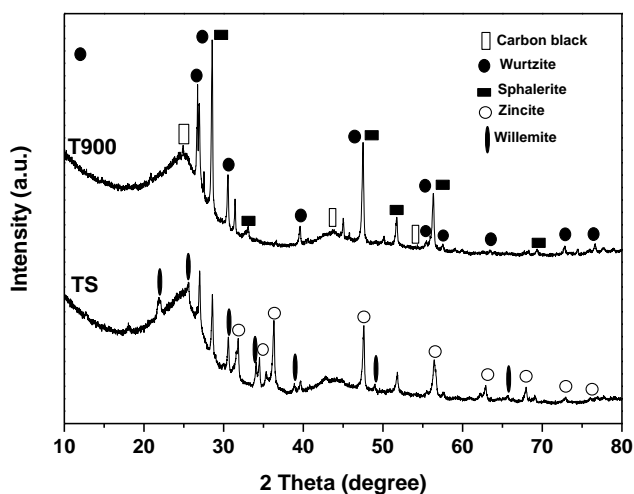


Figura 3.36. Patrones de DRX. Muestras: T900 y TS

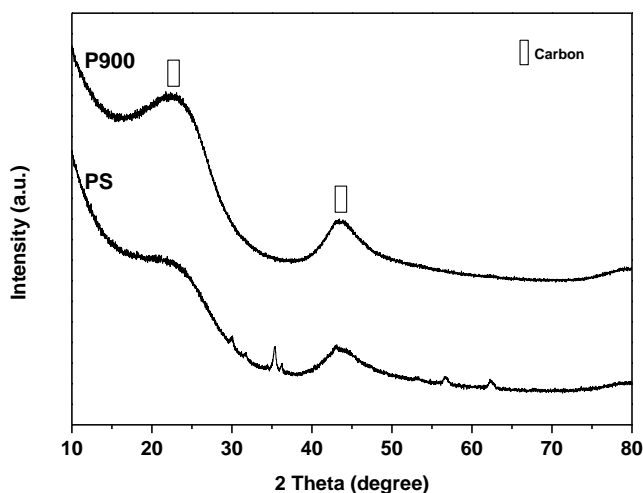


Figura 3.37. Patrones de DRX. Muestras: P900 y PS

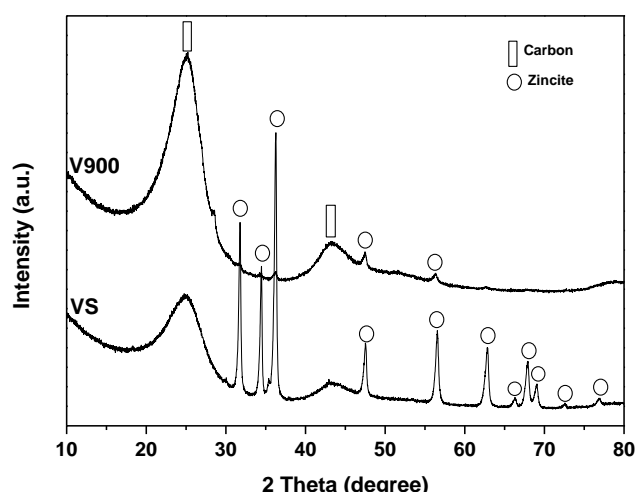


Figura 3.38. Patrones d DRX. Muestras: V900 y VS

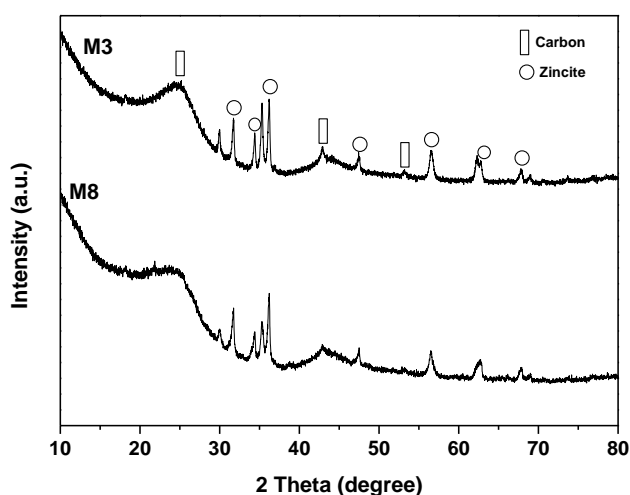
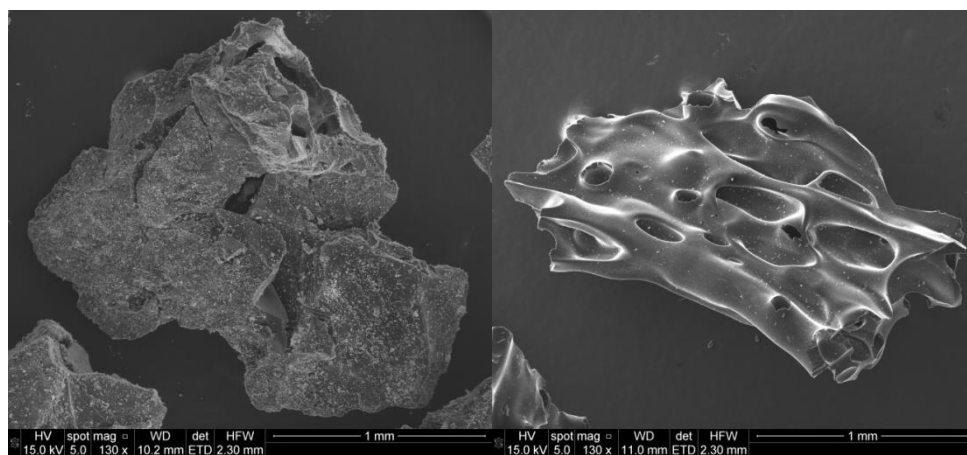


Figura 3.39. Patrones de DRX Muestras: M3 y M8

3.5.1.4. Morfología

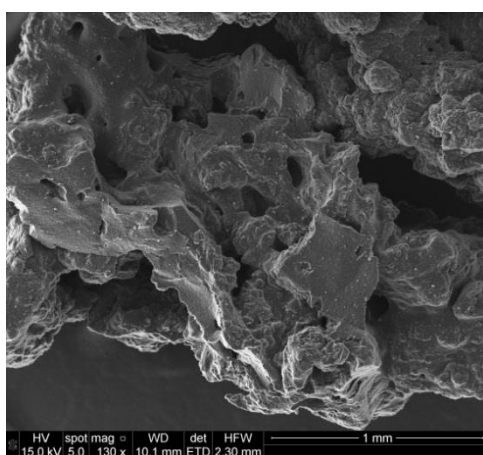
La SEM se aplica comúnmente para observar la morfología de los composites formados por la goma y el negro de carbón [105]. En el presente estudio, debido al elevado número de muestras preparadas y de las microfografías de SEM resultantes, solo se discutirán algunas de ellas en aras de la brevedad. La imagen SEM para T900 en la Fig 3.40 (a) muestra claramente una serie de ranuras longitudinales y también una gran cantidad de partículas de tamaño diferente (es decir, una partícula significa un grupo de «partículas elementales» y las «partículas elementales» se refieren a «cristalitos» [Li y Haneda106](#)) así como algunas cavidades. Las microfografías SEM para T900, P900 y V900 en la Fig. 3.40 presenta grietas profundas de anchura diferente. La

imagen SEM para V900 en la Fig. 3.40 muestra una masa densa con una superficie muy rugosa junto con grietas, cavidades y poros aislados de diferentes tamaños



(a)

(b)

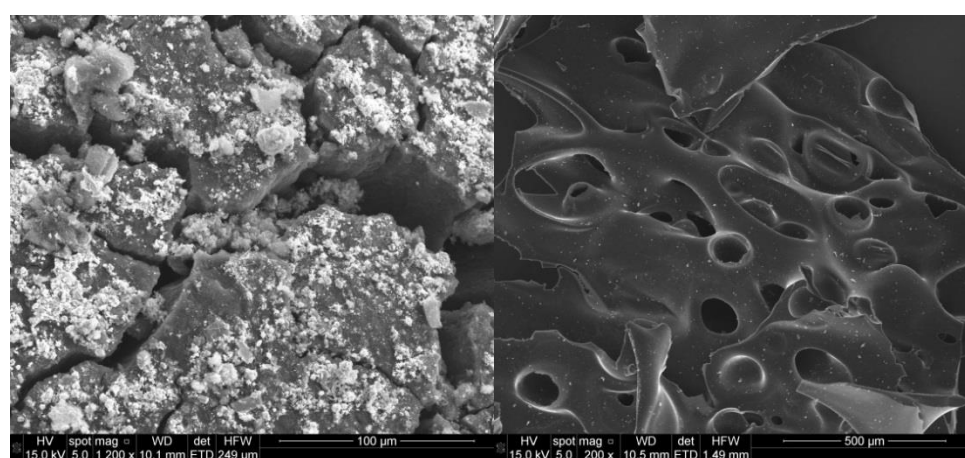


(c)

Figura 3.40. Micrografías SEM. Muestras: a), T900; b), P900; c), V900.

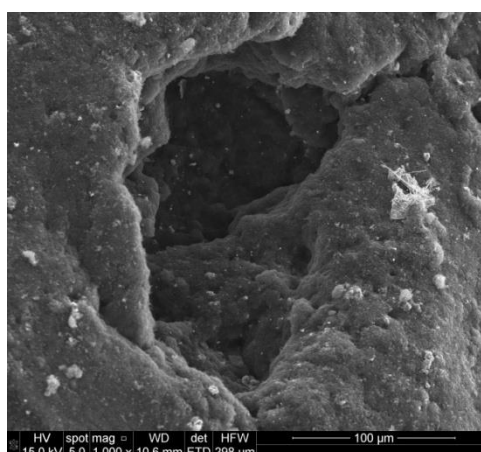
Las partículas predominantes en la superficie del P900 parecen poseer una forma nodular bastante irregular y no se distinguen fácilmente entre sí. En cuanto a TS, la micrografía SEM de la Fig. 3.41(a) muestra grietas profundas con una anchura también diferente. Químicamente, parece que la superficie de TS es más homogénea que la de T900, como se demuestra por la presencia en esta muestra de partículas policristalinas que en su mayor parte son de color blanco, de forma diferente a lo que sucede para T900. Las micrografías obtenidas para PS en la Fig. 3.41 (b) indican que la activación del PET a 850 °C en vapor origina un desarrollo de porosidad ancha y también que el tamaño y la forma de las partículas son más uniformes en el producto final. La

imagen SEM para V900 en la Fig. 3.41 muestra una masa densa con una superficie muy rugosa junto con grietas, cavidades y poros aislados de diferentes tamaños. V900 parece ser un material homogéneo desde el punto de vista de la composición química. Ello puede justificarse si se asume que, durante el proceso de preparación de V900, se produce en forma sucesiva la fusión de materiales de relleno de CV debido al calentamiento, la mezcla de los mismos en el estado fundido y la solidificación durante el enfriamiento hasta temperatura ambiente. En comparación con V900, VS exhibe (véase la Fig 3.41) una superficie más erosionada y menos escarpada con poros grandes fácilmente visibles y partículas de color blanco.



(a)

(b)



(c)

Figura 3.41. Micrografías SEM. Muestras: a), TS; b), PS; c), VS.

En el caso de las muestras M3 y M8, las imágenes SEM en las Figs. 3.41 (a y b) ponen de manifiesto sin ninguna duda que los poros de gran tamaño se llenan parcial o totalmente con partículas de un sólido residual. Además, el proceso parece ser más efectivo a medida que aumenta la proporción de PET en la mezcla de partida utilizada en la preparación de las muestras. Probablemente, un factor determinante relacionado con el proceso de llenado de los poros el desarrollo de una porosidad ancha en el producto formado transitoriamente por degradación térmica de PET durante el proceso de activación en la preparación de M3 y M8. Ello podría facilitar la entrada de los componentes de CV, que es un elastómero termoplástico, en estado fundido en poros grandes generados durante el tratamiento térmico del PET, de tal manera que después de la degradación térmica y / o volatilización a alta temperatura solo quedaron en el producto final partículas de carga (material de relleno) inicialmente presentes en CV. La presencia de componentes originados a partir de GR como parte del material de relleno parece ser menos probable ya que, como es sabido, GR solo experimenta pirólisis con formación de dos fracciones volátiles y un sólido (un producto carbonizado que es en realidad el negro de carbón) térmicamente estable. El hecho de que se produzca el llenado del volumen de los poros debe resaltarse ya que ello puede influir en la textura porosa de los MCA preparados, como se verá a continuación.

