



**TESIS DOCTORAL**

**PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBÓN  
ACTIVADO DE CÁSCARA DE COCO. APLICACIONES EN  
LA ADSORCIÓN DE SOLUTOS EN DISOLUCIÓN ACUOSA**

**Vanda María Cachola Maldito Lowden**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN MODELIZACIÓN Y EXPERIMENTACIÓN  
EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA**

**Conformidad del director y codirectoras**

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

Esta tesis cuenta con la autorización del director y codirectoras de la misma y de la Comisión Académica del programa. Dichas autorizaciones constan en el Servicio de la Escuela Internacional de Doctorado de la Universidad de Extremadura.

**2022**



## **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 Drs. Vicente Gómez Serrano, María Alexandre Franco y Carmen Fernández González, gracias por acogerme y compartir vuestros conocimientos conmigo. Me considero una persona muy afortunada por la oportunidad que me habéis dado.*

*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. 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 compañeras en el laboratorio, Almudena y Marta, que al final son mis mejores amigas, gracias por vuestro apoyo, ayuda incondicional, ánimos, consejos y cariño. Muchas Gracias.*

*Quiero agradecer a mis padres y mis suegros por todo el apoyo.*

*A ti Tiago y nuestra hija Joana porque siempre habéis sido mi sueño., Gracias por todo.*

*Por último, a Claudia que siempre ha estado a mi lado, desde siempre, gracias por todo amiga.*



<b>CAPÍTULO 1 . INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1 CARBÓN ACTIVADO.....	3
1.1.1. Breve reseña histórica.....	4
1.1.2. Composición química.....	7
1.1.2.1. Naturaleza química de la superficie.....	7
1.1.3. Textura porosa.....	8
1.1.4. Preparación del carbón activado.....	10
1.1.4.1. Precursores.....	10
1.1.4.1.1. La cáscara de coco.....	12
1.1.4.2. Métodos de preparación del carbón activado.....	13
1.1.4.2.1. Método de activación física.....	14
1.1.4.2.2. Método de activación química.....	15
1.1.5. Caracterización del carbón activado.....	18
1.1.5.1. Composición química.....	18
1.1.5.1.1. Análisis aproximado o inmediato.....	19
1.1.5.1.2. Análisis elemental.....	19
1.1.5.1.3. Análisis termogravimétrico.....	20
1.1.5.2. Caracterización estructural.....	20
1.1.5.2.1. Difracción de rayos X (DRX).....	20
1.1.5.3. Caracterización morfológica.....	21
1.1.5.3.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	21
1.1.5.4. Caracterización textural.....	22
1.1.5.4.1. Isotermas de adsorción.....	24
1.1.5.4.2. Porosimetría de mercurio.....	32
1.1.5.4.3. Densidad por desplazamiento de helio y mercurio.....	33
1.1.5.4.4. Porosidad y volumen total de poros.....	34

1.1.5.5.	Caracterización químico-superficial.....	34
1.1.5.5.1.	Espectroscopia FT-IR.....	35
1.1.5.5.2.	Medida del pH del punto de carga cero (pHpcc) .....	36
1.1.6.	<i>Aplicaciones</i> .....	36
1.1.6.1.	El carbón activado como adsorbente en fase líquida.....	37
1.1.6.2.	En la adsorción de colorantes .....	37
1.1.6.2.1.	Colorantes.....	37
1.1.6.2.2.	Colorantes objeto de estudio .....	41
1.1.6.3.	Estudio de la cinética de adsorción. Modelos teóricos .....	44
1.1.6.3.1.	Modelo de pseudo primer orden.....	44
1.1.6.3.2.	Modelo de pseudo segundo orden.....	44
1.1.6.4.	Estudio del equilibrio de adsorción. Modelos teóricos .....	45
1.1.6.4.1.	Ecuación de Langmuir .....	45
1.1.6.4.2.	Ecuación de Freundlich .....	46
<b>CAPÍTULO 2 . PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS.....</b>		<b>47</b>
2.1.	PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO.....	49
2.2.	OBJETIVOS .....	54
<b>CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>		<b>55</b>
3.1.	MATERIAL DE PARTIDA .....	57
3.2.	PREPARACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO.....	57
3.2.1.	<i>Hornos</i> .....	57
3.2.1.1.	Horno Carbolite.....	57
3.2.1.2.	Horno Iberlabo.....	58
3.2.2.	<i>Métodos de activación</i> .....	59
3.2.2.1.	Método de activación física.....	59
3.2.2.1.1.	Etapas de carbonización.....	60
3.2.2.1.2.	Etapas de activación.....	60

3.2.2.2. Método de activación química .....	61
3.2.2.2.1. Impregnación .....	61
3.2.2.2.2. Carbonización .....	62
3.2.2.2.3. Lavado.....	62
3.2.2.2.4. Secado y pesada.....	62
3.2.2.2.5. Almacenaje.....	63
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CARBONOSOS.....	63
3.3.1. <i>Análisis</i> .....	63
3.3.2. <i>Caracterización de los materiales</i> .....	65
3.3.2.1. Difracción de rayos X.....	65
3.3.2.2. Fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda.....	65
3.3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).....	66
3.3.2.4. Adsorción física de gases .....	67
3.3.2.5. Porosimetría de mercurio.....	68
3.3.2.6. Medida de la densidad de mercurio.....	68
3.3.2.7. Espectroscopia FT-IR.....	69
3.3.2.8. Medida del pH del punto de carga cero ( $pH_{pcc}$ ) .....	70
3.4. ADSORCIÓN EN DISOLUCIÓN.....	71
3.4.1. <i>Estudio de la cinética</i> .....	71
3.4.2. <i>Medida de las isothermas de adsorción</i> .....	72
3.4.3. <i>Adsorción de los colorantes</i> .....	73
3.4.3.1. Método analítico .....	73
3.5. GASES Y REACTIVOS.....	76
<b>CAPÍTULO 4 . RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>77</b>
4.1. ESTUDIO DE LA CÁSCARA DE COCO .....	79
4.1.1. <i>Análisis elemental e inmediato</i> .....	79
4.1.2. <i>Análisis de las cenizas</i> .....	80

4.1.3.	<i>Espectrometría de fluorescencia de rayos X.....</i>	80
4.1.4.	<i>Difracción de rayos X.....</i>	81
4.1.5.	<i>Microscopía electrónica de barrido (MEB).....</i>	82
4.1.6.	<i>Espectroscopia FT-IR.....</i>	83
4.1.7.	<i>Análisis termogravimétrico.....</i>	84
4.2.	<b>CARBÓN ACTIVADO. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN.....</b>	85
4.2.1.	<i>Productos carbonizados.....</i>	85
4.2.1.1.	Rendimiento del proceso.....	85
4.2.1.2.	Análisis elemental e inmediato.....	86
4.2.1.3.	Microscopía electrónica.....	86
4.2.1.4.	Caracterización textural.....	87
4.2.1.4.1.	Adsorción física de N <sub>2</sub> a -196 °C.....	87
4.2.1.4.2.	Porosimetría de mercurio.....	89
4.2.1.4.3.	Densidad de mercurio. Porosidad total.....	90
4.2.1.5.	Espectroscopia FT-IR.....	90
4.2.2.	<i>Carbones activados. Método de activación física.....</i>	91
4.2.2.1.	Rendimiento del proceso.....	91
4.2.2.2.	Análisis elemental e inmediato.....	92
4.2.2.3.	Microscopía electrónica.....	93
4.2.2.4.	Caracterización textural.....	94
4.2.2.4.1.	Adsorción física de N <sub>2</sub> a -196 °C.....	94
4.2.2.4.2.	Porosimetría de mercurio.....	96
4.2.2.4.3.	Densidad de mercurio. Porosidad total.....	97
4.2.2.5.	Caracterización químico-superficial.....	97
4.2.2.5.1.	Espectroscopia FT-IR.....	97
4.2.2.5.2.	pH del punto de carga cero.....	99
4.2.3.	<i>Carbones activados. Método de activación química.....</i>	100
4.2.3.1.	Rendimientos del proceso.....	100



4.2.3.2.	Análisis elemental e inmediato .....	102
4.2.3.3.	Microscopía electrónica.....	103
4.2.3.4.	Caracterización textural.....	104
4.2.3.4.1.	Adsorción física de N <sub>2</sub> a -196 °C .....	104
4.2.3.4.2.	Porosimetría de mercurio .....	105
4.2.3.4.3.	Densidad de mercurio. Porosidad total .....	106
4.2.3.5.	Caracterización químico-superficial.....	107
4.2.3.5.1.	Espectroscopia FT-IR .....	107
4.2.3.5.2.	pH del punto de carga cero.....	108
4.3.	ADSORCIÓN DE LOS COLORANTES.....	109
4.3.1.	<i>Adsorción de azul de metileno</i> .....	111
4.3.1.1.	Productos carbonizados.....	111
4.3.1.1.1.	Cinética .....	111
4.3.1.1.2.	Isotermas.....	112
4.3.1.2.	Carbones activados por el método físico.....	114
4.3.1.2.1.	Cinética .....	114
4.3.1.2.2.	Isotermas.....	115
4.3.1.3.	Carbones activados por el método químico.....	116
4.3.1.3.1.	Cinética .....	116
4.3.1.3.2.	Isotermas.....	118
4.3.2.	<i>Adsorción de naranja de metilo</i> .....	119
4.3.2.1.	Productos carbonizados.....	119
4.3.2.1.1.	Cinética .....	119
4.3.2.1.2.	Isotermas.....	120
4.3.2.2.	Carbones activados por el método físico.....	122
4.3.2.2.1.	Cinética .....	122
4.3.2.2.2.	Isotermas.....	123
4.3.2.3.	Carbones activados por el método químico.....	124

4.3.2.3.1. Cinética.....	124
4.3.2.3.2. Isotermas .....	125
<i>4.3.3. Adsorción de anaranjado G.....</i>	<i>126</i>
4.3.3.1. Productos carbonizados .....	126
4.3.3.1.1. Cinética.....	126
4.3.3.1.2. Isotermas .....	128
4.3.3.2. Carbones activados por el método físico .....	128
4.3.3.2.1. Cinética.....	128
4.3.3.2.2. Isotermas .....	129
4.3.3.3. Carbones activados por el método químico .....	130
4.3.3.3.1. Cinética.....	130
4.3.3.3.2. Isotermas .....	131
<i>4.3.4. Comparación de resultados.....</i>	<i>133</i>
<i>4.3.5. Mecanismo de adsorción de los colorantes.....</i>	<i>138</i>
<b>CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>143</b>
<b>CAPÍTULO 6 . BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>151</b>

# **CAPÍTULO 1 . INTRODUCCIÓN**



## 1.1 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) [1]. 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 elevada [2]. Al CA no es fácil asignarle una fórmula química determinada. 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 comportamiento [3]. 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 líquida [4].

El CA es uno de los adsorbentes técnicamente más importantes y 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

## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

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 en no sólo en procesos de adsorción, sino también en otras muchas propiedades.

### **1.1.1. 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. C [5].

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.

En el año 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 disoluciones, aunque la primera publicación al respecto no aparece hasta tres siglos después.

Hacia el año 1773, Scheele [6] 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 [7, 8] 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 de 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, Kehl [9] 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 Figuiet [10], 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 Bussy [11] 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, Hunter [12], y otras veces de desecho como el papel de filtro como Winsor y Swindells [13]. 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, Kayser [14] 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

## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

Ultramaria eran causadas por enfermedades (cólera, tífus, 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 Ostreyko [15] 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  $\text{CO}_2$  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, Zelinsky [16] 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 de 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.

### **1.1.2. Composición química**

El carbón activado, al igual que el resto de los 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 activado [17]:

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.