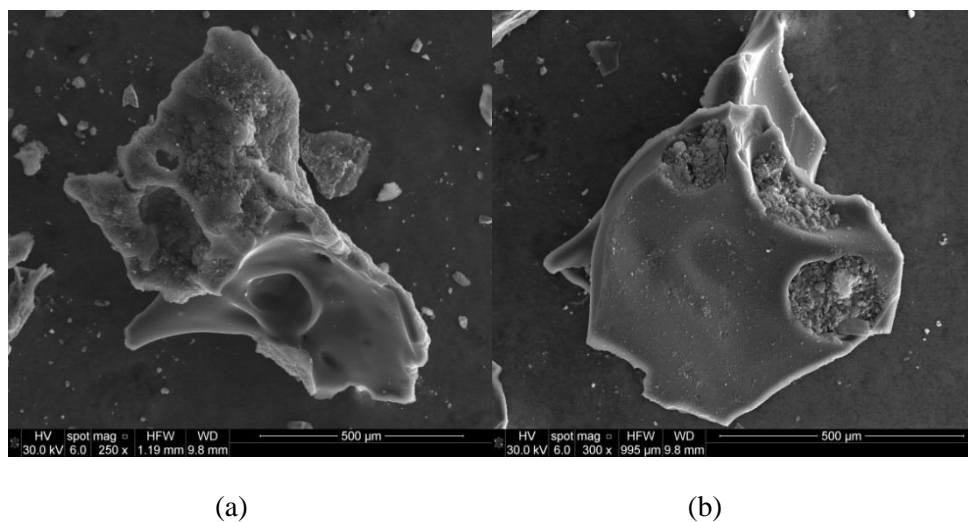


Figura 3.42. Micrografías SEM. Muestras: a), M3; b), M8.

3.5.1.5. Caracterización textural

3.5.1.5.1. Adsorción de N₂ a -196 °C

Las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C medidas para las muestras GPV2 se encuentran representadas gráficamente en las Figs. 343-3.44. En general, como viene siendo normal, estas isothermas también pertenecen a los tipos I o II y IV del sistema de clasificación

de Brunauer, Deming, Deming y Teller [107]. En la Tabla 3.18 se presentan los valores de S_{BET} , W_0 , V_{mi} y V_{me} estimados a partir de dichas isotermas. A la vista de los mismos es evidente que T900, P900 y V900 (los productos de la desvolatilización de GR, PET y CV) poseen una micro y mesoporosidad muy poco desarrolladas. De hecho, S_{BET} , W_0 y V_{mi} son $\approx =.00$ para P900. Por el contrario, la microporosidad está algo mejor desarrollada en TS, PS y VS. El grado de desarrollo de la microporosidad es mayor por $TS > PS > VS$. Por supuesto, esta secuencia también es válida para S_{BET} , por las razones aducidas ya antes en este capítulo. Para los MCA preparados a partir de mezclas de los materiales de partida, el efecto favorable de la activación con vapor de agua sobre la microporosidad, en general, es más marcado que cuando GR, PET y CV son utilizados por separado. Ello es así en particular para la mezcla binaria de PET y CV y la mezcla ternaria de PET, GR y CV, que son mezclas que en ambos casos contienen PET y CV. S_{BET} es igual a $675 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para M3 y a $572 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para M8, mientras que es $248 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para PS y $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para VS. Estos hallazgos deben resaltarse ya que prueban la utilización ventajosa de mezclas de varios componentes con respecto a los componentes aislados en la preparación de los MCA. En relación con la mesoporosidad susceptible de ser analizada por adsorción de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ debe tenerse en cuenta que V_{me} es generalmente bajo. Dos excepciones a la regla son las muestras TS y M7, preparadas a partir de GR exclusivamente y de una mezcla con GR como principal componente (mezcla 6:1:1).

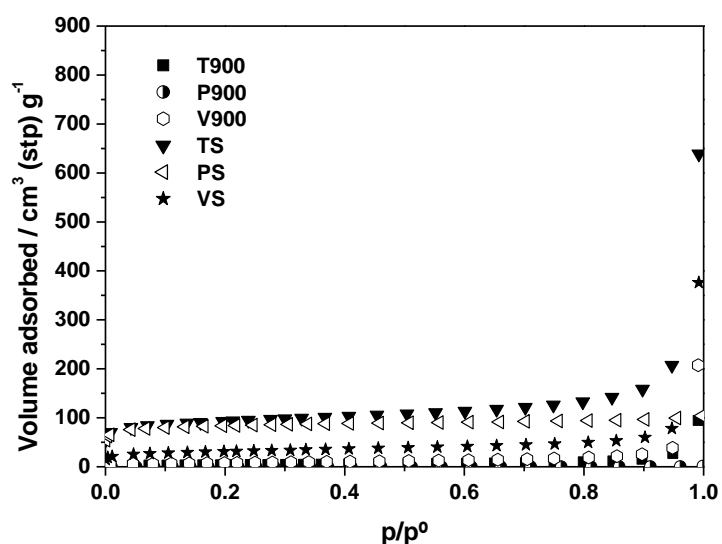


Figura 3.43. Isotermas de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. Muestras: MCA preparados a partir de GR, PET y CV por separado.

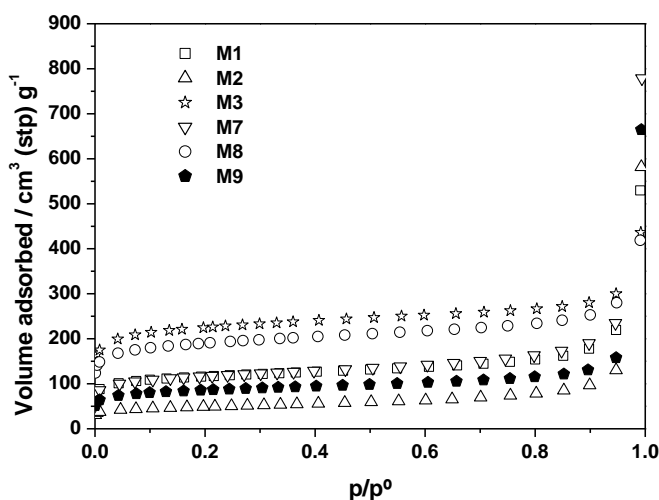


Figura 3.44. Isothermas de N₂ a -196 °C: Muestras: MCA preparados a partir de mezclas de dos y tres componentes.

Tabla 3.18. Datos texturales. Muestras: **GPV2**

| Muestra | S _{BET} m ² g ⁻¹ | W ₀ cm ³ g ⁻¹ | V _{mi} cm ³ g ⁻¹ | V _{me} cm ³ g ⁻¹ | V _{me-p} cm ³ g ⁻¹ | V _{ma-p} cm ³ g ⁻¹ | V _T cm ³ g ⁻¹ |
|---------|--|---|--|--|--|--|---|
| T900 | 64 | 0.05 | 0.01 | 0.04 | 0.35 | 0.37 | 0.77 |
| P900 | 0.0 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.07 | 0.04 | 0.11 |
| V900 | 28 | 0.02 | 0.01 | 0.07 | 0.05 | 0.70 | 0.77 |
| TS | 278 | 0.19 | 0.13 | 0.23 | 0.32 | 0.73 | 1.24 |
| PS | 248 | 0.14 | 0.03 | 0.12 | 0.02 | 0.02 | 0.18 |
| VS | 100 | 0.07 | 0.08 | 0.04 | 0.01 | 1.24 | 1.32 |
| M1 | 353 | 0.22 | 0.17 | 0.17 | 0.18 | 0.35 | 0.75 |
| M2 | 153 | 0.11 | 0.07 | 0.13 | 0.19 | 0.66 | 0.96 |
| M3 | 675 | 0.39 | 0.33 | 0.13 | 0.15 | 1.06 | 1.60 |
| M7 | 358 | 0.23 | 0.17 | 0.20 | 0.31 | 0.81 | 1.35 |
| M8 | 572 | 0.34 | 0.28 | 0.16 | 0.18 | 0.41 | 0.93 |
| M9 | 264 | 0.17 | 0.12 | 0.12 | 0.08 | 1.26 | 1.51 |

3.5.1.5.2. Porosimetría de mercurio

Las Figs. 3.45-3.46 muestran las curvas del volumen acumulado de poros frente al radio de poro para las muestras GTV2. En las citadas figuras puede observarse que la distribución del tamaños de poro en las regiones de meso- y macroporos depende de una forma muy importante

e del material de partida/mezcla utilizado/a en su preparación. Primero (véase la Fig. 3.45) dicha distribución de porosidad es muy parecida para T900 y V900, al contrario de lo que sucede en el caso de P900. Los poros presentes en T900 y V900 son macroporos mayoritariamente estrechos con radios de poro comprendidos entre ≈ 200 y 1000 \AA para T900 y entre ≈ 500 y 1000 \AA para V900. Por lo tanto, los poros son algo más uniformes en su tamaño para V900 que para T900. En P900, sin embargo, es predominante la presencia de mesoporos de diferentes tamaños. Segundo lugar, la Fig. 3.45 revela que la porosidad es más ancha en TS y VS que en T900 y V900, respectivamente, y también que el contenido de mesoporos disminuye de forma significativa en PS con respecto a P900. Se ha de hacer notar que TS poseen una distribución de porosidad es más heterogénea no solo en la región de macroporos sino también en la región de mesoporos. Tercero, en comparación con TS y VS, la distribución de porosidad (véase la Fig. 3.45) es más estrecha para M1 y M2 y más ancha para M3 (véase la Fig. 3.46). Cuarto, la Fig. 3.46 pone de manifiesto que la distribución de porosidad es más estrecha en M7 y M9 que en M1 y M3, respectivamente. Además, la porosidad es más heterogénea en ambas regiones de porosidad en M8 que en cualquier otro MCA preparado en el presente estudio. En relación con los resultados obtenidos para M1, M3 y M8 cabe destacar la presencia de macroporos principalmente en M1 (es decir, aunque en menor medida en M1 que en T900 y muy especialmente en TS) y no solo de macroporo, sino también de mesoporos, en M3 y M8, ya que las tres muestras se prepararon a partir de mezclas que contienen PET y la porosidad está muy poco desarrollada en P900 y PS.

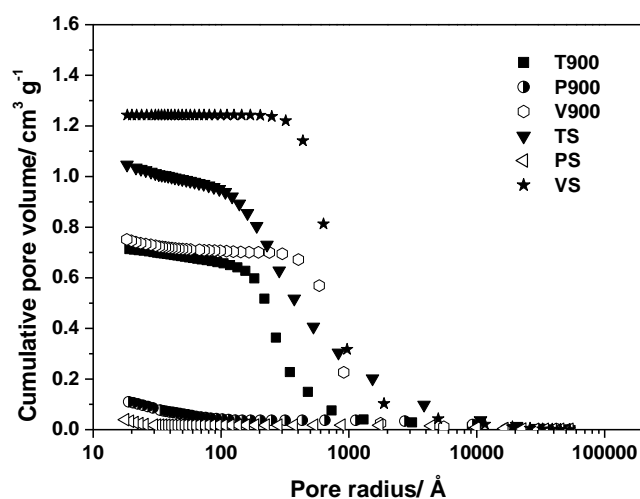


Figura 3.45. Curvas de intrusión de mercurio. Muestras: MCA preparados a partir de GR, PET y CV por separado.

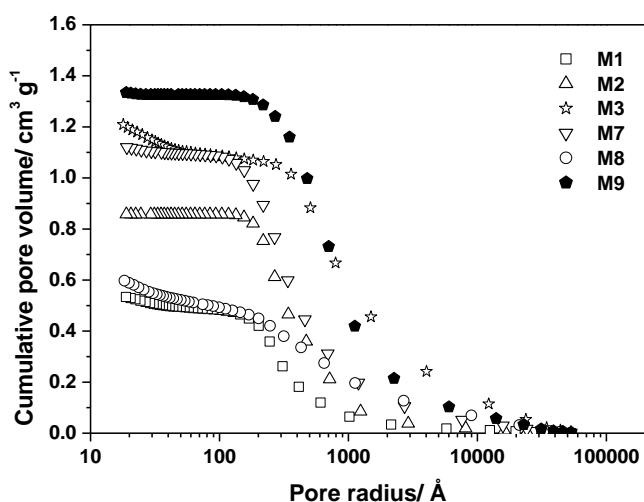


Figura 3.46. Curvas de intrusión de mercurio. Muestras: MCA preparados a partir de mezclas de dos y tres componentes.

Los valores de V_{me-p} y V_{ma-p} , los cuales se han incluido también en la Tabla 3.18 por razones de brevedad., muestran que los mayores desarrollos de la meso- y macroporosidad se obtienen con GR y CV, respectivamente. Cuando el PET, en presencia de GR o CV o de ambos, es activado en vapor de agua, es muy beneficioso el efecto sobre el desarrollo de la meso y macroporosidad. De tal forma que V_{me-p} es igual a $0.02 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para PS y a $0.31 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para M7. Del mismo modo, V_{ma-p} es $0,02 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para PS y tan alto como $1,06 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para M3 y $1,26 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para M9. Para M8 (la muestra preparada a partir de la mezcla de tres componentes con un mayor contenido de PET), V_{me-p} es igual a $0.18 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ y V_{ma-p} es igual a $0,41 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Estos resultados ponen de manifiesto la efectividad del método utilizado en la preparación de los MCA, basado en el empleo de más de un solo componente, en la potenciación del desarrollo de la meso- y macroporosidad en los MCA derivados del PET. Además, ello es así sin ningún perjuicio de la macroporosidad, ya que V_{ma-p} es igual $1.24 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para VS y a $1.26 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ para M9.

Como comentario final se debe señalar que la comparación de los volúmenes de micro y mesoporos obtenidos en el presente estudio para los MCA preparados a partir de mezclas de dos o tres componentes con los previamente recogidos en la bibliografía para los MCA obtenidos a partir de GR o PET, también por activación física con vapor de agua (ver Tabla 3.18) revela que son frecuentemente muy parecidos. Como en el presente estudio los MCAs se han preparado por el método de activación directa en vapor de agua, es posible que en el desarrollo de la porosidad hayan influido los procesos simultáneos de degradación térmica y activación de los materiales de partida. Sin embargo, desde el punto de vista de la economía del proceso es evidente que tal método de activación directa es más ventajoso que el método tradicional de dos etapas sucesivas de carbonización y activación. En la [Tabla 3.18](#) se presentan los valores de S_{BET}

y de los volúmenes de micro- y mesoporos obtenidos en estudios previos que se han realizado utilizando GR y PET.

Tabla 3.18. Preparación de materiales carbonosos a partir de goma de neumáticos y PET activando en vapor de agua. Datos encontrados en la bibliografía.

| Starting material | Charring conditions (°C, h, atm.) | Activation conditions (°C, h)°C | Yield/ wt% | S _{BET} / m ² g ⁻¹ | Volume of micropores/ cm ³ g ⁻¹ | Volume of mesopores/ cm ³ g ⁻¹ | References | |
|-------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--------------|---|---|--|------------|-------|
| Tire rubber | | 700-900,3 | 9 | 1260 | | | [101] | |
| | | 600, 0.75, N ₂ | 850-900,1-3 | 420-1031 | 0.13-0.28 | | [108] | |
| | | 450, 90, N ₂ | 935,0.5-11.5 | 35 640 | | | [109] | |
| | | 600, 4, N ₂ | 900,1-3 | 84-74 | 254, 272 | | [110] | |
| | | | 900 | | 238-602 | 22% | 78% | [111] |
| | | 500, 1, N ₂ | 850 | 68-24 | 386-755 | 0.12-0.26 | 0.21-1.09 | [112] |
| | | 500, 1, N ₂ | 850,0.5-1.5 | | 770 | 0.30 | 0.66 | [113] |
| | | 800, 0.75, N ₂ | 970,2-2.5 | 40-35 | 432 | | | [114] |
| | | 500, N ₂ | 850 | 35 | 985 | 0.37 | 0.79 | [115] |
| | | 500, N ₂ | 850, 900 | | >500 | | | [88] |
| PET | | 1, 800, N ₂ | 91-13 | 85-1317 | 0.03-0.47 | 0.19-1.25 | [116] | |
| | | | 1000,3 | 9.5 548 | | | [117] | |
| | | 700 or 750, N ₂ | 900,1.5 | 50 | 1190-1443 | 0.42-0.65 | [118-121] | |
| | | 500, 2, N ₂ | 500 | 17.1 | 359 | | | [122] |

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

| | | | | | | |
|------------------------|---------------------------|-------------|--------------|-----------|------------|------|
| 500, N ₂ | 850,0.5-4 | 22 | 1700 | 0.93 | 0.15 | [55] |
| 500, 1, N ₂ | 850,0.08-4 | 88-22 | 394- 1740 | 0.21-0.93 | 0.04 -0.15 | [44] |
| 500, 1, N ₂ | 850,0.5, 1.5 | | 1200 | 0.55 | 0.21 | [56] |
| | 500- 800,≈0.05- 0.5 | ≈ 45- 15 | 1030 | 0.36 | | [57] |
| | 500-800 | ~15 | 1030 | 0.36 | | [58] |

3.5.1.5.3. Porosidad total

Como se ha indicado antes, V_T se ha obtenido sumando los valores de W_0 , V_{me-p} y V_{ma-p} . Por lo tanto, la comparación de las contribuciones individuales a V_T proporciona una información muy valiosa acerca de los desarrollos relativos de la porosidad en las regiones de micro-, meso- y macroporos para los GPV2. Así, W_0 , V_{me-p} (o V_{mi}) y V_{ma-p} son más elevados para una serie bastante amplia de GPV2, incluyendo TS, M1, M3, M7 y M8. Por regla general V_{ma-p} es mucho más elevado que W_0 y V_{me-p} y por lo tanto es posible aseverar que la mayor parte de GPV2 son materiales esencialmente macroporosos. En cualquier caso, debe indicarse que mediante la activación principalmente de componentes mezclados se obtienen importantes desarrollos de la micro- y mesoporosidad. V_T (véase la Tabla 3.17) varía ampliamente entre los valores de $1.60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para M3 y $0.11 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para P900. V_T es también elevado para M9 ($1.51 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y bajo ($0.18 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) para PS. Dado que las muestras se han preparado a partir de mezclas que contienen PET (M3, M9) y solamente PET (P900, PS), a partir de los valores de V_T antes mencionados es evidente el efecto beneficioso tan importante de la uso utilización de mezclas de varios componentes sobre la medida en que se genera porosidad activando em vapor de agua a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h.

3.5.1.6. Caracterización químico-superficial

3.5.1.6.1. Espectros FT-IR

Los espectros FT-IR registrados para algunas muestras seleccionadas de MCA tienen una forma muy parecida y por lo tanto, a modo orientativo, tan solo se incluyen aquí los espectros representados en las Figs.3.47 y 3.48. Por regla general, los espectros infrarrojos muestran la presencia de una serie de dos bandas de absorción más intensas con los máximos a 3440 y 1637 cm^{-1} . Otras bandas también están aparecen a 1486 y 1115 cm^{-1} para T900, 1425 cm^{-1} para PS y

1105 cm^{-1} para M8. Dado que la mayoría de los grupos superficiales de oxígeno encontrados frecuentemente en materiales carbonosos son térmicamente inestables bajo las condiciones de preparación de los MCA [64], tales características espectrales son atribuibles al agua y a grupos -OH presentes en la superficie de los MCAs. El grupo -OH deberían haberse formado por oxidación débil de los MCA por aire ambiental durante el período de almacenamiento de las muestras, ya que son térmicamente inestables a altas temperaturas. Además, las estructuras de tipo éter que absorben entre 1300 y 1000 cm^{-1} [72] debido al modo de vibración $\nu(\text{C-O-C})$ sí que estar presentes en los MCA ya que desde el punto de vista térmico son más estables que los grupos -OH. Debido a que el espectro de TS (a saber, ésta es la muestra con un contenido de cenizas del 22.2%, que es el más alto de todos; véase la [Tabla 2.1](#)) muestra una banda ancha centrada 1112 cm^{-1} , la absorción de radiación IR en esta región espectral puede estar asociada también con componentes pertenecientes a la fracción inorgánica de los MCA. El azufre es un heteroátomo que se encuentra presente en la mayoría de los CAs preparados y por lo tanto en relación con las asignaciones de bandas es pertinente señalar que los espectrales debidos a las vibraciones $\nu(\text{C-S})$ y $\nu(\text{S-S})$ aparecen a frecuencias más bajas del espectro infrarrojo. Sin embargo, se ha de hacer notar también que la absorción causada por las vibraciones $\nu(\text{C=S})$ y $\nu(\text{S=O})$ tienen lugar a 1275-1030 y 1225-980 cm^{-1} , respectivamente [72].

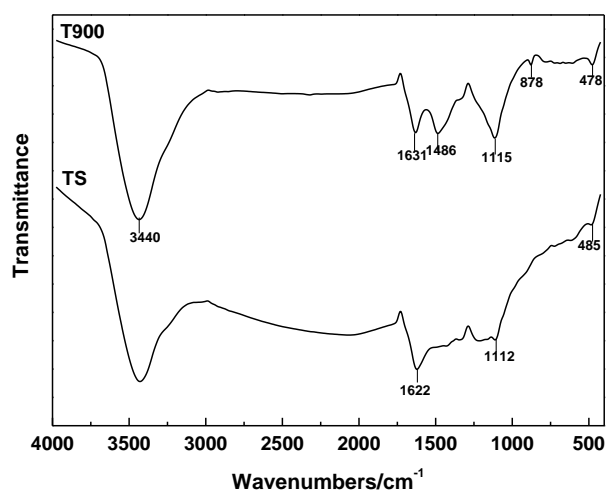


Figura 3.47. FT-IR de T900 y TS.

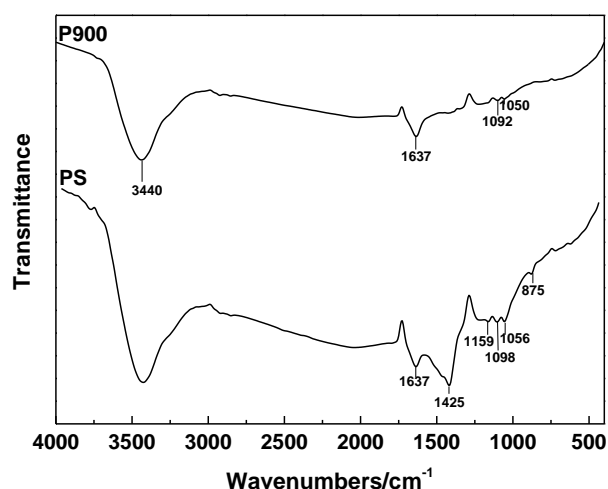


Figura 3.48. FT-IR de P900 y PS.

3.5.1.6.2. pH del punto de carga cero

Los valores de pH_{pcc} obtenidos para los MCA pueden se encuentran en la Tabla 3.20. Como observarse, pH_{pcc} varía entre los valores de 5.8 para P900 y 11.1 para M7. El pH_{pcc} es relativamente bajo para V900 y alto para T900. Además, varía según $TS > VS > PS$. Para el resto de los MCA, la influencia de si PET o GR forma parte de la mezcla de partida utilizada en su preparación de MCA también se refleja en el pH_{pcc} . Así, el pH_{pcc} en términos relativos es más bajo para M3 y M8 y más alto para M1, M2 y M7. El hecho de que el pH_{pcc} sea 10.5 para M1 y 10.6 para M9 indica que sobre el pH_{pc} prevalece la influencia de GR en comparación a PET.