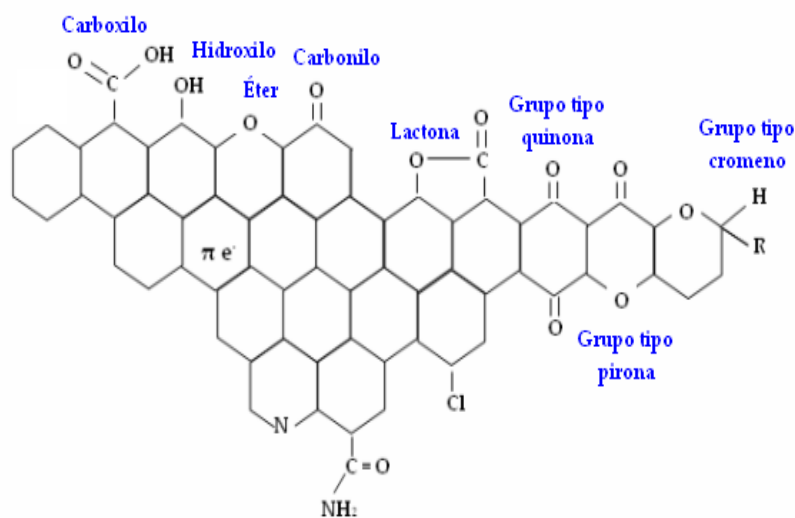
b) Fracción orgánica, constituida mayoritariamente por carbono y otros elementos como hidrógeno, nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo, que se encuentran presentes en proporciones muy variables. Estos elementos suelen recibir el nombre de heteroátomos, y se caracterizan por enlazarse a átomos de carbono 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 [1,17,18], así como de las posibles modificaciones posteriores a las que pudiera someterse el mismo

#### **1.1.2.1. Naturaleza química de la superficie**

En términos generales, la superficie de un carbón activado presenta una gran heterogeneidad y se considera una combinación de planos basales grafiticos de naturaleza hidrofóbica y grupos funcionales superficiales de carácter ácido, básico o

neutro Figura 1.1. Dichos grupos influyen en el carácter ácido-base del carbón, en una medida según su concentración y su fortaleza ácido-base. [1,17,19]



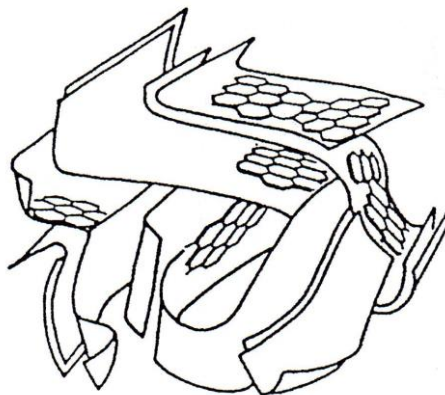
**Fig. 1.1.** Representación esquemática de los principales grupos superficiales que pueden encontrarse en un carbón activado.

Los grupos funcionales presentes en el carbón activado suelen localizarse en los bordes de los planos grafiticos basales que es donde, debido al desorden estructural, se producen cambios en la distribución electrónica y existen valencias residuales insaturadas (sitios o centros activos [1]) que facilitan la combinación química con el oxígeno, principalmente, y con otros elementos químicos como el hidrógeno, cloro, nitrógeno o azufre, etc., formándose diferentes grupos funcionales. El comportamiento ácido del carbón se asocia normalmente con las funcionalidades de oxígeno tipo carboxilo, lactonas y fenoles, mientras que las propiedades básicas se relacionan con los grupos tipo pirona y cromeno [20,21]. Otros autores [22,23] sin embargo, identifican también la basicidad de los carbones activados con los centros básicos de Lewis originados por los electrones tipo  $\pi$  deslocalizados de los anillos aromáticos, lo que justificaría el carácter básico de algunos carbones libres de oxígeno.

### 1.1.3. *Textura porosa*

En general, el carbón activado posee una estructura microcristalina muy desordenada, para la cual Biscoe y Warren [24] propusieron la denominación de estructura turbostrática. En base a los resultados de difracción de rayos X, Riley [25] propone un tipo de estructura para los carbones activados según la cual éstos están formados por cristales elementales o microcristales grafiticos que en dos dimensiones son idénticos al grafito, pero sin que los planos estén perfectamente ordenados con

respecto al eje perpendicular común y con desplazamiento angular de las láminas al azar (Figura 1.2.).



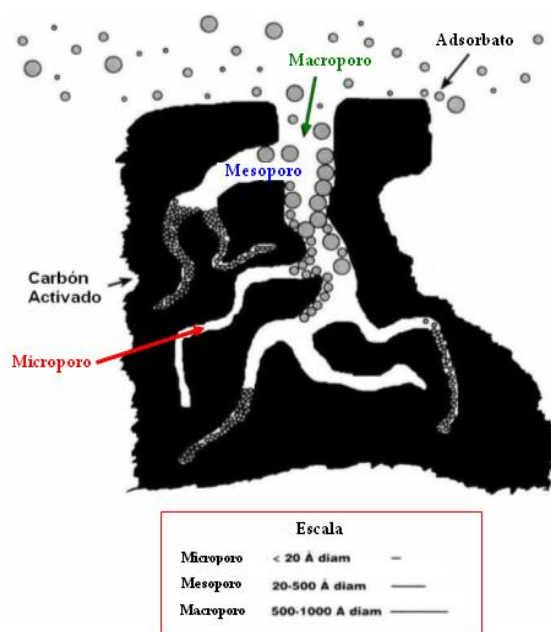
**Fig. 1.2.** Esquema de la microestructura de un carbón activado.

El contorno de difracción de un carbón activado exhibe picos anchos y ausencia de picos pronunciados que revelan una estructura predominantemente amorfa [26]. Los microcristales gráfiticos suelen presentar como dimensiones más frecuentes un grosor de 9 ( $10\text{Å} = 1\text{ nm}$ ) a  $12\text{ Å}$  y una anchura comprendida entre  $20$  y  $23\text{ Å}$  [17]. Los carbones activados son materiales muy porosos debido a los espacios existentes entre los microcristales gráfiticos. Dado el gran número de imperfecciones de la estructura del carbón activado, estos materiales poseen una textura muy variada, tanto en lo que se refiere a la forma y tamaño de sus poros como a la distribución por tamaños de la porosidad.

Los poros (partes huecas o libres de materia) que puede haber en un carbón activado y en general en cualquier material poroso han sido clasificados por la IUPAC [27] según su anchura ( $a$ ) en microporos ( $a$  - distancia entre dos paredes opuestas de poros con forma de rendija -  $< 20\text{ Å}$ ), mesoporos ( $20 < a < 500\text{ Å}$ ) y macroporos ( $a > 500\text{ Å}$ ). En el caso de los microporos, M.M. Dubinin [28] fue más lejos e hizo la distinción entre microporos propiamente dichos ( $a < 7 - 8\text{ Å}$ ) y supermicroporos ( $8 < a < 15 - 20\text{ Å}$ ), siendo estos últimos poros intermedios entre los microporos y los mesoporos. Los macroporos se encuentran abiertos directamente a la superficie exterior, los mesoporos se ramifican a partir de los macroporos y los microporos se canalizan, teniendo su origen en los mesoporos (ver Figura 1.3.). Por tanto, los poros más pequeños no suelen desembocar al exterior, y por tanto su acceso es solamente posible a través de los macro- y mesoporos. De ahí que los macroporos sean denominados también poros de admisión, los mesoporos poros de difusión y los microporos poros de adsorción.

## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

El carbón activado, aunque suele ser un sólido esencialmente microporoso, presenta unas características texturales que pueden variar muy ampliamente de un producto a otro. Los microporos son los responsables de las grandes superficies internas de los carbones, que en algunos casos llegan a los  $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [29]. En las paredes de estos poros es donde se produce la mayor adsorción de moléculas tanto en fase gas como en fase líquida. No obstante, conviene tener en cuenta que el hecho de que un carbón presente una superficie accesible a un determinado adsorbato en las condiciones de trabajo no depende tan sólo del volumen de poros del carbón, sino del tamaño relativo del poro del adsorbente y la especie adsorbato; de forma que aquellos poros que posean una abertura más pequeña que el tamaño del adsorbato no contribuirán al valor de la superficie específica determinada con tal adsorbato.



**Fig. 1.3.** Estructura porosa esquematizada de un carbón activado.

### **1.1.4. Preparación del carbón activado**

#### *1.1.4.1. Precursores*

El carbón activado es un material que puede prepararse a partir de cualquier precursor barato que posea un alto contenido en carbono y un bajo contenido de materia inorgánica. Aunque esto es así, en la práctica sin embargo tan sólo se utilizan cinco precursores diferentes en la producción de carbón activado a escala industrial: la madera, el carbón mineral, el lignito, la cáscara de coco y la turba [18]. Otros materiales que han sido investigados y, a la vista de los resultados obtenidos, se han propuesto

como posibles precursores, ya que permiten preparar carbón activado con unas propiedades satisfactorias, se indican en la Tabla 1.1. Como puede observarse, en general, estos materiales son de origen fósil, vegetal o sintético.

**Tabla 1.1.** Materiales de partida empleados en la preparación de carbón activado.

<b>Origen</b>	<b>Precursor</b>	<b>Referencia</b>
<b>Fósil</b>	Lignito	G. Skodras y col. [30], B.C. Young y col. [31]
	Leonardita	B.C. Young y col. [31]
	Carbón Bituminoso	A. Bagreev y col. [32]
	Antracita	D. Lozano-Castelló y col. [33]
<b>Vegetal</b>	Madera de Jara	V. Gómez-Serrano y col. [34]
	Madera de castaño	V. Gómez-Serrano y col. [35], A. Macías-García [36]
	Madera de cedro	A. Macías-García y col. [36]
	Madera de nogal	A. Macías-García y col. [36]
	Madera de roble blanco	M. Jagtoyen y col. [37]
	Sarmientos de vid	M. Kobya y col. [38]
	Hueso de albaricoque	M. Kobya y col. [38]
	Hueso de melocotón	M. Molina-Sabio y col. [39]
	Hueso de aceituna	F. Rodríguez-Reinoso y col. [40]
	Hueso de dátil	B.S. Girgis y col. [41]
	Cáscara de coco	H. Zhonghua y col. [42]
	Cáscara de almendra	A. Aygün y col. [43], F. Rodríguez-Reinoso y col. [40]
	Cáscara de pistacho	T. Yang y col. [44]
	Pulpa de manzana	F. Suárez-García y col. [45]
	Esparto	W. Feng-Chin y col. [46]
	Bambú	I. Abe y col. [47]
Corcho	A.P. Carvalho y col. [48]	
Bagazo	D. Mohan y col. [49]	
<b>Sintético</b>	Copolímero estireno-divinilbenzeno	A. M. Puziy y col. [50]
	Neumáticos usados	D.C.K. Ko y col. [51]
	Poliuretano	J. Hayashi y col. [52]
	Poliaramida Nomex	F. Suárez-García y col. [53]
	Fibras textiles acrílicas	P. J. M. Carrott y col. [54]
	Rayón viscoso	A. C. Pastor y col. [55]

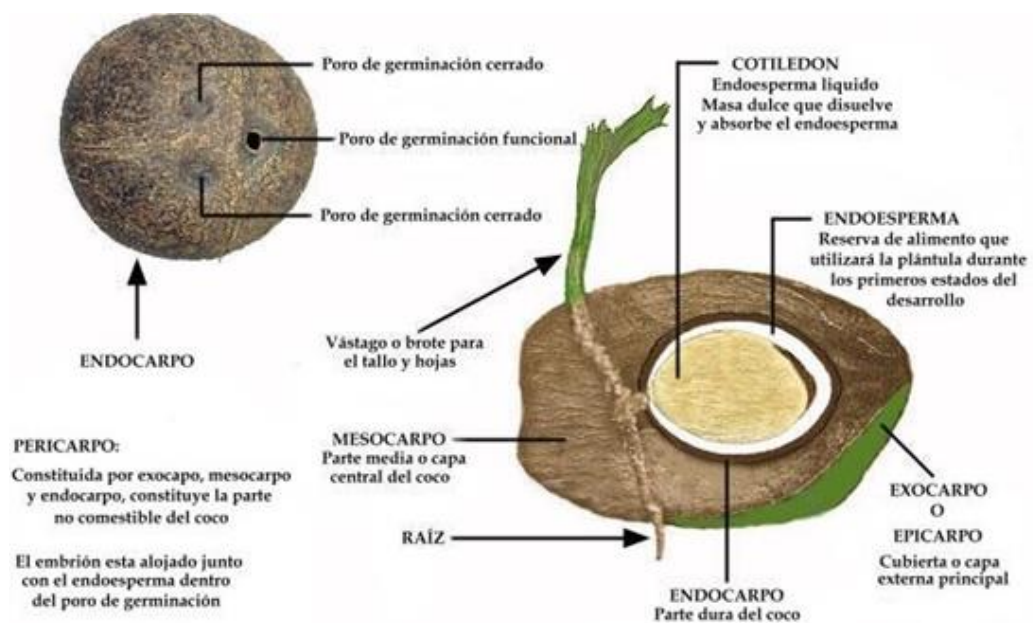
## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

### 1.1.4.1.1. *La cáscara de coco*

El carbón activado comercial es un producto caro, lo que puede disuadir su adquisición cuando, como suele ser bastante normal a nivel industrial, se requieren grandes cantidades. Por eso, en la actualidad la tendencia es a la preparación de carbón activado partiendo de materias primas que sean abundantes y baratas, como los residuos de origen agrícola o industrial, para reducir el coste de producción del producto final. Como una práctica normal, dichos residuos se almacenan o queman a cielo abierto, causando contaminación atmosférica debido a la emisión de gases de efecto invernadero. Por tanto, con su utilización como materia prima en la preparación de carbón activado no solo se contribuye a la valorización del producto, sino que también se pueden mitigar los efectos de contaminación medioambiental. Los precursores de origen vegetal disponibles y que posean las características físicas y químicas adecuadas, además de otros requisitos ya mencionados, representan una buena alternativa para su utilización con el propósito de preparar carbón activado.