Tabla 3.20. Valores del pH del punto de carga cero.

| Muestra | pH_{pcc} |
|---------|------------|
| T900 | 10.4 |
| P900 | 5.8 |
| V900 | 6.9 |
| TS | 10.3 |
| PS | 9.3 |
| VS | 10.1 |
| M1 | 10.5 |
| M2 | 10.6 |
| M3 | 9.4 |
| M7 | 11.1 |
| M8 | 9.8 |
| M9 | 10.6 |

3.5.2. Adsorción de azul de metileno

3.5.2.1. Cinética

Las representaciones gráficas de C (mol L^{-1}) frente a t (h) para todos los sistemas de adsorción formados por las muestras GTV2 y el azul de metileno se encuentran en las Figs. 3.49 y 3.50. Como puede observarse en la Fig. 3.49, para P900 y V900 la disminución de concentración de la disolución de azul de metileno con el tiempo de adsorción es muy pequeña. Con ambos adsorbentes, el proceso de adsorción tiene lugar en poca extensión durante los tiempos de contacto más cortos entre el adsorbente y el adsorbato. Este comportamiento era de esperar si se tiene en cuenta el escaso desarrollo de la micro- y mesoporosidad en ambas muestras (véase la Tabla 3.18). Cuando se trata de T900, en cuyo caso el W_0 es algo más elevado ($0.05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y $V_{\text{me-p}}$ es mucho más alto ($0.35 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), como era asimismo de prever, tanto la adsorción como su evolución con el tiempo de adsorción es bastante mayor que para P900 y V900. Para los tres productos activados, TS, PS y VS, aunque el comportamiento adsorbentes es bastante parecido al que presenta la muestra T900, tanto la cantidad adsorbida de azul de metileno como su variación con el tiempo de adsorción es notablemente mayor para las muestras activadas que para el producto desvolatilizado. Desde el punto de la cinética, el proceso de adsorción TS, PS y VS es al principio muy rápido y después lento. Y por tanto para transcurrir en dos fases diferentes, una de acceso fácil a las posiciones activas de adsorción y otra en la que dicho acceso sería más difícil. La muestra que presenta mayor capacidad de adsorción es PS. Es probable que el segundo comportamiento este relacionado con las diferencias existentes en el tamaño de las moléculas del agente activante (vapor de agua) y el adsorbato (azul de metileno), ya que a ser la molécula de este último mucho más grande que la del primero podría crearse porosidad cuyo acceso podría estar dificultado a la especie química de mayor tamaño. El orden que sigue la adsorción a los valores más bajos del tiempo es $\text{PS} > \text{PS} > \text{TS}$.

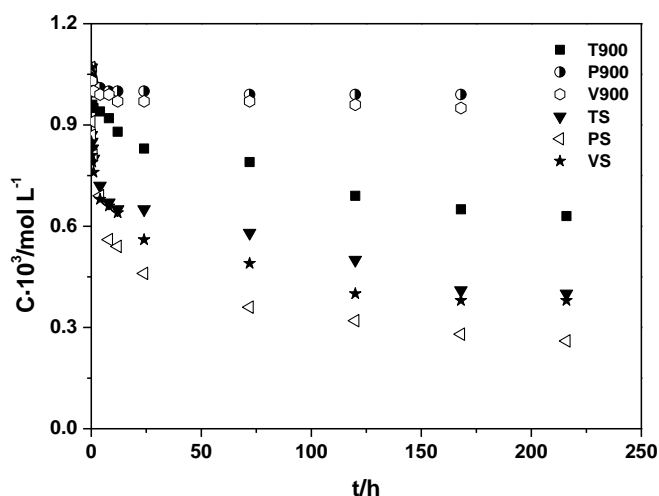


Figura. 3.49 Cinética de adsorción de los MCA preparados a partir de GR, PET y CV por separado.

Para las muestras preparadas a partir de mezclas de TS, PET y CV (M1-3 y M7-9), como se infiere de la Fig. 3.50 en comparación a la Fig. 3.49, la cinética del proceso de adsorción de azul de metileno no es muy diferente del que se ha comentado en el párrafo anterior para TS, PS y VS. Cabe indicar no obstante que para las muestras de las series M el equilibrio parece alcanzarse a tiempos algo menores de adsorción, excepto para M1 (la muestra preparada utilizando la mezcla de GR y PET). Sin lugar a duda, es digno de mención el comportamiento de la M3 (preparada partiendo de PET y CV) ya que la cinética del proceso de adsorción es muy rápida, disminuyendo la concentración inicial de la disolución de azul de metileno hasta $\approx 70\%$ en un tiempo de adsorción inferior a 25 h. Ello se relaciona con el excelente desarrollo de la porosidad en estas muestras en las regiones de los micro-, meso- y macroporos. Para M3, como se observa en la Tabla 3.18, $S_{BET} = 0.675 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, $W_0 = 0.39 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, $V_{me-p} = 0.15 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, $V_{ma-p} = 1.06 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Para M3, V_T presenta el valor de $1.60 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, que es el valor más alto de los que se han obtenido para las muestras GPV2.

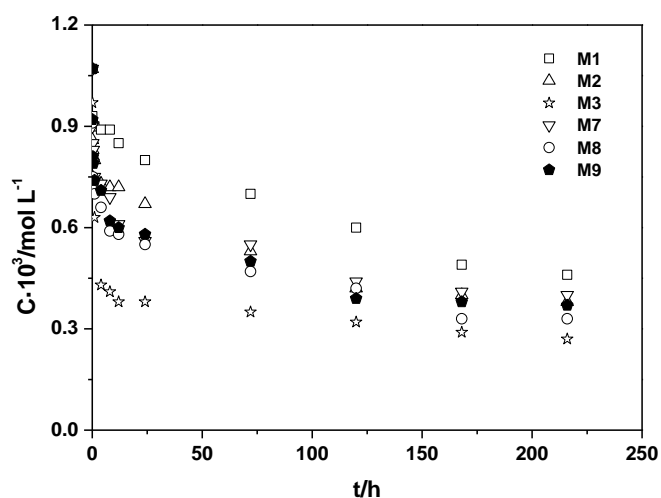


Figura 3.50. Cinética de adsorción de los CAs preparados a partir de mezclas de dos y tres componentes.

En la Tabla 3.19 se muestran los valores de los parámetros cinéticos y los valores de q_e estimados mediante ajuste de los datos cinéticos utilizando las ecuaciones de Lagergren²¹⁹ y de Ho y Mackay²²⁰. Los valores de r^2 (por qué) indican que los datos de $C = (t)$ se ajustan mejor a una cinética de pseudo-segundo orden que a una cinética de pseudo-primer orden. El valor de q_e , como era de esperar, es notablemente más alto para las muestras activadas, en particular para muestras como M3, que para las muestras desvolatilizadas.

Tabla 3.19. Datos cinéticos y de equilibrio. Modelo de pseudo-primer y pseudo-segundo orden

| Muestras | t_e/h | pseudo-first-order model | | | pseudo-second-order model | | |
|----------|---------|---|-------------------------------------|--------|--|--|--------|
| | | $q_e/$ $\text{molg}^{-1} \cdot 10^4$ | k_1 $\text{h}^{-1} \cdot 10^3$ | r^2 | q_e $\text{molg}^{-1} \cdot 10^4$ | k_2 $\text{h}^{-1} \cdot 10^{-3}$ | r^2 |
| T900 | 120 | 0.91 | 13.59 | 0.9678 | 1.15 | 0,66 | 0.9601 |
| P900 | 12 | 0.08 | 19.11 | 0.7668 | 0.19 | 23,77 | 0.9986 |
| V900 | 12 | 0.13 | 19.81 | 0.7463 | 0,28 | 13.63 | 0.9978 |
| TS | 168 | 1.19 | 16.35 | 0.8544 | 1,74 | 0.76 | 0.9757 |
| PS | 168 | 1.25 | 19.81 | 0.8998 | 2,00 | 1.13 | 0.9953 |
| VS | 168 | 1.05 | 19.58 | 0.9587 | 1,78 | 1.14 | 0.9947 |
| M1 | 168 | 1.25 | 12.67 | 0.9378 | 1,57 | 0.42 | 0.9432 |
| M2 | 120 | 1.18 | 15.20 | 0.9640 | 1,81 | 0.69 | 0.9841 |
| M3 | 24 | 0.80 | 21.88 | 0.7852 | 1,96 | 2.69 | 0.9988 |
| M7 | 168 | 1.02 | 17.27 | 0.9225 | 1,96 | 1.10 | 0.9908 |
| M8 | 168 | 1.09 | 16.81 | 0.8877 | 1,87 | 1.04 | 0.9904 |
| M9 | 168 | 1.05 | 20.04 | 0.9436 | 1,78 | 1.17 | 0.9942 |

3.5.2.2. *Isotermas*

Las isotermas de adsorción determinadas para los sistemas de adsorción formados por las muestras GTV2 y el azul de metileno aparecen representadas gráficamente en las Figs. 3.51-3.52. De la Fig. 3.51 se desprende que para P900 y V900 la afinidad del adsorbato por el adsorbente es muy baja ya que solo tiene lugar y en muy poca cantidad a valores muy altos de (C_e/C_0). Para T900 y muy especialmente para los tres productos activados en vapor de agua, dicha afinidad es alta ya que la adsorción comienza a valores bajos de (C_e/C_0). Nótese que las isotermas obtenidas para TS, PS y V en cuanto a su forma son bastante parecidas entre sí, lo que es indicativo de la existencia de una escasa influencia del agente activante utilizado en la preparación de las muestras de adsorbente sobre el equilibrio de adsorción del azul de metileno. A la vista de la Tabla ¿? Se comprueba que W_0 es más elevado para T900 que para P900 y V900 y que para los productos activados varía según $TS > PS > VS$. En vista de los resultados de adsorción, cabe la posibilidad por tanto de que una fracción de la microporosidad presente en TS y PS no muestre actividad en la adsorción del azul de metileno.

Por otra parte, es digno de mención que la forma de isotermas determinadas para los productos activados es la forma típica que se presenta también en el caso de carbones activados. La isoterma exhibe una primera rama ascendente de elevada pendiente que suele relacionarse con la formación de una capa monomolecular (monocapa) de soluto sobre la superficie del adsorbente. Y después una segunda rama de poca pendiente, que suele definirse una vez que se ha completado la primera capa y antes de que se haya superado una la barrera de energía para que continúe la adsorción.

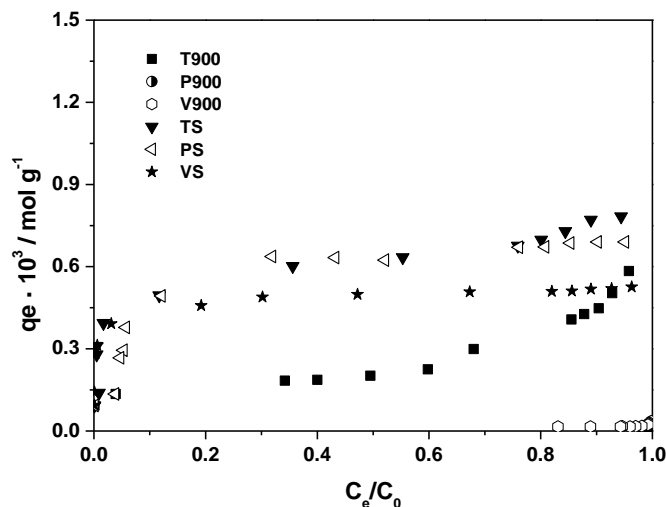


Figura. 3.51. Isotermas adsorción de los CAs preparados a partir de GR, PET y CV separadamente.

Para las muestras preparadas a partir de mezclas de los materiales de partida, las isotermas de adsorción de azul de metileno (Fig 3.52) denotan la existencia de una afinidad muy alta entre el adsorbato y el adsorbente, siendo mayor para las muestras en cuya preparación se utilizó PET (M1, M3 y M8), lo que ha estar relación con el mejor desarrollo de la microporosidad en estas muestras.

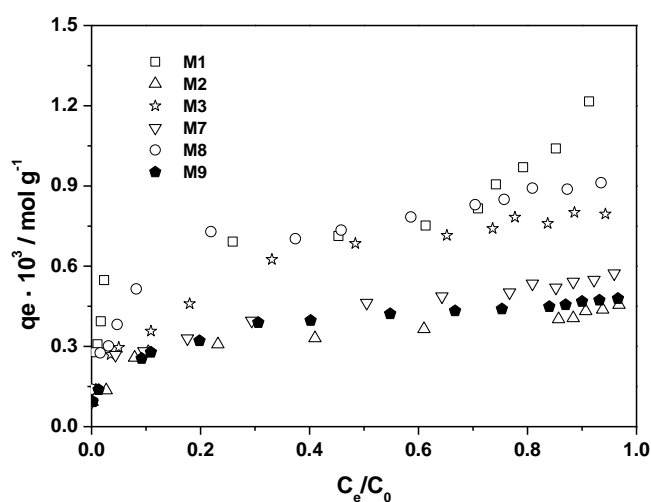


Figura 3.52. Isotermas de adsorción de los CAs preparados a partir de dos y tres componentes.