La palmera o palma de coco (cocotero) pertenece a la familia *Arecaceae*, cuyo nombre científico es *Cocos nucifera*. Actualmente es la palmera más cultivada e importante del mundo, ya que es la principal especie productora de grasa vegetal. Aunque se cultiva en más de 90 países, tan solo en una docena de ellos se concentra el 91,1 % de superficie dedicada a este cultivo. Los países que cuentan con la mayor extensión son todos ellos países asiáticos, como Indonesia que es el líder mundial de la producción de coco, Filipinas, India, Sri Lanka y Tailandia. En el continente americano, Brasil y México son los mayores productores de coco, que contribuye de una forma importante a la economía de estos países (Top 10 Largest coconut producing countries in the world). Las zonas más importantes de hábitat para la palmera de coco se localizan cerca del mar, en zonas que sean cálidas y húmedas. La temperatura media ha de estar en torno a los 27°C y nunca bajar de los 14°C, incluso en invierno. Dichos lugares se caracterizan por tener precipitaciones abundantes (de hasta 2000 mm anuales) y humedades relativas superiores al 70 %. La humedad relativa inferior al 60 % es perjudicial para el cocotero. En España tan solo se pueden encontrar cocoteros en las Islas Canarias. El cocotero es conocido como el árbol de la vida, o el árbol de los mil usos, ya que su fruto, hojas y madera proporcionan alimento, bebidas, combustible y alojamiento a muchos pobladores de zonas rurales. Su principal aplicación es en la producción de copra (la carne seca del coco) para obtener aceite, que está muy bien cotizado en las industrias de los alimentos y los cosméticos, y unos residuos que se

utilizan como pasto animal. La cáscara dura, o endocarpo, del coco se emplea como combustible de alto valor calorífico (7500–7600 cal/g) y como sustrato para cultivos en un medio diferente al suelo, tanto a pequeña como a gran escala. Debido a que es un residuo lignocelulósico abundante y subvalorado, desde hace mucho tiempo se ha venido utilizando como materia prima para la obtención de carbón activado.



**Fig. 1.4.** Composición del coco.

#### 1.1.4.2. Métodos de preparación del carbón activado

La preparación de carbón activado a partir de materiales de origen vegetal suele consistir en una carbonización y en una activación. Ahora bien, ambos procesos pueden tener lugar por separado en dos etapas sucesivas o de forma prácticamente simultánea, dependiendo de que la preparación se lleve a cabo por el método de activación física o por el método de activación química.

Durante la carbonización del precursor se produce la eliminación de sustancias volátiles (a saber, hidrógeno, vapor de agua, metano, etc.) al mismo tiempo que el residuo sólido remanente se enriquece en carbono. Los átomos de carbono, enlazándose entre sí, forman capas más o menos paralelas de hexágonos regulares bencénicos en una estructura parecida a la que presenta el grafito. En comparación con esta última estructura, sin embargo, hay algunas diferencias significativas, las cuales atañen sobre todo al tamaño y al ordenamiento espacial de las capas. Éstas presentan un orden de corto alcance de unos pocos nanómetros y además no están apiladas de forma ordenada, sino que su ordenamiento tridimensional es al azar. Este desorden da

## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

lugar a la creación de poros, espacios o intersticios libres de materia que, debido a la descomposición y deposición de alquitranes, suelen encontrarse llenos o bloqueados por carbón desorganizado o amorfo. Probablemente, al menos cuando se carboniza a bajas temperaturas, parece que parte del alquitrán permanece en los poros entre las unidades estructurales y la superficie [17]. Así, resulta un producto carbonizado que posee una estructura porosa rudimentaria, con una porosidad incipiente muy poco desarrollada que tan sólo confiere una pequeña capacidad de adsorción al material.

Para desarrollar en gran medida la estructura porosa del carbón activado, siendo entonces su capacidad de adsorción elevada, bien se elimina el carbón desorganizado presente en el carbonizado (método de activación física) o bien se evita la formación de alquitranes (método de activación química), o bien se consiguen ambos efectos al mismo tiempo sobre la porosidad [56] Aunque la activación química parece presentar algunas ventajas con respecto a la activación física [57-59], en el primer caso es necesario efectuar una operación final de lavado del carbón activado para eliminar las especies químicas (a saber, el agente activante en exceso, productos originados en su descomposición térmica o por reacción con el substrato lignocelulósico) aún remanentes en el mismo después del tratamiento térmico de carbonización, ya que debe evitarse su presencia en el carbón activado para no limitar el campo de sus aplicaciones. Esta última operación, salvo que se tomen las medidas apropiadas, causa contaminación del agua.

### *1.1.4.2.1. Método de activación física*

El método de activación física suele constar de dos etapas sucesivas, una de carbonización y la otra de activación (cabe la posibilidad de que ambas etapas tengan lugar simultáneamente, simplemente calentando el precursor en presencia del agente activante a una temperatura normal de activación). En la etapa de activación se gasifica en parte el carbonizado para eliminar en la mayor medida posible el carbono desorganizado presente en el mismo, desarrollándose así la porosidad en el producto final. Para ello se emplea algún agente oxidante, como aire, dióxido de carbono o vapor de agua, y se calienta a una temperatura que depende del agente activante. Según Dubinin y Zaverina [60]:

- ❖ Para grados de quemado relativamente bajos, inferiores al 50%, se produce la gasificación del material responsable del llenado o el bloqueo de los poros, lo que produce un desarrollo de la estructura microporosa.



- ❖ Para grados de quemado superiores al 75%, el efecto más significativo de la gasificación es el quemado por completo de las paredes de poros adyacentes, ensanchándose entonces los poros ya existentes y creándose poros de mayor tamaño. Ello da lugar a un aumento de los mesoporos y los macroporos, mientras que disminuye el volumen de microporos.
- ❖ Para grados de quemado intermedios (50-75%), los carbones activados obtenidos presentan una distribución ancha de la porosidad, conteniendo micro, meso y macroporos.

Así, de acuerdo con lo anterior, el grado de quemado del producto carbonoso suele tomarse como una medida del grado de activación alcanzado, y depende de la naturaleza del gas activante y de la temperatura de activación.

#### *1.1.4.2.2. Método de activación química*

El método activación química consta también de dos etapas, una de impregnación y la otra de carbonización/activación. La impregnación se efectúa para incorporar el agente activante al precursor del carbón activado. La carbonización consiste en el calentamiento del producto impregnado en atmósfera inerte, normalmente de nitrógeno. El agente químico activante posee propiedades deshidratantes y modifica el mecanismo de degradación pirolítica del material y reduce la formación de alquitranes [17]. En este proceso de activación, son bastante numerosas las variables con influencia sobre el grado de desarrollo de la porosidad en el carbón activado resultante. Así, además del precursor y el tipo de agente químico utilizados, también influyen los métodos de impregnación y lavado, la temperatura de carbonización y sobre todo la cantidad de agente activante empleada respecto a la cantidad de precursor, que es la proporción de impregnación. Ésta, en cierto modo, puede considerarse como una medida del grado de activación química, similar al grado de quemado en la activación física.

En la activación con ácido fosfórico, en general, se ha observado que conforme aumenta la proporción de impregnación se produce un ensanchamiento de los poros. De acuerdo con Molina [39], el desarrollo de la microporosidad podría estar causado principalmente por el ácido fosfórico remanente en el material impregnado que inhibe la contracción del material durante la carbonización. Sin embargo, el principal factor responsable del aumento de la mesoporosidad, que es grande cuando es elevada la concentración del ácido, podría ser la hidrólisis del material lignocelulósico y la posterior extracción parcial de alguno de sus componentes durante la etapa inicial del

## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

proceso, que es la etapa impregnación. Según Jagtoyen y Derbyshire [61], el ácido fosfórico parece comportarse como un catalizador ácido que es capaz de promover reacciones de ruptura de enlace y formación de uniones vía procesos como ciclación y condensación, y de combinarse con especies orgánicas para formar fosfato y puentes de polifosfato que se unen a fragmentos de los biopolímeros. La incorporación de grupos fosfato induce procesos de dilatación que, una vez que se ha eliminado el ácido, originan una matriz en estado expandido con una estructura porosa muy desarrollada y fácilmente accesible. Por otro lado, los resultados obtenidos al efectuar el análisis térmico del material de partida y del material impregnado con ácido fosfórico indican que se producen cambios significativos en la degradación del precursor a medida que aumenta la temperatura de carbonización [62,63], así como que la velocidad del proceso de pirolisis es menor para la muestra impregnada con el ácido y que la pérdida de masa tiene lugar en un intervalo de temperaturas significativamente más ancho en el caso también del producto impregnado.

El cloruro de cinc también modifica la pirolisis de los materiales lignocelulósicos promoviendo la deshidratación y la aromatización del material a temperaturas más bajas que cuando el proceso tiene lugar en ausencia de este agente químico [1,17,64] [65,66] e inhibiendo la formación de alquitranes durante la carbonización. El  $ZnCl_2$  origina la eliminación de átomos de oxígeno e hidrógeno del precursor en la forma de agua y no como hidrocarburos o compuestos orgánicos oxigenados [67]. El efecto de la activación con  $ZnCl_2$  sobre la porosidad del producto final es influenciado por variables tales como la proporción de impregnación y la temperatura de carbonización [68] relacionan el grado de desarrollo de la porosidad con la cantidad de  $ZnCl_2$  presente en el precursor (volumen de microporos  $\approx$  volumen de la sal sólida introducida en el material) y sugieren que la porosidad creada es debida a los espacios libres que deja la sustancia tras efectuar el lavado correspondiente. A bajas proporciones de impregnación se crean microporos estrechos y a medida que aumenta el contenido de  $ZnCl_2$  en el producto impregnado se produce un ensanchamiento de poros y en último extremo una disminución del área superficial. A valores elevados de la proporción de impregnación, aumentan la inhibición y la elasticidad, lo que indica que hay reacciones adicionales de oxidación durante la impregnación con eliminación de materia volátil y reducción del rendimiento. Debido a ello, se destruye una parte de la microporosidad después de efectuar el tratamiento térmico. Sin embargo, aumenta el volumen de poros y es más heterogénea la distribución de tamaños de poro. El área superficial también disminuye con el aumento de la temperatura de carbonización. Asimismo, sugieren que

el cloruro de cinc juega un papel importante durante la degradación térmica del material impregnado hasta 500°C y que a temperaturas más altas la sustancia no reacciona con el carbonizado, disminuyendo la microporosidad debido a que se produce una ligera contracción de las partículas.