A partir de estas isotermas se han obtenido las constantes de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich, cuyos valores se han recopilado en la Tabla 3.20. Como puede observarse, los valores de r^2 son bastante elevados para todas las muestras obtenidas por activación con vapor de agua, y por tanto los datos de equilibrio se ajustan bien a los modelos teóricos de Langmuir y Freundlich. En cambio, para las muestras desvolatilizadas los valores de r^2 solo se ajustan mejor a dichas ecuaciones en el caso de a la muestra T90, como era de esperar. Tal vez, ello esté de algún modo relaciondo con la muy baja capacidad de adsorción de azul de metileno por P900 y V900.

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3.20. Datos de equilibrio de la ecuación de Langmuir y Freundlich.

| Muestras | Langmuir | | | Freundlich | | |
|----------|------------------|-------------------|--------|------------|------------------|--------|
| | $Q_0 \cdot 10^3$ | $b \cdot 10^{-3}$ | r^2 | 1/n | $k_F \cdot 10^3$ | r^2 |
| T900 | 0.22 | 33.66 | 0.9813 | 1.11 | 939.29 | 0.9067 |
| P900 | 0.00 | -0.88 | 0.8968 | 50.67 | ∞ | 0.6791 |
| V900 | 0.02 | 1.93 | 0.7898 | 11.44 | ∞ | 0.7412 |
| TS | 0.75 | 19.77 | 0.9795 | 0.25 | 4.10 | 0,8443 |
| PS | 0.72 | 16.00 | 0.9939 | 0.35 | 8.08 | 0.8043 |
| VS | 0.52 | 74.41 | 0.9990 | 0.10 | 1.06 | 0.9836 |
| M1 | 0.80 | 53.74 | 0.9967 | 0.26 | 6.05 | 0.9442 |
| M2 | 0.41 | 17.57 | 0.9887 | 0.26 | 2.6 | 0.9061 |
| M3 | 0.85 | 10.13 | 0.9881 | 0.34 | 8.34 | 0.9869 |
| M7 | 0.61 | 7.12 | 0.9871 | 0.26 | 3.24 | 0.9719 |
| M8 | 0.92 | 17.41 | 0.9909 | 0.29 | 7.06 | 0.9680 |
| M9 | 0.50 | 13.00 | 0.9940 | 0.27 | 3.04 | 0.9913 |

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente estudio sobre la preparación de materiales carbonosos adsorbentes (MCA) a partir de tres materiales polimérico de desecho de origen industrial, como la goma de neumáticos fuera de uso (GR), el plástico de botellas (PET), y un plástico/goma como la mezcla de polipropileno/monómero de etileno-propileno-dieno (PP/MEPD), en la caracterización de los productos obtenidos y en su utilización en la adsorción de un número elevado de especies químicas de naturaleza inorgánica y de naturaleza orgánica en disolución acuosa, una vez comparados con los encontrados en la bibliografía, han permitido extraer la serie de conclusiones siguientes.

1.- En base a la constitución/composición química de los materiales de partida empleados en este estudio (GR, PET Y PP/MEPDM), puede considerarse que los mismos apropiados para su utilización como precursores de MCA. En general, poseen altos contenidos de carbono y los contenidos de azufre y cenizas son o muy bajos o no son demasiado elevados.

2.- De los MCA preparados a partir de GR por tratamiento químico con HCl, HNO₃ o NaOH y por tratamiento térmico a 900 °C durante 2 h en atmósfera de N₂, los cuales han sido ensayados como adsorbentes de cuatro compuestos fenólicos (fenol, p-aminofenol, p-nitrofenol y p-clorofenol) y de cuatro especies metálicas (Cr⁶⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Hg²⁺/HgCl₂) en disolución acuosa, el producto desvolatilizado es el único que posee un mayor grado de desarrollo del área superficial específica y la porosidad, siendo asimismo el adsorbente que presenta el mejor comportamiento frente a los citados solutos en disolución.

3.- Utilizando producto como adsorbente, la cinética del proceso de adsorción es generalmente rápida, en particular en el caso del p-nitrofenol y el p-clorofenol en comparación con el p-aminofenol y muy especialmente el fenol. La cinética de adsorción es también más rápida para el mercurio y el plomo que para el cromo y el cadmio. Y el proceso tiene lugar en mayor medida con mercurio y plomo que con los otros adsorbatos.

4.- La activación de GR en las atmósferas de aire, dióxido de carbono y vapor de agua ha permitido preparar unos MCA que, en general, poseen unas mejores propiedades texturales cuando se emplea vapor de agua como agente activante. Dichas propiedades son muy parecidas a las que presenta un carbón activado comercial (Darco), si bien el desarrollo del área superficial y de porosidad es mucho menor que para una fibra de carbono. Esto mismo es también válido para la adsorción de p-clorofenol, en lo que se refiere tanto a la cinética como al equilibrio del proceso.

5.- En la preparación de MCA a partir una mezcla formada por los tres componentes de partida en la proporción 1:1.1, activando dos productos carbonizados o la propia mezcla de forma directa controlando en algún caso la temperatura y el tiempo de activación, en las atmósferas de aire, dióxido de carbono y vapor de agua, los resultados obtenidos sobre la textura porosa son más prometedores cuando se emplea vapor de agua como agente activante. A modo orientativo, para el producto de la activación directa a 850 °C el área superficial específica (BET) es 236 m²g⁻¹, el volumen de microporos es 0.18 cm³g⁻¹, el volumen de mesoporos es 0.23 cm³g⁻¹ y el volumen de macroporos es 0.92 cm³g⁻¹.

6.- En estudio de la cinética y el equilibrio del proceso de adsorción de los iones Ni²⁺, Mn²⁺ y Fe³⁺ en disolución acuosa de uno y tres componentes se ha observado que el comportamiento es más favorable con MCA preparados activando en vapor agua para los iones Ni²⁺ y Mn²⁺ y en aire para el ion Fe³⁺. Es digno resaltar la cinética tan rápida de la adsorción del ion Fe³⁺ con la muestra preparada por activación del carbonizado a 600 °C en aire a 400 °C. En la adsorción simultánea de los tres iones metálicos, el ion Fe³⁺ es el que más interfiere en la adsorción de los iones Ni²⁺ y Mn²⁺.

7.- Controlando la composición de la mezcla de partida, se pueden preparar MCA con un rendimiento del proceso que es solo algo más bajo y con unos contenidos de azufre y cenizas no demasiado elevados.

8.- Con mezclas de dos y tres componentes, en comparación con los productos simplemente desvolatilizados, se han obtenido unos MCA con unas propiedades texturales notablemente mejoradas activando en vapor de agua los materiales de partida por separado y muy especialmente algunas de dichas mezclas. Como ejemplo, la superficie BET es 0.0 m²g⁻¹ para el producto desvolatilizado de PET y 248 m²g⁻¹ y 675 m²g⁻¹ para los productos obtenidos a partir de PET y de la mezcla de PET y CV en la proporción 1:1.

9.- En general, los MCA activados presentan un mejor comportamiento que los productos desvolatilizados en la adsorción de azul de metileno en disolución acuosa, siendo de destacar la cinética más rápida del proceso de adsorción cuando se utiliza como adsorbente la muestra preparada a partir de la mezcla de PET y CV en la citada proporción 1:1. Asimismo, en condiciones de equilibrio, el proceso es más con algunas mezclas de dos y tres componentes.

10.- Los resultados obtenidos en el presente estudio evidencian que utilizando simplemente mezclas de varios materiales de partida en la preparación de muestras de MCA es posible obtener unos productos con la composición química y las propiedades texturales deseadas para un empleo más efectivo en la adsorción de iones metálicos y de azul de metileno en disolución acuosa. Es decir, los MCA podrían hacerse a la medida para una aplicación

determinada, que es algo que se viene pretendiendo desde hace mucho tiempo en el campo de la preparación de un MCA con un número tan elevado de aplicaciones como el carbón activado.

CAPÍTULO 5. BIBLIOGRAFÍA

Bibliografía

- [1] Romero Tornero, J.M., “Los Residuos Urbanos y Asimilables”. Consejería de Medio Ambiente. Junta de Andalucía; 2003, Sevilla.
- [2] <http://study.com/academy/lesson/what-are-polymers-properties-applications-examples.html>.
- [3] K. Hamad, M. Kaseem, F. Deri, Recycling of waste from polymer materials: An overview of the recent works, *Polymer Degradation and Stability* 98 ,2013, pp 2801-2812..
- [4] <https://www.statista.com/statistics/275387/global-natural-rubber-production/>.
- [5] <https://www.statista.com/statistics/280536/global-natural-rubber-production/>.
- [6] <https://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plastics-since-1950/>.
- [7] <http://www.explainthatstuff.com/rubber.html>.
- [8] <http://www.therubbereconomist.com/Vehicle>.
- [9] <http://www.rnrmarketresearch.com/world-tires-to-2017-market-report.html>.
- [10] A.L. Andrady, M.A. Neal, Applications and societal benefits of plastics, *Phil. Trans. R. Soc. B* 364 ,2009, pp 1977-1984.
- [11] L.N. Ji, Study on preparation process and properties of polyethylene terephthalate (PET), *Applied Mechanics and Materials*, 312 ,2013, pp 406–410.
- [12] K. Naskar, U. Gohs, U. Wagenknecht, G. Heinrich, PP-EPDM thermoplastic vulcanisates (TPVs) by electron induced reactive processing, *eXPRESS polymer Letters* 3 ,2009, 677-683
- [13] <https://www.plasticsinsight.com/global-pet-resin-production-capacity/>.
- [14] <http://irpc.listedcompany.com/misc/PRESN/20150218-irpc-knowledge-shar-2014-02.pdf>.
- [15] <http://cpmaindia.com//epdm.php>
- [16] N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J.-E. Nava-Saucedo, Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques, *Chemosphere* 73 ,2008, pp 429-442.
- [17] Y. Tokiwa, B. P. Calabia, C.U. Ugwu, S. Aiba, Biodegradability of plastics. Review, *Int. J. Mol. Sci.* 10 ,2009, pp 3722-3742.
- [18] <http://homeguides.sfgate.com/environmental-impacts-throwing-away-tires-79649.html>.
- [19] <https://www.waikatoregion.govt.nz/services/regional-services/waste-hazardous-substances-and-contaminated-sites/solid-waste/tyre-disposal/>.

CAPÍTULO 5 - BIBLIOGRAFÍA

- [20] <http://www.yourarticlelibrary.com/hazards/short-article-on-plastic-hazards/5754/>
- [21] <http://www.online-sciences.com/health/dangers-and-bad-effects-of-burning-plastics-and-rubber-on-humans-and-global-warming/>
- [22] https://en.wikipedia.org/wiki/Plastic_pollution
- [23] D.C.K. Ko, E.L.K. Mui, K.T.S. Lau, G. Mckay, Production of activated carbons from waste-tire-process design and economical analysis, Waste Manage. 24 (2004) 875-888
- [24] <http://www.alternet.org/personal-health/toxic-traps-when-these-7-types-plastic-are-dangerous>.
- [25] B.Z. Savas, Sh. Ahmad, D. Fedroff, Transportation Research Record No.1574, Nov. 1996, National Research Council, Washington, D.C. USA, 1996, pp 80-88.
- [26] B. Siurn, Scrap Tire News, 12 ,1998, p 8.
- [27] B. Siurn, Scrap Tire News, 12 ,1998, p 1.
- [28] B. Siurn, Scrap Tire News, 11 ,1997, p 1.
- [29] B.Siurn, Scrap Tire News, 12 ,1998, p5.
- [30] M. Blumenthal, Advances in Instrumentation and Control; International Conference and Exhibition Proceedings of the 1996 International Conference on Advances in Instrumentation and Control. ISA/96. Part 1 (of 2), 51 (1) 1996, USA 2. Instrument Society of America Research Triangle Park, N.C. USA, 405-414 1996.
- [31] B. Siurn, Scrap Tire News 11 ,1997,pp 10.
- [32] M.M. Dubinin, Physical adsorption of gases and vapors in micropores, in: D.A. Cadenhead, J.F. Danielli, M.D. Rosenberg (Eds.), Progress in Surface and Membrane Science, Vol. 9, Academic Press, New York, 1975, pp 1-70.
- [33] <http://www.ipt srl.com/wp-content/uploads/2013/05/EPDM-APPLICATION-MARKET.pdf>
- [34] www.chemmarket.info/en/home/article/1817/
- [35] H.H. Cornish, K.J. Hahn, M.L. Barth, Experimental toxicology of pyrolysis and combustion hazards, Environmental Health Perspectives 11 ,1975,pp 191-196.
- [36] http://ptpcs.federalmogul.com/MSDSSheets/Ethylene_Propylene_Diene_Monomer_EPDM_Rubber3b3b2823-108a-4d3a-bf18-d71a6582c4fb.pdf