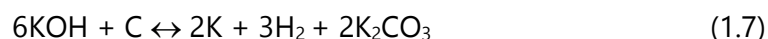
Aunque el mecanismo de activación del KOH aún no está perfectamente establecido, muchos de los modelos propuestos [69-73] coinciden en general en que, tras la impregnación del precursor con KOH y durante el tratamiento térmico, se forman diferentes compuestos entre las láminas grafiticas los cuales originan su separación y estabilizan térmicamente la estructura carbonosa, [74] sugieren que el desarrollo de porosidad en el carbón está relacionado con la reacción del KOH con CO<sub>2</sub> desprendido durante del proceso y la transformación así del agente activante en K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, que da lugar a una mayor separación entre las láminas grafiticas y de aquí a una mayor porosidad en el producto final. La formación de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> había sido ya postulada [70]. Según estos últimos investigadores, la mayor parte del consumo de átomos de carbono es debida a la transformación de K<sub>2</sub>O en K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> por reacción con CO<sub>2</sub>. El K<sub>2</sub>O se forma por deshidratación de KOH, mientras que el CO<sub>2</sub> se libera como consecuencia de reacciones que tienen lugar con participación de vapor de agua:



A altas temperaturas de activación (> 700 °C) observan la formación de una cantidad considerable de potasio metálico, el cual podría generarse por reducción de K<sub>2</sub>O con hidrógeno o carbono a altas temperaturas:



Lillo Ródenas [75,76], bajo consideraciones termodinámicas, proponen la reacción liquido/sólido siguiente para la activación con KOH:



justificando así la detección de potasio en el horno y en los experimentos de desorción térmica programada (DTP) a altas temperaturas.

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

## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

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 rendimiento [75]. 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.

### ***1.1.5. Caracterización del carbón activado***

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 con relación a los siguientes niveles:

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

#### *1.1.5.1. 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 trazas [76]. 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 métodos para el análisis químico del carbón activado y otros materiales carbonosos: análisis aproximado o inmediato y análisis elemental.

#### *1.1.5.1.1. 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 Valenzuela y Bernalte [79], ya que permite la determinación simultánea de los contenidos de humedad, materia volátil y carbono fijos 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 cenizas [77].

#### *1.1.5.1.2. 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 (CO<sub>2</sub>), vapor de agua (H<sub>2</sub>O), nitrógeno (N<sub>2</sub>) y dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>). 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

## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

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 ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_2$ ) mediante un detector infrarrojo (IR) y, en último lugar, el  $\text{N}_2$  una vez eliminado del resto de gases. La cantidad de oxígeno suele determinarse normalmente por diferencia o, en menor medida, mediante pirolisis de la muestra a  $1350\text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera inerte.

### *1.1.5.1.3. 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 a un programa de temperatura en una atmósfera específica. En el análisis termogravimétrico se registra esa pérdida de peso medida que se incrementa la temperatura hasta temperaturas de  $1200^\circ\text{C}$ , bajo condiciones controladas de velocidad de calentamiento y diferentes atmósferas de reacción; obteniéndose las curvas denominadas termo gramas (TG) y las curvas de análisis termogravimétrico diferencial (DTG).

### *1.1.5.2. 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.

#### *1.1.5.2.1. Difracción de rayos X (DRX)*

La técnica de difracción de rayos X (DRX) 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 permite estimar las cantidades relativas de dichas fases cristalinas y algunos parámetros microestructurales como el tamaño promedio de los cristales [78].

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:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta = n \lambda \quad (1.8)$$

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

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 organometálicos [79].

### *1.1.5.3. Caracterización morfológica*

#### *1.1.5.3.1 Microscopía electrónica de barrido (MEB)*

La caracterización morfológica del carbón activado preparado en el presente estudio se ha llevado a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (MEB).

La MEB 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 MEB 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 MEB como técnica

## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

complementaria para la caracterización microestructural de materiales carbonosos porosos [80-85].

En general, el fundamento de la MEB 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 coleccionar 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 MEB 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.

### *1.1.5.4. Caracterización textural*

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 1.2. se resumen algunos de dichos métodos [86].

**Tabla 1.2.** Métodos de caracterización textural de sólidos porosos.

<b>Picnometría</b>	
<b>Adsorción/desorción de gases</b>	
<b>Flujo de fluido</b>	
<b>Dispersión de la radiación:</b>	Dispersión de rayos X a ángulos pequeños
	Microscopía electrónica
	Microscopía óptica
<b>Métodos que dependen de la curvatura interfacial:</b>	Método de condensación capilar
	Intrusión de mercurio
	Método de succión
<b>Métodos calorimétricos:</b>	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  $-196^{\circ}\text{C}$
- (ii) Porosimetría de mercurio
- (iii) Medida de densidades por desplazamiento de helio y mercurio
- (iv) Microscopía electrónica de barrido

## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

### 1.1.5.4.1. *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 de 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.

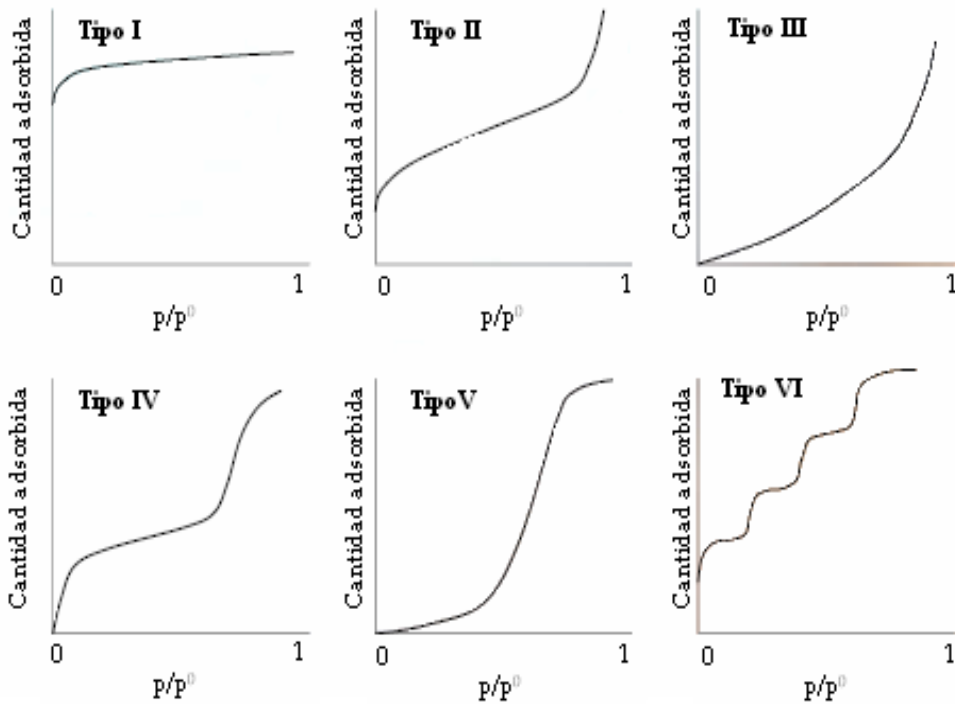
El gas más utilizado como adsorbato es el  $N_2$  a  $-196\text{ °C}$ , ya que es la sustancia que parece cumplir mejor los requisitos (a saber, relacionados con estructura molecular, propiedades físicas, inercia química, etc.) exigidos al adsorbato para ser considerado como ideal [87]. Asimismo, el método de medida del área superficial de un sólido basado en la obtención primero de la isoterma de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ °C}$  y en la posterior aplicación de la ecuación de BET a los datos de adsorción es aceptado como un método prácticamente estándar [88]. Otro adsorbato complementario al  $N_2$ , que es muy utilizado y recomendado para el estudio de la microporosidad de sólidos porosos [89] [90], es el  $CO_2$ . Esta sustancia presenta como principal ventaja respecto al  $N_2$  a  $-196\text{ °C}$  que, debido a la mayor temperatura a la que se realizan las medidas ( $0$  o  $25\text{ °C}$ ), 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  $2,8\text{ Å}$ , 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 [91] [92-94].

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 isotermas de adsorción según su forma [95,96], 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 años [97], la cual incluye seis formas diferentes de isoterma (Fig. 1.5). 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  $p/p^\circ$ . A valores más altos de  $p/p^\circ$ , 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.



**Fig. 1.5.** 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  $p/p^\circ$ , 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  $p/p^\circ$  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 1918 [98]. 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 1.9 [99] que relaciona el volumen de gas adsorbido con la presión relativa de equilibrio,  $p/p^0$ :

$$\frac{p/p^0}{V(1-p/p^0)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \left( \frac{p}{p^0} \right) \quad (1.9)$$

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 adsorbente[100].

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 0,3 o 0,35 [96,101]. 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 mono-multicapa (isotermas tipo II). 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 (1.10):

$$S_{BET} = \left( \frac{V_m}{22414} \right) a_m \cdot N \cdot 10^{-20} \quad (1.10)$$

en la que  $a_m$  es el área cubierta por una molécula de adsorbato (para el  $N_2$  a  $-196$  °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  $\text{\AA}^2$ . 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 este 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 [102-103], suponiendo que la distribución de porosidad en el adsorbente es de tipo Gausiano:

$$\theta = \frac{W}{W_0} = \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad (1.11)$$

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):

$$A = RT \ln\left(\frac{p^0}{p}\right) \quad (1.12)$$

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

Combinando las ecuaciones 1.11 y 1.12, resulta la conocida ecuación de Dubinin-Radushkevich (ecuación de D-R):

$$\frac{W}{W_0} = \exp\left[-B\left(\frac{T}{\beta}\right)^2 \cdot \log^2\left(\frac{p^0}{p}\right)\right] \quad (1.13)$$

La llamada constante estructural  $B$  se relaciona con  $E_0$  a través de la expresión:  $E_0 = 0,01915/B^{1/2}$  [104]. La ecuación anterior se puede escribir también en forma logarítmica para obtener los parámetros  $W_0$  y  $E_0$ :

$$\log W = \log W_0 - D \log^2\left(\frac{p^0}{p}\right) \quad (1.14)$$

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  $0,1$  [105]. 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 a  $0^\circ\text{C}$  y  $1,546 \cdot 10^{-3}$  para el nitrógeno a  $-196^\circ\text{C}$  [106,107].

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 [108] han propuesto la correlación empírica:

$$L = \frac{10,8}{(E_0 - 11,4)} \quad (1.15)$$

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 siguiente [109]:

$$S_{mi} = 2 \cdot 10^3 \frac{W_0}{L} \quad (1.16)$$

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  $\alpha$ . [110-111].

➤ 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 el hecho de que para sólidos microporosos (isoterma tipo I) suele cumplirse la regla de Gurvitsch [88]. 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) [112,113], 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:

$$RT \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) = K \frac{N_S A_S + N_A A_A}{\sigma^4 (l-d)} \times \left[ \frac{\sigma^4}{3\left(l-\frac{d}{2}\right)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9\left(l-\frac{d}{2}\right)^9} - \frac{\sigma^4}{3\left(\frac{d}{2}\right)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9\left(\frac{d}{2}\right)^9} \right] \quad (1.17)$$

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.

$$A_S = \frac{6mc^2 \alpha_S \alpha_A}{\chi_S + \chi_A} \quad (1.18)$$

y m es la masa de un electrón, c la velocidad de la luz,  $\alpha_S$  la polarizabilidad del adsorbente,  $\alpha_A$  la polarizabilidad del adsorbato,  $\chi_S$  la susceptibilidad magnética del adsorbente y  $\chi_A$  la susceptibilidad magnética del adsorbato,

$$A_A = \frac{3mc^2 \alpha_A \chi_A}{2} \quad (1.19)$$

$(l-d_s)$  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) [114], 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

## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

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):

$$N(p/p^0) = \int_{W_{MIN}}^{W_{MAX}} N(p/p^0, W) \times f(W) \times dW \quad (1.20)$$

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 local [115]. 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 micro- y mesoporosos vía adsorción de  $N_2$  a  $-196$  °C [116-117].

### 1.1.5.4.2. 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 (1.21).

$$p = 2 \cdot \sigma \cdot \frac{\cos \phi}{r} \quad (1.21)$$

donde  $\sigma$  representa la tensión superficial del mercurio ( $0,484 \text{ N m}^{-1}$ , generalmente) y  $\phi$  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  $140^\circ$ . 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 otras [118].

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 bibliografía [88], el  $V_{ma}$  se considera como el volumen acumulado de poros ( $V_{ac}$ ) para  $r$  igual a  $250\text{Å}$ , 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  $20\text{Å}$ , menos el  $V_{ma}$ .

#### *1.1.5.4.3. 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 ( $\rho_{Hg}$ ), o densidad aparente, de un sólido 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 poro. 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

## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

dimensiones. La densidad de helio ( $\rho_{\text{He}}$ ) 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 Å [119].

### 1.1.5.4.4. Porosidad y volumen total de poros

La porosidad total ( $\varepsilon$ ) de un sólido se evalúa frecuentemente a partir de los valores de las densidades medidas desplazamiento de mercurio ( $\rho_{\text{Hg}}$ ) y de helio ( $\rho_{\text{He}}$ ) utilizando la expresión (1.22).

$$\varepsilon = 100 \cdot \left( 1 - \frac{\rho_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{He}}} \right) \quad (1.22)$$

Asimismo, a partir de los valores de  $\rho_{\text{Hg}}$  y  $\rho_{\text{He}}$  se puede estimar el volumen total de poros de cualquier sólido,  $V_T$ , aplicando la expresión (1.23):

$$V_T = \frac{1}{\rho_{\text{Hg}}} - \frac{1}{\rho_{\text{He}}} \quad (1.23)$$

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

$$V'_T = W_0 + V_{me} + V_{ma} \quad (1.24)$$

donde  $W_0$  es el volumen de microporos (determinado por la ecuación de Dubinin-Radushkevich, sección 1.2.5.5.3) 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.

### 1.1.5.5. Caracterización químico-superficial

En la caracterización del carbón activado desde el punto de vista de la naturaleza química de su superficie, lo que implica obtener información sobre la composición y la concentración de los grupos funcionales y las estructuras presentes en su superficie, es posible seguir distintos métodos los cuales, por regla general, aportan una información que es complementaria entre sí. En la Tabla 1.3. se indican muchos de dichos métodos.

**Tabla 1.3.** Métodos experimentales y técnicas instrumentales empleados en la caracterización químico-superficial de materiales carbonosos.

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

#### 1.1.5.5.1. Espectroscopia FT-IR

La espectroscopia 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 químico [120].

La espectroscopia 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

## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

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 método [121].

### *1.1.5.2. Medida del pH del punto de carga cero (pH<sub>pcc</sub>)*

Las propiedades electrocinéticas de un sólido son una consecuencia directa de la naturaleza química de su superficie. 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. Como una medida de dicha carga, que lo es al mismo tiempo del carácter ácido-base, de la superficie del sólido suele utilizarse el pH del punto de carga cero (pH<sub>pcc</sub>). El método más seguido en la medida del pH<sub>pcc</sub> 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<sub>pcc</sub>.

### **1.1.6. Aplicaciones**

El carbón es un material único de carbón que posee un gran número de variadas aplicaciones. Con bastante frecuencia, en estas aplicaciones se exige que el material posea unas características fisicoquímicas determinadas, dependiendo de la especificidad de la aplicación. Estas características dependen, como se ha indicado ya antes, del precursor, el método y las condiciones de preparación y los tratamientos posteriores a que sea sometido el producto para su modificación. Dichas características se refieren a su estructura porosa (superficie específica, porosidad y distribución de porosidad), morfología (polvo, granular y fibras) y química de superficie (constitución/composición, carácter ácido/básico, naturaleza de los grupos superficiales, etc.). La morfología es una característica determinante del tipo de aplicación del carbón. Así, para el carbón en polvo o en fibras las cinéticas del proceso de adsorción son más rápidas (incluso varios órdenes de magnitud) que para el carbón granular o con otras formas específicas. Sin embargo, los carbones preparados en polvo

presentan complicaciones relacionadas con su manejo, regeneración y utilización en sistemas de lecho fijo. Este hecho restringe el campo de sus aplicaciones a la fase líquida, mientras que los otros carbones tienen aplicaciones tanto en fase gas como en fase líquida. A su vez, los carbones con morfología fibrosa presentan una amplia gama de aplicaciones, debido a la ventaja que poseen de combinar una rápida cinética y elevada capacidad de adsorción con la posibilidad de que puedan prepararse en forma de telas, fieltros, etc.

El carbón activado, es empleado como adsorbente [122] catalizador y soporte de catalizadores [123], en sistemas de almacenamiento de energía [124], 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.

### *1.1.6.1. 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.

### *1.1.6.2. En la adsorción de colorantes*

#### *1.1.6.2.1. Colorantes*

Los colorantes se caracterizan por absorber o emitir la luz en el rango del espectro visible (400-700 nm). Un colorante es un compuesto orgánico que al aplicarlo a un

## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

sustrato (generalmente una fibra textil pero también a cuero, papel, plástico o alimento) le confiere un color más o menos permanente. Un colorante se aplica en disolución o emulsión y el sustrato debe tener cierta afinidad para absorberlo. Los colorantes en general son solubles en el medio en el que se aplican o en el producto final. La producción mundial de colorantes es del orden de 90 millones de kg al año. El color aparece siempre como consecuencia de la acción conjunta de dos agrupaciones atómicas diferentes: el cromóforo y el auxocromo. El grupo cromóforo (del griego portador de color) es un grupo funcional tal como  $-C=C-$ ,  $-N=N-$  (grupo azo) y anillos aromáticos con bastantes electrones en orbitales  $n$  y/o  $\pi$  que dan origen al color que observamos. El cromóforo es por sí solo el responsable del color. Los sistemas cromóforos más importantes son:

- ❖ Cromóforos etilénicos:  $Ar-(CH=CH)_n-Ar$ ; ( $n \geq 4$ ).
- ❖ Cromóforos azo:  $-R-N=N-R$ .
- ❖ Cromóforos aromáticos: derivados del trifenilmetano:  $[Ar_3CH]$ , derivados de la antraquinona, ftalocianinas y derivados heteroaromáticos.

Las moléculas que tienen un grupo cromóforo pueden actuar como colorantes. Los dos tipos de colorantes industriales más importantes son los azoicos y los antraquinónicos, aunque hay otros como los colorantes indólicos, de los cuales el más representativo es el índigo, de color azul, los colorantes de ftalocianina, como la ftalocianina de cobre de color turquesa muy resistente a la luz, y los derivados de triarilmetano. El principal representante de esta serie es el verde de malaquita.

### ➤ Breve reseña histórica

La raza humana ha utilizado el color desde tiempos prehistóricos, por ejemplo, en decorar el cuerpo, en colorear las pieles usadas como vestimenta y en las pinturas que adornaban las cuevas. Los colores utilizados se derivaban de los recursos naturales, así pues, los tintes utilizados para colorear la ropa se extraían normalmente de fuentes botánicas, como las plantas, árboles, raíces, semillas, pieles de frutas, bayas y líquenes, o de fuentes animales como insectos triturados y moluscos. También se obtuvieron pigmentos para pinturas a partir de minerales coloreados, como el ocre y la hematita que son mayormente bases de óxidos de hierro, dando lugar a coloraciones amarillas, rojas y marrones. Del carbón de leña quemada se obtenía negro de humo como precursor de colorantes. La durabilidad de estos colorantes inorgánicos contrasta con la naturaleza más volátil de los colorantes naturales, lo que se manifiesta en las pinturas



rupestres del paleolítico dada su buena conservación, por ejemplo, en Lascaux en Francia y Altamira en España.

Los primeros colorantes inorgánicos sintéticos fueron utilizados en pinturas durante miles de años [125,126]. Los antiguos egipcios fueron responsables del desarrollo del probablemente del primer colorante sintético, el azul egipcio, más tarde conocido como azul de Alejandría, un silicato mixto de cobre y calcio, que ha sido identificado en murales que data de alrededor del año 1000 a. C. Podría decirse que el colorante sintético más antiguo que aún se usa hoy en día es el azul de Prusia, cuya estructura se ha establecido como hierro (III) hexacianoferrato (II). La fabricación de este colorante inorgánico azul es mucho menos antigua, datando originalmente de mediados del siglo XVII. Sin embargo, es de destacar que este producto es anterior al origen de los colorantes orgánicos sintéticos por más de un siglo.

Los tintes utilizados con fines para los textiles sintéticos son compuestos exclusivamente orgánicos y, en términos históricos relativos, su origen es mucho más reciente. Los materiales textiles fueron coloreados exclusivamente con tintes naturales hasta mediados del siglo XIX. [127-132]. A lo largo de los siglos, sin embargo, los procedimientos de teñido, generalmente bastantes complejos, utilizaban una gama seleccionada de tintes naturales que se desarrollaron para ser capaces de dar teñido con una razonable calidad en telas textiles. Dada la poca afinidad de los tintes naturales por los textiles generalmente se aplicaban junto con compuestos conocidos como mordientes, que eran efectivamente "agentes de fijación". Los mordientes más utilizados eran sales metálicas, como por ejemplo de aluminio, hierro, estaño, cromo o cobre, Formaban complejos metálicos de tintes dentro de la fibra. Estos complejos eran insolubles y, por lo tanto, más resistentes al proceso de lavado. Estos agentes no solo mejoraron las propiedades de solidez de los tintes, sino también la intensidad y el brillo de los colores producidos por los tintes naturales.

### ➤ Clasificación de los colorantes

Los colorantes pueden clasificarse de dos formas diferentes, ya sea en función de su estructura química o según el método de aplicación. La clasificación más detallada de colorantes se encuentra publicada en el catálogo Índice de Color [133], que proporciona una lista completa de los colorantes comerciales conocidos y que se actualiza regularmente. En el índice, a cada colorante se le da un CI genérico, nombre, que incorpora su clase de aplicación, su tono y un número que simplemente refleja el orden cronológico en el que los colorantes son introducidos comercialmente. Es extremadamente útil que este sistema de la nomenclatura de colorantes es más o

## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

menos universalmente aceptada por todos los involucrados en su fabricación y aplicación. El índice de color proporciona información útil para cada colorante sobre los métodos de aplicación y en el rango de propiedades de solidez que se pueden esperar. El índice también enumera las empresas que fabrican cada uno de los productos, juntos con nombres comerciales.

Atendiendo a su clasificación química, los colorantes se agrupan en estructuras químicas comunes que pueden presentar el grupo azo ( $-N=N-$ ), carbonilo ( $C=O$ ) (incluyendo antraquinonas), ftalocianina, ion arilcarbonilo (trifenilmetinas).

La clasificación de los colorantes según el método de aplicación de color a una fibra en particular es de mayor interés que la clasificación química. Las moléculas de colorantes están diseñadas con el fin de garantizar el teñido, deben poseer los colores deseados, en términos de matiz, resistencia y brillo, y un rango apropiado de propiedades de solidez. Las propiedades de solidez se refieren a la capacidad de un colorante para resistir el cambio de color cuando se expone a ciertas condiciones, como la luz, la intemperie, el calor, lavado, solventes o resistencia a agentes químicos tales como ácidos y álcalis. Las moléculas del colorante están diseñadas para que sean fuertemente retenidas por las moléculas de fibra a las que son aplicadas, a su vez, la naturaleza química y física de las fibras textiles, tanto naturales como sintéticas, requieren que los colorantes utilizados, en cada caso, tengan un conjunto apropiado de características químicas que promuevan la afinidad por la fibra en particular.

Una tercera clasificación de los colorantes es en términos del mecanismo del proceso de mecanismo de actuación, atendiendo a la excitación electrónica. [134]. De acuerdo con este método, los colorantes orgánicos pueden clasificarse como donantes/aceptores, polienos, cianina o cromógenos n-p\*. Este método de clasificación es sin duda importante teóricamente, pero de menor importancia práctica. La mayoría de los colorantes orgánicos comerciales pertenecen al grupo donante /aceptador.