- [37] R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli. "Active Carbon". Marcel Dekker, Inc. New York (1988)
- [38] D. Cuhadaroglu , O. A. Uygun.. Afr J Biotechnol, 7, 2008, p 3703.
- [39] A. F. M. Gómis, Tesis: "Carbón Activado a partir de cascara de almendra". Univ. Alicante, España, (1982).
- [40] N. U. Yağşi. Tesis: "Production and characterization of activated carbon from apricot stones". The Middle East Technical University-Turkey, 2004.
- [41] F. Rodriguez Reinoso. En (J. Weitkamp, ed.) Handbook of Porous Solids, Vol. 3, Wiley-VCH Publisher, Nueva York, 2002, p. 1766
- [42] C.W. Scheele. Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer, 1773; ver: Ostwald's Klassiker der exakten Wiss. 58 ,1894.
- [43] T. Lowitz. Crell's Chem. Ann. 1 ,1786, p 211.
- [44] T. Lowitz. Crell's Chem. Ann. 2 ,1788, p36.
- [45] D. M. Kehl. Observations et Journal sur la Physique, de Chemie et d'Historie Naturelle et des Arts, Tomo XLII, París, 1793, p. 250.
- [46] R. E. Kirk, D.F. Othmer. Enciclopedia de Tecnologia Quimica, Vol. 3, UTEHA, Barcelona, 1961, p. 583.
- [47] A. Bussy. Journal de Pharmacie et des Sciences Accessoires 8 ,1822, p 257.
- [48] J. Hunter. Journal of the Chemical Society [London] 18 ,1865,p 285.
- [49] F. Derbyshire, M. Jagtoyen, M. Thwaites. En (J.W. Patrick, ed.) Porosity in Carbons: Characterization and Applications, Capitulo 9; Edward Arnold, Londres, 1995.
- [50] H. Kayser. Ann. d. Phys. u. Chemie XII (1881) 526.
- [51] R. von Ostreyko. German Patent 136 (1901) 792
- [52] N.V. Keltsev. Principles of Adsorption Technology, WNT, Warsaw, 1980.
- [53] M. Smísek, S. Cerny, Active Carbon: Manufacture, Properties and Applications, Elsevier, Amsterdam, 1970
- [54] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, Activated Carbon, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [55] R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli, Active Carbon, Marcel Dekker, New York, 1988.
- [56] T.J. Badosz, en: P. Serp, J.L. Figueiredo (Eds.), Carbon Materials for Catalysis, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ, 2009, pp. 45-92.

CAPÍTULO 5 - BIBLIOGRAFÍA

- [57] K. László, A. Szucs, Carbon 39 ,2001, pp 1945-1953.
- [58] Y. El-Sayed, T.J. Bandosz, J. Colloid Interface Sci. 273 ,2004 pp 64-72.
- [59] M. Domingo-García, F.J. López-Garzón, M. Pérez-Mendoza, J. Colloid Interface Sci. 222 ,2000, pp 233-240.
- [60] I.I. Salame, T.J. Bandosz, J. Colloid Interface Sci. 240 ,2001, pp 252-258.
- [61] H.P. Boehm, Carbon 32 ,1994, pp 759-769.
- [62] A. Swiqtowski, M. Pakula, S. Biniak, M. Walczyk, Carbon 42 ,2004, pp 3057-3069.
- [63] M.A. Montes-Morán, D. Suárez, J.A. Menéndez, E. Fuente, Carbon 42 ,2004, pp 1219-1225.
- [64] A. Barroso-Bogeat, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano, Energy Fuels 28 ,2014, pp 4096- 4103.
- [65] J. Zawadzki, en: P. Thrower (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 21, Marcel Dekker, New York, 1988, pp. 147- 380.
- [66] C.A. León y León, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic, Carbon 30 ,1992, pp 797-811.
- [67] R.J.J. Jansen, H. van Bekkum, Carbon 32 , 1994, pp 1507-1516.
- [68] M.V. López-Ramón, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marín, Carbon 37 ,1999 pp 1215-1221.
- [69] V. Strelko, D.J. Malik, M. Streat, Carbon 40 ,2002, pp 95-104.
- [70] A. Contescu, M. Vass, C. Contescu, K. Putyera, J.M. Schwarz, Carbon 36 ,1998, pp 247-258.
- [71] H. Jankowska, A. Swiqtowski, J. Choma, Active Carbon, Ellis Horwood, West Sussex, England, 1991, p. 89.
- [72] G.S. Szymaríski, S. Karpiríski, S. Biniak, A. Swiqtowski, Carbon 40 ,2002, pp 2627-2639.
- [73] J. Guo, A.C. Lua, Mater. Lett. 55 ,2002, pp 334-339.
- [74] R. Pietrzak, Fuel 88 ,2009, pp 1871-1877.
- [75] J. Biscoe, B.E. Warren, J. Appl. Phys. 13 ,1942, pp364-371.
- [76] J. Biscoe, B.E. Warren, J. Appl. Phys. 13 ,1942,pp 364-371.
- [77] H.L. Riley, Q. Rev. Chem. Soc. 1 ,1947, pp 59-72.

- [78] C.S. Castro, M.C. Guerreiro, L.C.A. Oliveira, M. Gonçalves, A.S. Anastácio, M. Nazzarro, *Appl. Catal. A* 367 ,2009, pp 53- 58.
- [79] H.F. Stoeckli, *Carbon* 28 ,1990, pp 1-6.
- [80] IUPAC, Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities, Appendix II, Part 1, p. 12.
- [81] M.M. Dubinin, en: E. Matijevich (Ed.), *Progress in Surface and Membrane Science*, Vol. 9, Academic Press, London, 1979.
- [82] M. Olivares Marín, Preparación y caracterización de carbones activados a partir de un residuo agroindustrial. Aplicaciones en el tratamiento de aguas, la industria enológica y el almacenamiento de energía, Tesis Doctoral, Universidad de Extremadura, 2007.
- [83] T. Otowa, R. Tanibata, M. Itoh, *Gas Sep. Purif.* 7 ,1993, pp 241-245.
- [84] G. Skodras, T. Orfanoudaki, E. Kakaras and G. P. Sakellariopoulos. *Fuel Process. Technol.* 77-78 ,2002,p 75.
- [85] B.C. Young. *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* 40 ,1995,,p 280.
- [86] A. Bagreev, J. A. Menendez, I. Dukhno, Y. Tarasenko, T. J. Bandosz. *Carbon* 42 ,2004, p 469.
- [87] D. Lozano-Castelló, M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. *Carbon* 39 ,2001, p 741.
- [88] V. Gómez-Serrano, C. Valenzuela-Calahorro, J. Pastor-Villegas. *Biomass Bioenerg.* 4 ,1993, p 355.
- [89] V. Gómez-Serrano, E. M. Cuerda-Correa, M. C. Fernández-González, M. F. Alexandre-Franco, A. Macías-García. *Mater. Lett.* 59 ,2005, p 846.
- [90] A. Macías-García, M. A. Díaz-Díez, V. Gómez-Serrano, M. C. Fernández-González. *Smart. Mat. Struct.* 12 ,2003, p N24.
- [91] M. Jagtoyen, F. Derbyshire. *Carbon* 36 ,1998,p 1085.
- [92] B. Corcho-Corral, M. Olivares-Marín, E. Valdés-Sánchez, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano. *J. Agric. Food Chem.* 53 ,2005,np 644.
- [93] Kobya, E. Demirbas, E. Senturk, M. Ince. *Bioresource Technol.* 96 ,2005,np 1518.
- [94] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Cartula, M.J. Sellés. *Carbon* 33 ,1995,p 1105.
- [95] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio. *Carbon* 30 ,1992, p 1111.

CAPÍTULO 5 - BIBLIOGRAFÍA

- [96] B.S. Girgis, A.-N. A. El-Hendawy, *Micropor. Mesopor. Mat.* 52,2002 ,p 105.
- [97] H. Zhonghua, M. P. Srinivasan. *Micropor. Mesopor. Mater.* 27 ,1999, p 11.
- [98] A. Aygün, S. Yenisoy-Karakaş, I. Duman. *Micropor. Mesopor. Mater.* 66 ,2003, p 189.
- [99] T. Yang, A. C. Lua. *J. Colloid Inter. Sci.* 267 ,2003, p 408.
- [100] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J .M. D. Tascón. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 63 ,2002, p 283.
- [101] W. Feng-Chin, T. Ru-Ling, H. Chi-Chang. *Micropor. Mesopor. Mat.* 80 ,2005, p 95.
- [102] I. Abe, T. Fukuhara, J. Maruyama, H. Tatsumoto, S. Iwasaki. *Carbon* 39 ,2001, p1069.
- [103] A.P. Carvalho, M. Gomes, A.S. Mestre, J. Pires, M. Brotas de Carvalho. *Carbon* 42 ,2004, p 667.
- [104] D. Mohan, K. P. Singh. *Water Res.* 36 ,2002, p 2304.
- [105] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García. *J.M.D. Tascón. Carbon* 40 , 2002, p 1507.
- [106] D.C.K. Ko, E.L.K. Mui, K.S.T. Lau, G. McKay. *Waste Manage.* 24 ,2004, p 875.
- [107] J. Hayashi, N. Yamamoto, T. Horikawa, K. Muroyama, V.G. Gomes. *J. Colloid Interf. Sci.* 281 ,2005 ,p 437
- [108] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. *Micropor. Mesopor. Mater.* 75 ,2004, p73.
- [109] P.J.M. Carrott, J.M.V. Nabais, M.M.L. Ribeiro Carrott, J. A. Pajares. *Carbon* 39 ,2001, p1543.
- [110] A.C. Pastor, F. Rodríguez-Reinoso, H. Marsh, M.A. Martínez. *Carbon* 37 ,1999, p 1275.
- [111] D.J. Hucknall, *Chemistry of Hydrocarbon Combustion*, Chapman & Hall, London, 1985, pp. 348-377.
- [112] Z. Hu, M.P. Srinivasan, Y. Ni, *Carbon* 39 ,2001, pp 877-886.
- [113] Z. Hu, M.P. Srinivasan, *Microporous Mesoporous Mater.* 43 ,2001, pp 267-275.
- [114] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, *Renewable Sustainable Energy Rev.* 11 ,2007, pp 1966-2005.
- [115] D. Savova, E. Apak, E. Ekinici, F. Yardim, N. Petrova, T. Budinova, M. Razvigorova, V. Minkova, *Biomass Bioenergy* 21 ,2001, pp 133-142.