### ➤ Impacto medioambiental de los colorantes

Más de diez mil tipos de colorantes sintéticos diferentes son usados en industrias como la textil, papelera, cosmética y farmacéutica, entre otras. Muchas actividades industriales liberan grandes cantidades de efluentes, contaminadas con colorantes, al medio ambiente. La principal fuente emisora de colorantes es la industria textil [135] [136].

La presencia de colorantes causa diversos efectos adversos en los ecosistemas acuáticos. La contaminación de las aguas por colorantes sintéticos, resultado de su utilización intensiva en numerosos campos industriales, es un problema latente de

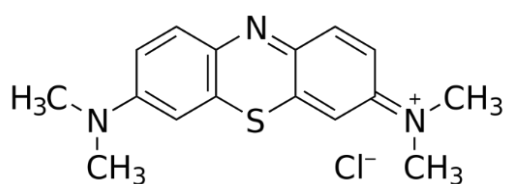
nuestra sociedad. La presencia de éstos, aún en concentraciones mínimas de 1,0 ppm, es suficiente para ocasionar el deterioro estético del paisaje. No obstante, la repercusión más drástica de su presencia se verifica en los procesos fotosintéticos, donde la reducción de la penetración de la radiación solar disminuye la capacidad de auto-regeneración del recurso hídrico, afectando la vida acuática en general. Además, se ha demostrado que pueden ejercer una acción carcinogénica, mutagénica y teratogénica en diferentes organismos, impactando, incluso, en la salud humana. Además de los múltiples efectos adversos descritos para estos contaminantes, la aparición de estas moléculas en ríos es un fenómeno recurrente y preocupante. Su estructura química aromática le confiere estabilidad y resistencia a la degradación por la luz, temperatura, el pH y de otros factores, lo que hace que se vuelvan persistentes por periodos bastantes extensos.

#### 1.1.6.2.2. Colorantes objeto de estudio

Los colorantes utilizados como adsorbatos en el estudio son azul de metileno, naranja de metilo y anaranjado G.

##### ❖ Azul de metileno

El azul de metileno (AM) 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. 1.6.



**Fig. 1.6.** Estructura química del AM.

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 AM es un compuesto que colorea intensamente el agua aun a concentraciones de unos pocos miligramos por litro. Tiene un número CI de 52015.

## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

Se utiliza como colorante en la industria textil, papel y madera, y en las tinciones para la observación en el microscopio. También se usa para teñir ciertas partes del cuerpo antes o durante la cirugía, usándose principalmente como antiséptico y cicatrizante 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 parásitoprotozoa *ich. Ichthyophthirius multifiliis*.

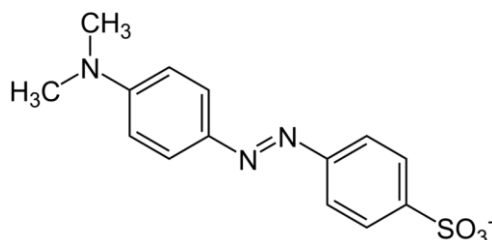
### ❖ Ingeniería

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.

### ❖ Naranja de metilo

El naranja de metilo (NM) o anaranjado de metilo es un compuesto azoderivado.

Su nombre científico es la sal sódica del ácido 4-((4-Dimetilamino)fenil)azo) benzenosulfónico y su fórmula química es  $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ .



**Fig. 1.7.** Estructura química del NM.

Al NM también se le conoce como heliantina, anaranjado de Poivrier, anaranjado III y naranja gold. El color del NM es rojo anaranjado. Es utilizado como colorante e

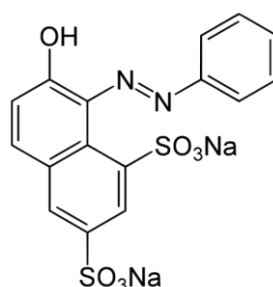
indicador de pH. Su zona de viraje oscila entre 3,1 a 4,4. Por debajo de 3,1 es rojo y por encima de 4,4 es amarillo anaranjado. Su número CI es 13025.

El NM, además de servir como indicador de pH, tiene la propiedad de teñir sustratos como el algodón. Es por ello que es ampliamente utilizado en la industria textil. También se utiliza para la coloración de tejidos biológicos como histológicos, en cuyo caso se puede utilizar una variedad de colorantes, como el ácido de Fuschin, el AM y el NM. Con esta técnica, el tejido conjuntivo y el colágeno se tiñen de color azul oscuro, el tejido muscular se colorea de naranja brillante, en tanto que la cromatina se tiñe de pardo amarillento y los eritrocitos de rojo anaranjado.

Esta sustancia es irritante a la piel y mucosas. Por tanto, a la hora de manipular la sustancia por seguridad se deben utilizar equipos de protección individual como bata, guantes, zapatos cerrados y lentes de seguridad.

#### ❖ Anaranjado G

Anaranjado G (AG) o naranja G es una azida de tinte sintético, ampliamente utilizado en histología y en prácticas de laboratorio de biología molecular. El compuesto puro se presenta en cristales o como un polvo rojo anaranjado; formar grumos en un ambiente húmedo. Se comercializa como una sal disódica,  $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$ . Y presenta un CI 16230.



**Fig. 1.8.** Estructura química del AG.

El AG se emplea sobre todo en el ensayo de Papanicolau para la coloración de la queratina. Asimismo, es un componente importante de la prueba de Alexander para la tinción de polen. Combinado con otros colorantes amarillo es utilizado en la coloración de eritrocitos por métodos tricrómicos como en la coloración de Mallory.

El compuesto posee dos grupos ionizables que son casi equivalentes y por ello que presenta tan solo dos colores diferentes según el pH: naranja brillante en medio ácido y neutro; y rojo oscuro en medio básico ( $pH > 9$ ).

## CAPÍTULO 1.- INTRODUCCIÓN

### 1.1.6.3. Estudio de la cinética de adsorción. Modelos teóricos

#### 1.1.6.3.1. Modelo 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 Svenska [137], que es muy sencilla y de fácil aplicación:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1.25)$$

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

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)V}{W} \quad (1.26)$$

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 (1.25) entre los límites:  $t = 0$  y  $t = t$ , y  $q = 0$  y  $q = q_e$ , se obtiene la expresión (1.27):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1.27)$$

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.

#### 1.1.6.3.2. Modelo de pseudo segundo orden

El modelo cinético de pseudo de segundo orden propuesto mucho más recientemente por McKay y Y. S. Ho [138] viene dado por la expresión (1.28):

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (1.28)$$

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 (28) como antes entre:  $t = 0$  y  $t = t$ , y  $q = 0$  y  $q = q_e$ , resulta que

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (1.29)$$

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 inicial [139].

#### 1.1.6.4. Estudio del equilibrio de adsorción. Modelos teóricos

##### 1.1.6.4.1. Ecuación 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 [140] suele escribirse como:

$$q_e = \frac{Q^0 b C_e}{1 + b C_e} \quad (1.30)$$

siendo  $q_e$  la cantidad retenida de adsorbato por unidad de masa de adsorbente ( $\text{mol g}^{-1}$ ),  $C_e$  la concentración de equilibrio de la disolución de adsorbato en contacto con el adsorbente ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $Q^0$  la capacidad de adsorción correspondiente a la formación de la monocapa ( $\text{mol g}^{-1}$ ) y  $b$  una constante relacionada con la energía de adsorción ( $b \propto e^{-\Delta H/RT}$ ). Frecuentemente, la ecuación (1.30) se reordena en la forma:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q^0 b} + \frac{C_e}{Q^0} \quad (1.31)$$

por lo que si se representa  $C_e/q_e$  ( $\text{g L}^{-1}$ ) frente a  $C_e$  ( $\text{mol L}^{-1}$ ), 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 Chakravorti [141] como:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_o} \quad (1.32)$$

donde  $b$  es la constante de Langmuir y  $C_o$  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.

#### 1.1.6.4.2. Ecuación de Freundlich

La isoterma de Freundlich [142] 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:

$$q_e = k_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (1.33)$$

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 (1.33) en forma logarítmica:

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (1.34)$$

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.



## **CAPÍTULO 2 . PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS**



## 2.1. PLANTEAMIENTO DEL TRABAJO

Como se ha comentado ya antes en la presente memoria, el carbón activado es por definición un material poroso de carbono que se puede preparar a partir de numerosas materias primas, tales como maderas, carbones minerales (antracita, carbón bituminoso y lignito), turba, residuos del petróleo, etc. La elección de una materia prima u otra en particular depende en gran medida de la posterior aplicación del producto resultante. De entre las posibles materias primas fácilmente disponibles, que son susceptibles de ser utilizadas con el mencionado fin, cabe destacar la cáscara de coco (CC). La utilización preferente de esta materia prima para la preparación de carbón activado se basa sobre todo en las excelentes propiedades texturales, mecánicas y químicas del producto resultante al final del proceso. Así, dicho carbón como principales características:

- ❖ Es un material predominantemente microporoso.
- ❖ Con una superficie muy elevada, la cual es debida sobre todo a los microporos (80-90%).
- ❖ Es un material duro y compacto, que posee una buena resistencia mecánica y también frente a la atracción y el desgaste por fricción. Estas propiedades del carbón son muy interesantes ya que, en su utilización, cuando se mantiene en contacto con un fluido durante un cierto tiempo, no se forma material carbonoso pulverulento, que resulta difícil de eliminar del medio y que empeora la apariencia y la calidad del agua.
- ❖ Posee una excelente pureza, con un contenido de cenizas que suele ser inferior al 3-5 %.
- ❖ Y por su procedencia es un material renovable y verde (esto es, ecológico que no perjudica al Medio Ambiente).

que son muy apropiadas para el empleo del carbón como adsorbente a escala industrial en tratamientos de purificación de agua para el consumo humano, en particular cuando se trata de agua contaminada por especies químicas de pequeño tamaño molecular, como halógenos, trihalometanos, compuestos orgánicos volátiles (COVs), pesticidas y herbicidas. Con el tratamiento del agua con carbón activado de CC, además de eliminar sustancias que son nocivas y peligrosas para la salud, también se consigue mejorar las propiedades organolépticas, como es el sabor y el olor del agua.

Sin embargo, el hecho de que , carbón activado de cáscara de coco sea un material esencialmente microporoso en cierta medida, si bien dependiendo de la distribución de porosidad que posea el mismo en la zona de microporos, puede ser un factor restrictivo

## CAPÍTULO 2.- PLANTEAMIENTO Y OBJETIVOS

del uso del material en el caso de la adsorción de solutos de mayor tamaño iónico o molecular, tales como determinados colorantes orgánicos, de acceso prohibido a poros estrechos y también porque la cinética del proceso de adsorción sea demasiado lenta como consecuencia de un escaso desarrollo de la mesoporosidad en el carbón.

Por otra parte, una amplia revisión bibliográfica de los métodos seguidos con anterioridad en la preparación de carbón activado a partir de la cáscara de coco revela que en los mismos (véase la tabla 2.1 adjunta), tanto si ha llevado a cabo por el método de activación física o por el método de activación química, en general tan solo se han utilizado como mucho dos agentes activantes. Como es bien sabido no solo el material de partida, sino también el método de activación es un factor importante, determinante de las propiedades texturales y químico-superficiales del producto final y de su comportamiento en procesos de adsorción. Por tanto, con la información bibliográfica disponible en la actualidad, resulta difícil saber cómo se debe preparar el carbón activado de CC para que en términos comparativos se comporte como mejor adsorbente en la retención de determinados solutos orgánicos en disolución acuosa.

Por todo lo anterior se consideró que, partiendo de CC, podría ser interesante investigar la influencia del método de preparación del carbón activado por los métodos tradicionales de activación física y activación química, utilizando en ambos casos los agentes activantes más habituales, sobre la textura porosa (en particular, sobre la micro- y mesoporosidad) del producto, así como ensayar los carbones obtenidos como adsorbentes en la retención de tres colorantes orgánicos.

**Tabla 2.1.** – Revisión bibliográfica de los métodos seguidos con anterioridad en la preparación de carbón activado a partir de la CC.