- [116] B.S. Girgis, S.S. Yunis, A.M. Soliman, *Mater. Lett.* 57 , 2002, pp 164-172.
- [117] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellés, *Carbon* 33 ,1995, pp 1105-1113.
- [118] J. Laines, S. Yunes, *Carbon* 30 ,1992, pp 601-604.
- [119] B.S. Girgis, L.B. Khalil, T.A.M. Tawfik, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 61 ,1994, pp 87-92.
- [120] T.Zhang, W.P. Walawender, L.T. Fan, M. Fan, D. Daugaard, R.C. Brown, *Chem. Eng. J.* 105 ,2004, p 53.
- [121] M.M. Dubinin, E.D. Zaverina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 65, 1949, pp 295-301.
- [122] A. R. Reed, P.T. William, *Int. J. Energy Resources* 28 , 2003, pp 131-145.
- [123] N.M. Nor, L.L. Chung, L.K. Teong, A.R. Mohamed, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 658-666.
- [124] R.Torregrosa, J.M. Martín-Martínez, *Fuel* 70 ,1991, pp 1173-1180.
- [125] F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon* 29 ,1991, pp 999-1007.
- [126] N.R. Khalili, M. Campbell, G. Sandi, J. Golas, *Carbon* 38 ,2000, pp 1905-1915.
- [127] M. Jagtoyen, F. Derbyshire, *Carbon* 31 (1993) 1185-1192.
- [128] T.Vernersson, P.R. Bonelli, E.G. Cerrella, A.L. Cukierman, *Bioresour. Technol.* 83 ,2002, pp 95-104.
- [129] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón, *Polym. Degrad. Stab.* 75 ,2002, pp 375-383.
- [130] T. Otowa, M. Yamada, R. Tinabata, M. Kawakami, en: E.F. Vansant, R. Dewolfs (Eds.), *Gas Separation Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1990, p. 263.
- [131] Z. Hu, E.F. Vansant, *Microporous Mater.* 3 ,1995, pp 603-612.
- [132] J. Díaz-Terán, D.M. Nevskaja, A.J. López-Peinado, A. Jerez, *Colloids Surf. A* 187-188 ,2001, pp 167-175.
- [133] M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Carbon* 41 , 2003, pp 267-275.
- [134] M.A. Lillo-Ródenas, J.P. Marco-Lozar, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 80 ,2007, pp 166-174

CAPÍTULO 5 - BIBLIOGRAFÍA

- [135] G. Busca, *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behavior*, Elsevier, Oxford, 2014.
- [136] C. Valenzuela, A. Bernalte, *Boletín Geológico y Minero* 96 ,1985, pp 58-61.
- [137] ASTM D 2866-70, Total Ash Content of Activated Carbon, Annual Book of ASTM Standards
- [138] M. Behrens, R. Schlogl, en: M. Che, J.C. Vedrine (Eds.), *Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity*, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2012, pp. 611-654
- [139] Ç. Şentorun-Shalaby, M.G. Uçak-Astarlıoğlu, L. Artok, Ç. Sarıcı. *Micropor. Mesopor. Mat.* 88 ,2006, p 126.
- [140] R.-L. Tseng, S.-K. Tseng. *J. Colloid Interf. Sci.* 287 ,2005, p 428.
- [141] M.L. Martínez, M.M. Torres, C.A. Guzmán, D.M. Maestri. *Ind. Crop. Prod* 23 ,2006, p 23.
- [142] J. Rouquérol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger, *Pure & Appl. Chem.* 66 ,1994, pp 1739-1758.
- [143] Grupo Especializado de Adsorción. Conferencias. Introducción a la Caracterización de Adsorbentes y Catalizadores. A. Ruiz Paniego. Macro, meso y microporosidad (I y II). Jarandilla de la Vera, Cáceres, Junio, 2004.
- [144] S.J. Gregg, K.S.W. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, Londres, 1982.
- [145] ASTM D 4820, ASTM Annual Book of Standards 9.01 ,1990, p 764.
- [146] H. Marsh. *Fuel* 44 (1965) 253.
- [147] H. Marsh, B. Rand. *J. Colloid Interfac. Sci.* 23 ,1967, p 557.
- [148] W. Rudzinski, D. H. Everett. *Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces*, Academic press, San Diego, 1992.
- [149] S. Lowell, J.E. Shields. *Powder, surface area and porosity*, Chapman and Hall, Nueva York, 1991.
- [150] M.M. Dubinin. *Chem. Rev.* 60 ,1960, p 235.
- [151] M.M. Dubinin. En: (P. L. Walker, ed.) *Chemistry and physics of carbon*, Vol. 2, Marcell Dekker, Nueva York, 1966.⁹⁷ H. Marsh, B. Rand. *J. Colloid Interfac. Sci.* 23 ,1967, p 557.

- [152] D. Dollimore, P. Spooner, A. Turner. *Surf. Technol.* 4 ,1976, p 121.
- [153] J. Sutherland. *Porous Carbon Solid*, Academic Press, Londres, 1967, p.1.
- [154] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* 62 , 1940, p 1723.
- [155] I. Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.* 40 ,1918, p 1361.
- [156] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* 60 ,1938, p 309.
- [157] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Pure Appl. Chem. 57 ,1985, p 603.
- [158] D. Dollimore, P. Spooner, A. Turner. *Thermochim. Acta* 38 ,1980, p 15.
- [159] M. M. Dubinin. *Zh. Fiz. Khimii* 39 ,1965, p 1305.
- [160] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, L. V. Radushkevich. *Zh. Fiz. Khimii* 21 ,1947, p 1351.
- [161] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina. *Zh. Fiz. Khimii* 23 ,1949, p 1129.
- [162] H.F. Stoeckli, F. Kraehenbuehl. *Carbon* 19 ,1981, p353.
- [163] ISO/WD 15901-3. Pore size distribution and porosity of solid materials. Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption.
- [164] H. Marsh, B. Rand. *J. Colloid Interf. Sci.* 33 ,1970, p 101.
- [165] F. Stoeckli, P. Rebstein, L. Ballerini. *Carbon* 28 ,1990, p 907.
- [166] K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, H. Kuwabara. *Carbon* 30 ,1992, p 1075.
- [167] N. Setoyama, T. Suzuki, K. Kaneko. *Carbon* 36 ,1998, p 1459.
- [168] Gregg S. J. y Sing K. S. W. (1982). *Adsorption, surface area, and porosity*. Academic Press, Londres, p. 113.
- [169] G. Horvath, K. Kawazoe. *J. Chem. Eng. Jpn.* 16 ,1983, p 470.
- [170] G. Horvath. *Colloid. Surface. A* 141 ,1998, p 295.
- [171] R. Evans, U.M.B. Marconi, P. Tarazona. *J. Chem. Phys.* 84 ,1986, p 2376.
- [172] C. Lastoskie, K.E. Gubbins, N. Quirke. *J. Phys. Chem.* 97 ,1993, p 4786.
- [173] N. A. Seaton, J.P.R.B. Walton, N. Quirke. *Carbon* 27 ,1989, p853.
- [174] B.P. Russel, M.D. LeVan. *Carbon* 32 ,1994, p845.
- [175] P.L. Walker Jr., O.P. Mahajan. En (C. Karr. Jr., ed.) *Analytical Methods for Coals and Coal Products*, Vol. 1, Academic Press, Londres, 1978, p. 125.

CAPÍTULO 5 - BIBLIOGRAFÍA

- [176] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd Ed., Academic Press, London, 1982.
- [177] M. Smísek, S. Cerny, Active Carbon: Manufacture, Properties and Applications, Elsevier, Amsterdam, 1970
- [178] P.N. Cheremisinoff, F. Ellerbusch. Carbon Adsorption Handbook, Ann Arbor Sci., Ann Arbor, Mi, 1980.
- [179] W.M.A. Wan-Daud, A.H. Houshamnd, J. Nat. Gas Chem. 19, 2010, pp 267-279.
- [180] H.P. Boehm, en: H. Eley, D.D.H. Pines, P.B. Weisz (Eds.), Advances in Catalysis, Academic Press, New York, 1966, p. 192.
- [181] T.J. Bandoz, C.O. Ania, en: T.J. Bandoz (Ed.), Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp. 159-229.
- [182] V. Gómez-Serrano, F. Piriz-Almeida, C. J. Durán Valle, J. Pastor-Villegas. Carbon 37,1999, p 1517.
- [183] V. Gómez-Serrano, M.C. Fernández-Gonzalez, M. Alexandre-Franco, A. Macías-García. Ann. Chim. Sci. Mat. 30, 2005, p 77.
- [184] G. Newcombe, R. Hayes, M. Drikas. Colloid. Surface. A 78 , 1993, p 65.
- [185] S. J. Mattson, H. B. Mark Jr. Activated Carbon, "Surface Chemistry and Adsorption from Solution", Marcel Dekker Inc., New York, 1971.
- [186] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla. En (L.R. Radovic, ed.) Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 27, Marcel Dekker, Nueva York, 2000, p. 227.
- [187] L.R. Radovic, R. Rodriguez-Reinoso. En (P.A. Thrower, ed.) Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 25, Marcel Dekker, Nueva York, 1997, p. 312.
- [188] A.G. Pandolfo, A.F. Hollenkamp. J. Power Sources 157 ,2006, p. 11.
- [189] O. Andersern. Chem. Rev. 99 , 1999, p 2683.
- [190] Doménech Antúnez X., Química de la hidrosfera. Origen y destino de los contaminantes, Ediciones miraguano, 1998, Madrid
- [191] Repetto, M. - Toxicología Fundamental. Cuarta Edición, Editorial Díaz de Santos, S.A. 2009, Madrid..
- [192] S. Chiarle, M. Ratto, M. Rovatti. Water Res. 34 ,2000, p 2971.
- [193] K.A. Larson. Ind. Eng. Chem. Res. 31, 1992, p 2714.

- [194] D.Mohan, C.U. Pittman, P.H. Steele. *J. Colloid Interf. Sci.* 297, 2006, p 489.
- [195] Sax, N.I. "Dangerous Properties of Industrial Materials". Ed. Reinhold. New York, 1993.
- [196] Moreno Castilla, C. "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials". *Carbon*. 2004, 42, p83-94.
- [197] Crespín, M.A.; Gallego, M.; Valcárcel, M. *J Chromatogr.* 2002, 773 B, p89.
- [198] Abuzaid, N.; Nakhla, G.F. "Modeling of the temperature variation effects on the polymerization reactions of phenolics on granular activated carbon". *Separ Sci Technol.* 1997, 32, p1255-1272.
- [199] Grant, T.M.; King, C.J. "Mechanism of irreversible adsorption of phenolic compounds by activated carbons". *Ind Eng Chem Res.* 1990, 29, p264-271.
- [200] Zimmerman, H.J.; Maddrey, W.C. "Acetaminophen hepatotoxicity with regular intake of alcohol: analysis of instances of therapeutic misadventure". *Hepatology.* 1995, 22, p767-773.
- [201] López González, J.; Valenzuela Calahorra, C.; Navarrete Guijosa, A.; Gomez Serrano, V. "Adsorption of p-nitrophenol by active carbons prepared from olive wood". *An Quím.* 1988, 84 B, p47.
- [202] Kishino, T.; Kobayashi, K. *Water Res.* 1996, 30, p393.
- [203] Allard, A.S.; Remberger, M.; Viktor, T.; Neilson, A.H. *Water Sci Technol.* 1988, 20, p131.
- [204] Streat, M.; Patrick, J.W.; Camporro Perez, M.J. "Sorption phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons". *Water Res.* 1995, 29, p467-472.
- [205] Le Cloirec, P.; Brasquet, C.; Subrenat, E. "Adsorption onto fibrous activated carbón: application to water treatment". *Energy Fuels.* 1997, 1, p331-336.
- [206] Dabrowski, A.; Podkoscienlly, P.; Hubicki, Z.; Barczak, M. "Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review". *Chemosphere.* 2005, 58, p1049-1070.
- [207] Tseng, R.L.; Wu, F.C.; Juang, R.S. "Liquid-phase adsorption of dyes and phenols using pinewood-based activated carbons". *Carbon.* 2003, 41, p487-495.
- [208] The Colour Index Internacional, 4th ed., Soc. Dyers, Colorists, 2002.
- [209] V.K. Grag, K. Raksh, R. Gupta, 2004. *Dyes Pigments* 62 (2004) 1.
- [210] J.R. Easton. En (P. Cooper, ed.) *Colour in dyehouse effluent*, Soc. Dyers, Colorists, The Alden Press, Oxford, 1995.
- [211] M.M. Mohamed. *J. Colloid Interf. Sci.* 272, 2004, p 28.