Método de activación	Agente activante	Imregnación/ Proporción (%), T(°C), t(h)	Carbonización (*) Atmósfera, T(°C), t(h)	Activación/ T(°C), t(h)	S <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Ref.
Física	CO <sub>2</sub>			800, 1	720	[143]
Química y física	KCl, KNO <sub>3</sub> , KOH, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> / CO <sub>2</sub>	5,5, 70			400 - 1550	
Física	CO <sub>2</sub>			800		[144]
Química y Física	KOH, CO <sub>2</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub>	5,5 3,0			751 - 1360	
Química	KOH	0,25 - 0,75, 800, 2	400-800, 1-3		1186 - 245	[145]
Física	CO <sub>2</sub>		900, 1	900, 1-1,5	>350~1800	[146]
Pirólisis	N <sub>2</sub>		250- 850, 1		663	[147]
Física	O <sub>2</sub> (aire)			800	700	[148]
Física	H <sub>2</sub> O (vapor)			900, 0.5	2114	[149]
Química	ZnCl <sub>2</sub>	1:1, 80, 14	500, 3		266	
Física	H <sub>2</sub> O (vapor)			1000		[150]
Química	ZnCl <sub>2</sub>	0,1-0,5, 24	700-800, 0,5			[151]
Física	CO <sub>2</sub>			600, 2	186	[152]
Química y física	KOH, CO <sub>2</sub>	1:1, 110, 12	700, 1	850, 2	1026	[153]
Física	CO <sub>2</sub>			900, 1	1667	[154]
Física	CO <sub>2</sub>			900, 1,5	2000	[155]
Química	NaOH	1:1-3:1	130-500, 1-2		783-2825	[156]

(\*) Los tratamientos térmicos de carbonización en general se han llevado a cabo en atmósfera de N<sub>2</sub>.

**Tabla 2.1.** – Revisión bibliográfica de los métodos seguidos con anterioridad en la preparación de carbón activado a partir de la CC (Cont.).

Método de activación	Agente activante	Impregnación/ Proporción (%), T(°C), t(h)	Carbonización (*) Atmósfera, T(°C), t(h)	Activación/ T(°C), t(h)	S <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Ref.
Química	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	12 M, 300,1	250- 850, 1		16	[157]
Física	CO <sub>2</sub>		850, 2	750, ≠ t		[158]
Química	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , ZnCl <sub>2</sub>	2 mg/g, 85, 2	2			[159]
Química y física	ZnCl <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub>					[159]
Física	CO <sub>2</sub>			850, 5		[160]
Pirólisis	N <sub>2</sub>		850, 0.5		229	[161]
Física	CO <sub>2</sub>			800, 1	1327	[162]
Química	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1:1	500, 2		483	[163]
Química	KOH	1:3			1650	[164]
Química	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1:2 (6N), 24	220, 2		509	[165]
Química y física	KOH, CO <sub>2</sub>	1:5		700, 2	478	[166]
Química	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1: 3 (2N), 24			818	[167]
Química	NaOH	1:1, 3	400, 1	1000, 5	520	[168]
Física	H <sub>2</sub> O (vapor)			800, 0.5	1011	[169]
Química	ZnCl <sub>2</sub>	1:1	500, 1		1223	[169]
Química	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				422	[170]
Química	NaOH	1:1, 105, 4	600, 1		876	[171]
Química y física	ZnCl <sub>2</sub> y CO <sub>2</sub>	4:1		800, 2	1796	[172]
Química	KOH		400, 4		250	[173]
Química	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , , 24	500, 2			[174]
Pirólisis			900, 6		1194	[175]
Química	KOH	1:4	700, 3		1148	[176]

(\*) Los tratamientos térmicos de carbonización en general se han llevado a cabo en atmósfera de N<sub>2</sub>.

**Tabla 2.1.** – Revisión bibliográfica de los métodos seguidos con anterioridad en la preparación de carbón activado a partir de la CC (Cont.).

Método de activación	Agente activante	Imregnación/ Proporción (%), T(°C), t(h)	Carbonización (*) Atmósfera, T(°C), t(h)	Activación/ T(°C), t(h)	S <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Ref.
Química	K <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>				1430	[177]
Física	CO <sub>2</sub>			800, 1	362	[178]
Química y física	KOH, CO <sub>2</sub>			750		
Química	CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> H	100 ,3			411	[179]
Química y física	NaOH y CO <sub>2</sub>	3:1		700, 1	2056	[180]

(\*) Los tratamientos térmicos de carbonización en general se han llevado a cabo en atmósfera de N<sub>2</sub>.

## 2.2. OBJETIVOS

El objetivo general del proyecto de esta Tesis Doctoral es investigar la influencia del método de preparación de carbón activado a partir de CC sobre las propiedades texturales y químico superficiales del material y en último extremo sobre la cinética y el equilibrio del proceso de retención de tres colorantes orgánicos relativamente grandes en disolución acuosa.

Los objetivos más específicos del dicho proyecto son:

- 1.- Analizar el material de partida.
- 2.- Preparar carbón activado por los métodos de activación física en dos etapas de carbonización y activación utilizando como agente activante aire ( $O_2-N_2$ ), dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y vapor de agua ( $H_2O$ -vap) y por el método de activación química con cloruro de cinc ( $ZnCl_2$ ), ácido ortofosfórico ( $H_3PO_4$ ) e hidróxido de potasio (KOH).
- 3.- Caracterizar los productos carbonizados y los carbones activados así preparados mediante adsorción física de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , porosimetría de mercurio, espectroscopia infrarroja, etc.
- 4.- Utilizando los materiales carbonosos como adsorbentes y los colorantes AM, NM y AG, que poseen una constitución química parecida pero una estructura y un tamaño iónico bastante diferentes, como adsorbatos estudiar el proceso de adsorción desde el punto de vista de la cinética y el equilibrio (isotermas).



# **CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS**



### **3.1. MATERIAL DE PARTIDA**

Como material de partida, en el presente trabajo se ha utilizado cáscara de coco (CC). La cáscara de coco fue obtenida a partir de cocos comprados en supermercados de Badajoz (Comunidad Autónoma de Extremadura). Una vez separada la cascara se procedió a su triturado para reducir su tamaño, y posteriormente se tamizó. La operación de triturado se ha realizado utilizando un molino mecánico-manual, el cual posee un sistema de émbolo que actúa con fuerza de compresión manual y es ayudado de un motor que acciona las hojas cortadoras del molino. La fracción seleccionada del producto tamizado ha sido un tamaño de partícula superior a 1 mm. Tras la selección del material según el tamaño se ha procedido a la determinación del análisis elemental (C, H, N, S) y del contenido en cenizas de las muestras, como se indicará después en este capítulo de la memoria.

### **3.2. PREPARACIÓN DEL CARBÓN ACTIVADO**

En la preparación del carbón activado, que junto con su caracterización y realización de las experiencias de adsorción en disolución son las tres partes de esta tesis, se ha utilizado el material de laboratorio que se indica a continuación. Asimismo, se describen los métodos experimentales seguidos en los tratamientos efectuados

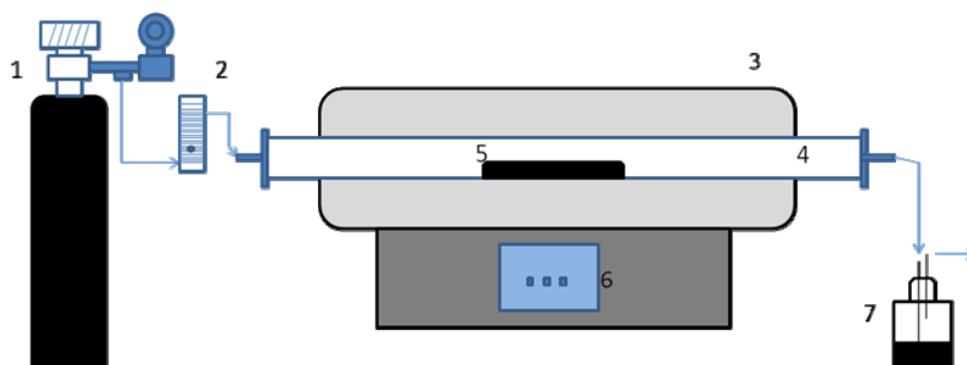
#### ***3.2.1. Hornos***

La primera fase del desarrollo de la presente tesis se dedicó a la preparación de carbón activado por los métodos de activación física y activación química. Dado que el primero de estos métodos consta de dos etapas sucesivas de carbonización y activación y el segundo método de las etapas de impregnación y carbonización/activación, es obvio que es necesario efectuar tratamientos térmicos. Los sistemas utilizados en estos tratamientos se detallan seguidamente.

##### ***3.2.1.1. Horno Carbolite***

Los tratamientos térmicos de desvolatilización en N<sub>2</sub> y de activación en las atmósferas de aire y CO<sub>2</sub> se llevaron a cabo en un horno cilíndrico horizontal, CARBOLITE (HC). 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. 3.1.



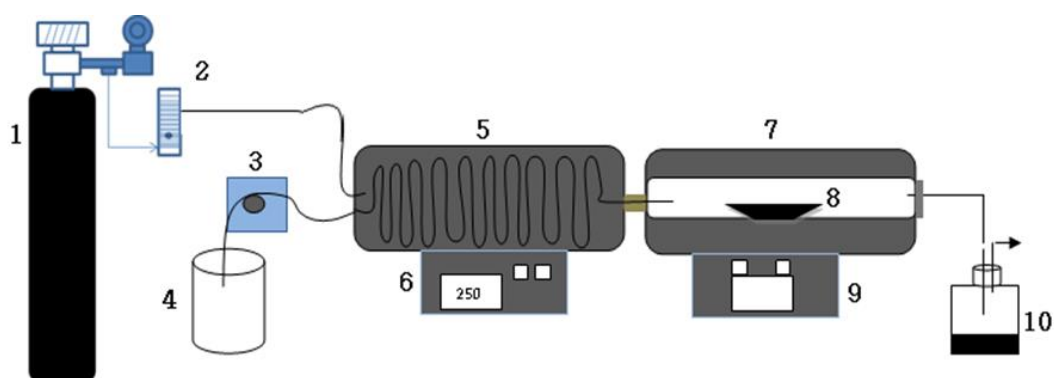
**Fig. 3.1.** Esquema del sistema experimental utilizado activación física: 1) N<sub>2</sub>, Aire/CO<sub>2</sub>, sintéticos 2) Rotámetro; 3) Horno; 4) Reactor; 5) Portamuestras; 6) Programador de temperatura/tiempo; 7) Sistema de condensación.

El flujo continuo de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 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 acero (si la atmósfera es de N<sub>2</sub>) o cerámico (en el caso de la activación con aire y CO<sub>2</sub>) se encuentra abierto por sus dos extremos, lo que permite la entrada del gas (N<sub>2</sub>, aire o CO<sub>2</sub>, sintéticos) y la colocación y extracción de la muestra por uno de ellos y la salida de gases por el otro. 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 pirólisis 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.

### 3.2.1.2. Horno Iberlabo

La activación física con vapor de agua se llevó a cabo en el sistema que muestra la Fig. 3.2. 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  $N_2$ , (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.