CAPÍTULO 5 - BIBLIOGRAFÍA

- [212] C.R.T. Tarley, M.A.Z. Arruda. *Chemosphere* 54 ,2003, p 987.
- [213] S.M. Mohan, N. C. Rao, K.K. Prasad, J. Karthikeyan. *Waste Management* 22 ,2001, p 575.
- [214] P. Nigam, I.M. Banat, D. Singh, R. Marchant. *Process. Biochemistry* 31 ,1996, p 435.
- [215] A. Imagawa, R. Seto, Y. Nagaosa. *Carbon* 38 , 2000, p 623.
- [216] P.K. Malik *Dyes Pigments* 56 , 2003, p 239.
- [217] G. McKay. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 32 , 1982, p 759.
- [218] S.J. Allen, B. Koumanova. *J.Univ. Chem. Technol. Metallurgy* 40 , 2005, p 175.
- [219] Lagergren, S.; Svenska, B.K. *Vetenskapsakad Handl.* 1898, 24, p1-39
- [220] McKay, G.; Ho, Y.S. *Process Biochem.* 1999, 34, p451
- [221] Kavitha, D.; Namasivayam, C. *Bioresource Technology.* 2007, 98, p14.
- [222] Langmuir, I. *J Am Chem Soc.* 1918, 40, p1361.
- [223] Weber, T.W.; Chakravorti, P. *AI Ch E J.* 1974, 20, p228
- [224] Freundlich, H. *J Phys Chem.* **1985**, 57, p387.
- [225] E. Manchón-Vizuet, A. Macías-García, A. Nadal Gisbert, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano, Preparation of mesoporous and macroporous materials from rubber of tyre wastes, *Micropor. Mesopor. Mat.* 67 ,2004, pp 35-41.
- [226] J.B. Parra, C.O. Ania, A. Arenillas, F. Rubiera, J.J. Pis, High value carbon materials from PET recycling, *Appl. Surf. Sci.* 238 ,2004, pp 304-308.
- [227] I. Fernández-Morales, M.C. Almazán-Almazán, M. Pérez-Mendoza, M. Domingo-García, F.J. López-Garzón, PET as precursor of microporous carbons: preparation and characterization, *Micropor.Mesopor.Mat*, 80 ,2005, pp 107-115.
- [228] E. Manchón-Vizuet, A. Macías-García, A. Nadal Gisbert, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano, V., Adsorption of mercury by carbonaceous adsorbents prepared from rubber of tyre wastes, *J. Hazard. Mater.* B119,2005, pp 231-238.
- [229] M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, Uptake of lead by carbonaceous adsorbents developed from tire rubber, *Adsorption* 14 ,2008, pp591-600.
- [230] C. Troca-Torrado, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, M. Alfaro-Domínguez, V. Gómez-Serrano, Development of adsorbents from used tire rubber. Their use in the adsorption

of organic and inorganic solutes in aqueous solution, *Fuel Process. Technol.* 92 ,2011, pp 206-212.

[231] M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, M. Alfaro-Domínguez, V. Gómez-Serrano, Adsorption of cadmium on carbonaceous adsorbents developed from used tire rubber, *J. Environ. Manage.* 92 ,2011, pp 2193-2200.

[232] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60 ,1938, pp 309-319.

[233] M.M. Dubinin, Physical adsorption of gases and vapors in micropores, in: D.A. Cadenhead, J.F. Danielli, M.D. Rosenberg (Eds.), *Progress in Surface and Membrane Science*, Vol. 9, Academic Press, New York, 1975, pp. 1-70.

[234] S. Ogasawara, M. Kuroda, N. Wakao, Preparation of activated carbon by thermal decomposition of used automotive tires, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, ,1987, pp 2552-2556

[235] A.M. Cunliffe, P.T. Williams, Influence of process conditions on the rate of activation of chars derived from pyrolysis of used tires, *Energ. Fuel* 13 ,1999, pp 166-175.

[236] R. Helleur, N. Popovic, M. Ikura, M. Stanciulescu, D. Liu, Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires, *J. Anal. Appl. Pyrol.* 58-59 ,2001, pp 813-824.

[237] Y.-R. Lin, H. Teng, Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration, *Micropor. Mesopor. Mat.* 54 ,2002, pp 167-174.

[238] P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, K. Nakagawa, S.R. Mukai, H. Tamon, Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires, *Carbon* 41 ,2003, pp 157-164.

[239] K. Nakagawa, A. Namba, S.R. Mukai, H. Tamon, P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid wastes, *Water Res.* 38 ,2004, pp 1791-1798.

[240] A. Zabaniotou, P. Madau, P.D. Oudenne, C.G. Jung, M.P. Delplancke, A. Fontana, Active carbon production from used tire in two-stage procedure: industrial pyrolysis and bench scale activation with H₂O-CO₂ mixture, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 72 ,2004, pp 289-297.

[241] W. Tanthapanichakoon, P. Ariyadejwanich, P. Japthong, K. Nakagawa, S.R. Mukai, H. Tamon, Adsorption-desorption characteristics of phenol and reactive dyes from aqueous solution on mesoporous activated carbon prepared from waste tires, *Water Res.* 39 ,2005, pp 1347-1353.

- [242] P.T. Williams, S. Besler, D.T. Taylor, The pyrolysis of scrap automotive tyres. The influence of temperature and heating rate on product composition, *Fuel* 69 ,1990, pp 474-482.
- [243] Z.H. Li, J. Zhang, S.J. Chen, Effects of carbon blacks with various structures on vulcanization and reinforcement of filled ethylene-propylene-diene rubber, *Express Polym. Lett.* 2 ,2008, pp 695-704
- [244] G. López, M. Olazar, M. Artetxe, M. Amutio, G. Elodi, J. Bilbao, Steam activation of pyrolytic tyre char at different temperatures, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 85 ,2009, pp 539-543.
- [245] J.F. González, J.M Encinar, C. González-García, E. Sabio, A. Ramiro, J.L. Canito, J. Gañan, Preparation of activated carbons from used tyres by gasification with steam and carbon dioxide, *Appl. Surf. Sci.* 252 ,2006, pp 5999-6004.
- [246] S. Galvagno, G. Casciaro, S. Casu, M. Martino, C. Mingazzini, A. Russo, S. Portofino, Steam gasification of tyre waste, poplar, and refuse-derived fuel: a comparative analysis, *Waste Manage.* 29 ,2009, pp 678-689.
- [247] A. Bóta, K. László, L.G. Nagy, T. Cipytzky, Comparative study of activated carbons from different precursors, *Langmuir* 13 ,1997, pp 6502-6509.
- [248] K. László, A. Bóta, L.G. Nagy, I. Cabasso, I., Porous carbon from polymer waste materials, *Colloid. Surface. A* 151 ,1999, pp 311-320.
- [249] K. László, Adsorption from aqueous phenol and aniline solutions on activated carbons with different surface chemistry, *Colloid. Surface. A* 26 ,2005, pp 32-39.
- [250] K. László, P. Podkoscielny, A. Dabrowski, Heterogeneity of activated carbons with different surface chemistry in adsorption of phenol from aqueous solutions, *Appl. Surf. Sci.* 252 ,2006, pp 5752-5762.
- [251] M. Marzec, B. Tryba, R.J. Kalenczuk, A.W. Morawski, Poly(ethylene terephthalate) as a source for activated carbon, *Polym. Advan. Technol.* 10 , 1999, pp 588-595.
- [252] H. Tamon, K. Nakagawa, T. Suzuki, S. Nagano, Improvement of mesoporosity of activated carbons from PET by novel pre-treatment for steam activation, *Carbon* 37 ,1999, pp 1643-1645.
- [253] K. Nakagawa, S.R. Mukai, T. Suzuki, H. Tamon, Gas adsorption on activated carbons from PET mixtures with a metal salt, *Carbon* 41 ,2003, pp 823-831.
- [254] N.V. Sych, N.T. Kartel, N.N. Tsyba, V.V. Strelko, Effect of combined activation on the preparation of high porous active carbons from granulated post-consumer polyethyleneterephthalate, *Appl. Surf. Sci.* 252 ,2006, pp 8062-8066.
- [255] R.C. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988.

- [256] H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, Amsterdam, 2000
- [257] F. Rodríguez, The role of carbón materials in heterogeneous catalysis, *carbón*, 36,1998, pp 159-175.
- [258] E. Manchón, A. Macias, A. Nadal, C. Fernández, V. Gómez, Preparation of mesoporous and macroporous materials from rubber of tyre wastes. *Microporous Mesoporous Materials*, 67, 2004, pp 35-41.
- [259] C.Valenzuela, A. Bernalte, Un método termogravimétrico rápido para análisis inmediato de carbones. *Boletín Geológico y Minero*,1985, pp: 58-61
- [260] J.E. Shields, S.J. Lowell. *J. Colloid Interf. Sci.* 103 ,1985, p 226.
- [261] G. Newcombe, R. Hayes, M. Dribas. *Colloid Surface.A* 78,1993, p 65

CAPÍTULO 6. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

Los resultados que se han presentado como comunicaciones a congresos y artículos en revistas de la especialidad son:

Publicaciones científicas

-1.- **Autores:** C. Troca Torrado, M.F. Alexandre- Franco, C. Fernández-González, M. Alfaro-Dominguez , V. Gómez-Serrano

Título: Development of adsorbents from use tire rubber. Their use in the adsorption of organic and inorganic solutes in aqueous solution

Revista: Fuel Processing Tecvhnology

Volumen: 92 **Páginas:** desde: 206 hasta: 212

Editorial: Elsevier

Año de publicación: 2011

ISSN: 0378-3820

2.- **Autores:** C. Troca Torrado, M.F. Alexandre- Franco, C. Fernández-González, M. Alfaro-Dominguez , V. Gómez-Serrano

Título: Adsorption of p-chlorophenol onto activated carbon prepared from waste tire rubber

Revista: Pendiente de publicación

Volumen: **Páginas:** desde: hasta:

Editorial:

Año de publicación:

ISSN:

CAPÍTULO 6 – DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

3.- **Autores:** C. Troca Torrado, M.F. Alexandre- Franco, C. Fernández-González, M. Alfaro-Dominguez , V. Gómez-Serrano

Título: Recycling of rubber and plastic waste. Preparation, characterization and use of carbonaceous adsorbents

Revista: Pendiente de publicación

Volumen: **Páginas:** desde: hasta:

Editorial:

Año de publicación:

ISSN:

4.- **Autores:** C. Troca Torrado, M.F. Alexandre- Franco, C. Fernández-González, M. Alfaro-Dominguez , V. Gómez-Serrano

Título: Preparation of carbonaceous adsorbents from rubber and plastic waste materials. Adsorption of methylene blue

Revista: Pendiente de publicación

Volumen: **Páginas:** desde: hasta:

Editorial:

Año de publicación:

ISSN:

Comunicaciones a Congresos

1.- **Autores:** C. Troca-Torrado, C. Fernández-González, M Alexandre-Franco V. Gómez-Serrano

Título: Renoval of phenolic compounds from aqueous solution by adsorptiun on carbonaceous adsorbents developed from used tire rubber

Tipo participación: Panel

Congreso: Carbon 2009

Publicación:

Lugar de celebración: Biarritz (Francia)

Fecha: 14-19, Junio, 2009.

2.- **Autores:** C. Troca-Torrado, M. Alexandre-Franco, C- Fernández-González, M. Alfaro-Domínguez, V. Gómez-Serrano

Título: Development of adsorbents from used tire rubber. Their use in the adsorption of solutes in aqueous solution

Tipo participación: Panel

Congreso: 09-3rd International Congress on Energy and Environment Engineering and Management

Publicación: ISBN-13: 978-84-92669-15-8

Lugar de celebración: Portalegre (Portugal)

Fecha: 25-27, Noviembre, 2009

3.- **Autores:** C. Troca-Torrado, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano

Título: Desarrollo de adsorbentes carbonosos de bajo coste para su utilización en la eliminación de metales pesados en disolución acuosa

Tipo participación: Panel

Congreso: XI Reunión del Grupo Español del Carbón

Publicación:

ISBN:

978-84-9978-020-7

Lugar de celebración: Badajoz, 23-26, Octubre-2011

4.- **Autores:** C. Troca-Torrado, C. Fernández-González, M. Alexandre-Franco, M. Alfaro-Domínguez, V. Gómez-Serrano

Título: Carbonaceous adsorbents from waste of industrial origin: I Preparation and characterization

Tipo participación: Panel

Congreso: Carbon 2012

Publicación:

ISBN: 978-83-60958-99-5

Lugar de celebración: Cracovia (Polonia), 17-22, Junio-2012

5.- Autores: C. Troca-Torrado, C. Fernández-González, M. Alexandre-Franco, M. Alfaro-Domínguez, V. Gómez Serrano

Título: Carbonaceous adsorbents from waste of industrial origin: II. Adsorption of metal ions from aqueous solution

Tipo participación: Panel

Congreso: Carbon 2012

Publicación:

ISBN: 978-83-60958-99-5

Lugar de celebración: Cracovia (Polonia), 17-22, Junio-2012

6.- Autores: C. Troca-Torrado, C. Fernández-González, M. Alexandre-Franco, M. Alfaro-Domínguez, V. Gómez-Serrano

Título: Preparación de adsorbentes carbonosos a partir de materiales de desecho de origen industrial

Tipo participación: Oral

Congreso: XII Reunión Grupo Español del Carbón

Publicación:

ISBN: 978-84-695-8694-5

Lugar de celebración: Madrid, 20-23, Octubre-2013.