**Fig. 3.2.** Esquema del sistema experimental utilizado en la activación física con vapor de agua.

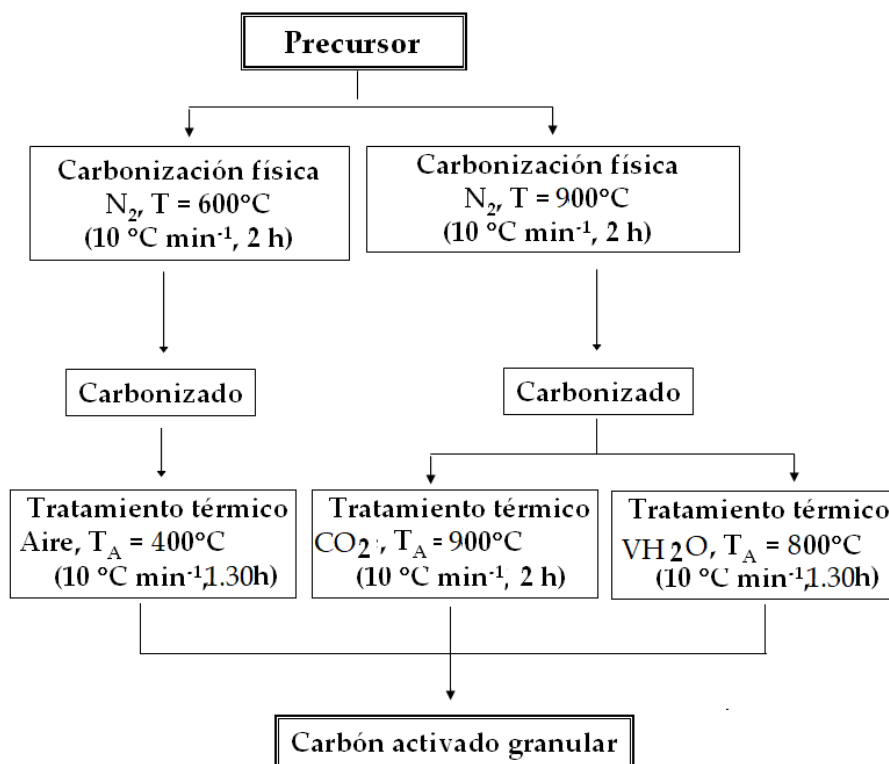
Al comienzo de la experiencia, antes justamente de empezar a calentar, primero se pasa una corriente del gas inerte por los hornos durante unos 10 min para eliminar el aire de su interior y después se pone en funcionamiento el horno de activación. Con la suficiente antelación para que en este horno se 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.

### **3.2.2. Métodos de activación**

En el presente trabajo, la preparación del carbón activado se ha realizado por los métodos de activación física y activación química.

#### **3.2.2.1. Método de activación física**

En el esquema posterior se muestra los métodos seguidos en la preparación del carbón activado por el método de activación física.



### 3.2.2.1.1. Etapa de carbonización

Los tratamientos térmicos de carbonización de CC se ha llevado a cabo en el horno HC. Una vez que la navicilla con unos aproximadamente 20 g de CC se introduce en el horno y se ha comenzado a pasar la corriente de N<sub>2</sub>(g) (flujo = 100 mL/min), se calienta el sistema a 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta la temperatura máxima de tratamiento térmico, 600 o 900 °C, prolongándose después el tratamiento a estas temperaturas durante dos h. A continuación, en una serie de pasos sucesivos, se deja enfriar el horno hasta temperatura ambiente en la misma atmosfera inerte de N<sub>2</sub>(g) y se extrae la navicilla del horno para posteriormente pesar la muestra y poder calcular el rendimiento del proceso. Los tratamientos térmicos de carbonización se repiten varias veces hasta que se ha obtenido la cantidad necesaria de muestra. Las notaciones asignadas a los productos carbonizados son C-600 y C-900.

### 3.2.2.1.2. Etapa de activación

La activación física se procede preparando primero el carbonizado (C-600 y C-900) a partir de CC y activando después el producto resultante en las atmosferas gasificante de aire, dióxido de carbono y vapor de agua. Las condiciones de activación, temperatura máxima de tratamiento térmico y tiempo de tratamiento isotérmico a esta temperatura, así como las notaciones de las muestras se indican en la tabla 3.1.

**Tabla 3.1.** Preparación de carbón activado por el método de activación física.

Material de partida	Atmosfera	T/°C	t/h	Notaciones
C-600	Aire	400	1,30	A-O <sub>2</sub>
C-900	CO <sub>2</sub>	900	2,00	A-CO <sub>2</sub>
C-900	H <sub>2</sub> O(v)	800	1,30	A-H <sub>2</sub> O

### 3.2.2.2. Método de activación química

En la preparación de carbón activado por el método de activación química se ha utilizado ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), cloruro de cinc (ZnCl<sub>2</sub>) e hidróxido de potasio (KOH). La preparación de carbón activado por este método se ha llevado a cabo en una serie de etapas sucesivas, las cuales se describen a continuación.

#### 3.2.2.2.1. Impregnación

La impregnación de CC con cada uno de los agentes activantes (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> o KOH) se ha llevado a cabo por vía húmeda. Una vez realizada la pesada, ≈ 20 g de CC se ponen en contacto con una disolución acuosa del agente activante (AA) de una concentración tal que la proporción de impregnación (PP), g de agente activante: g CC, 6:1 es para todas. La impregnación con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> se lleva a cabo en un vaso de precipitado, al que se añaden cantidades adecuadas de CC y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> en disolución acuosa. Además, se incorpora un espín para la agitación magnética del sistema y se introduce un termómetro para el control de la temperatura. El vaso de precipitado se cubre con plástico adhesivo para evitar la evaporación del disolvente y el cambio posible de la concentración de la disolución. Con el sistema de agitación continua, comienza el calentamiento hasta alcanzar la temperatura de 85°C, la que se mantienen durante 2 h. Transcurrido ese tiempo, se separan las fases sólida y líquida por filtración a vacío con ayuda de una trompa de agua y se seca el producto obtenido en una estufa a 120 C. Por último, se pesa y se guarda el producto en un bote de plástico cerrado herméticamente.

En la impregnación de CC con ZnCl<sub>2</sub> y el KOH se utiliza un balón de tres bocas. En la boca central se coloca una columna de reflujo y en otra de las bocas secundarias se pone el termómetro, mientras que la tercera boca se tapa con un tapón para evitar la pérdida de líquido por evaporación. Los tratamientos de impregnación se realizan a la misma temperatura (85°C) para los dos agentes activantes. El tiempo de impregnación fue de 2 h para KOH y de 7 h para el ZnCl<sub>2</sub>. Durante todo este tiempo se mantiene la mezcla heterogénea líquido/sólida ininterrumpidamente en agitación mecánica

## CAPÍTULO 3.- MATERIALES Y MÉTODOS

continúa para conseguir un mejor grado de impregnación de los CC. Después, se separan ambas fases por filtración a vacío mediante una trompa de agua y por último se seca el producto resultante en estufa a 120 °C durante 24 h.

### *3.2.2.2.2. Carbonización*

En los tratamientos térmicos de carbonización/activación,  $\approx$  10g CC impregnados con un agente activante se introducen en el reactor de acero del horno HC. Seguidamente, se calienta el sistema a una temperatura según el agente activante, a saber, 500 °C,  $H_3PO_4$  y  $ZnCl_2$  y 750 °C, KOH. En cada experiencia se calienta desde temperatura ambiente hasta la temperatura máxima de tratamiento térmico o temperatura de carbonización, a 10 °C/min en atmósfera de  $N_2$  (flujo = 80 mL/min). Con independencia del agente activante, el tiempo de tratamiento isotérmico a las citadas temperaturas fue siempre el mismo, 2 h. Después se deja enfriar el horno hasta temperatura ambiente manteniendo la atmósfera de nitrógeno.

### *3.2.2.2.3. Lavado*

Tras la carbonización y extracción del residuo sólido carbonoso del horno, se efectuó su lavado para eliminar el exceso de agente activante aún remanente en el mismo. El método de lavado empleado fue diferente dependiendo del agente activante. En el caso del  $ZnCl_2$  primero se utilizan tres disoluciones de HCl de concentraciones decrecientes (5 M, 3 M y 1M) y la operación se realiza en el sistema de filtrado a vacío. Después, en un vaso de precipitado, se trata el producto resultante con disolución diluida de HCl 1 M durante 1 h. En el caso del KOH, en un solo paso se pone el carbonizado simplemente en contacto con una disolución de HCl 0,5 M durante 30 min. En estos dos últimos lavados, se mantiene el sistema en agitación continuada durante el tiempo de operación. Por último, se lavan de nuevo los productos repetidas veces con agua destilada hasta pH neutro en las aguas de lavado. Esto último es lo único que se hace exclusivamente en el lavado de los productos carbonizados cuando se utiliza  $H_3PO_4$  como agente activante.

### *3.2.2.2.4. Secado y pesada*

El secado de los productos lavados se efectúa en estufa (Selecta) durante 12 h a 120°C. Se dejan enfriar los productos (ya si agua adsorbida) hasta temperatura ambiente y para que se estabilice la masa se coloca en un desecador que contiene cloruro cálcico. Una vez que se ha conseguido esto, se pesa el producto en una balanza Radwag



AS220/C/1 y tras esta operación, se puede estimar el rendimiento del proceso de preparación del carbón activado.

### 3.2.2.5. Almacenaje

Las muestras de carbón activado preparadas como se ha descrito anteriormente se guardan en una serie de recipientes de plástico con forma de vaso, los cuales disponen de rosca en su parte más ancha para su cierre hermético con una tapa, que es también de plástico, hasta que sean utilizadas o para su caracterización o para el estudio de su posible aplicación.

En la tabla 3.2. se indican las condiciones de preparación del carbón activado por el método de activación química y las notaciones utilizadas para las muestras preparadas en el presente estudio.

**Tabla 3.2.** Preparación de carbón activado por el método de activación química. Notaciones.

Agente activante	Proporción de agente activante/Coco AA/CC <sup>a</sup>	T/°C	Notación
ZnCl <sub>2</sub>	6:1	500	A-ZnCl <sub>2</sub>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	6:1	500	A-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
KOH	6:1	750	A-KOH

<sup>a</sup> Expresada como partes en volumen de agente activante a CC.

## 3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES CARBONOSOS

El material de partida y las distintas muestras preparadas descritas en el apartado anterior en su conjunto fueron caracterizados desde el punto de vista físico-químico, obteniéndose una información muy valiosa acerca de su composición, textura y naturaleza química de los grupos funcionales presentes en la superficie. El estudio de estas propiedades es esencial para poder explicar después el comportamiento mostrado por los carbones activados en procesos de adsorción como se describe a continuación.

### 3.3.1. Análisis

Para el material de partida se realizaron los análisis elemental e inmediato. Y para las demás muestras el análisis elemental. El análisis elemental se llevó a cabo en el Centro de apoyo a la investigación de la Universidad de Extremadura (SAIUEx). Se utilizó un

### CAPÍTULO 3.- MATERIALES Y MÉTODOS

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.3.3. se muestra una fotografía del citado equipo de análisis elemental LECO.



**Fig. 3.3.** Equipo de análisis elemental LECO® CHNS-932.

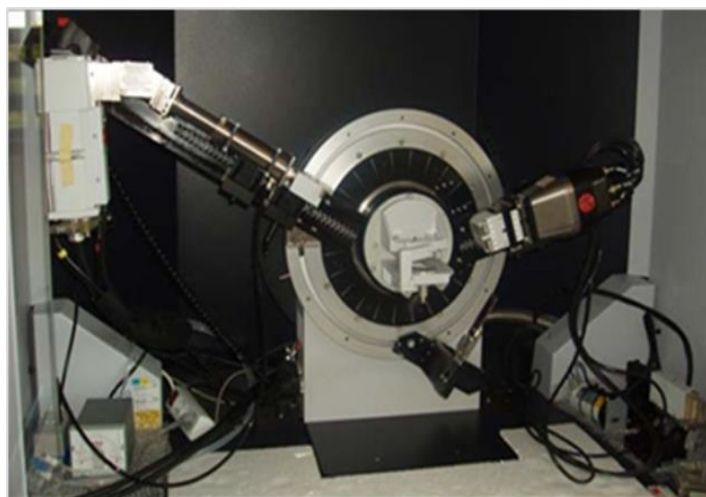
El análisis termogravimétrico del material de partida se realizó asimismo en el SAIUEx en un sistema termogravimétrico, acoplado a un espectrómetro de masas, que permite el análisis simultáneo de los gases liberados durante el calentamiento de las muestras. El equipo consta de un horno de grafito que 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 unas 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.

### **3.3.2. Caracterización de los materiales**

#### *3.3.2.1. Difracción de rayos X*

La técnica de DRX se ha descrito ya previamente en el capítulo 1, apartado 1.1.5.2.1, de la presente memoria. Los difractogramas de las muestras analizadas fueron registradas en un difractómetro de polvo D8 AdvanceBruker® del SAIUEx de la Fig. 3.4.

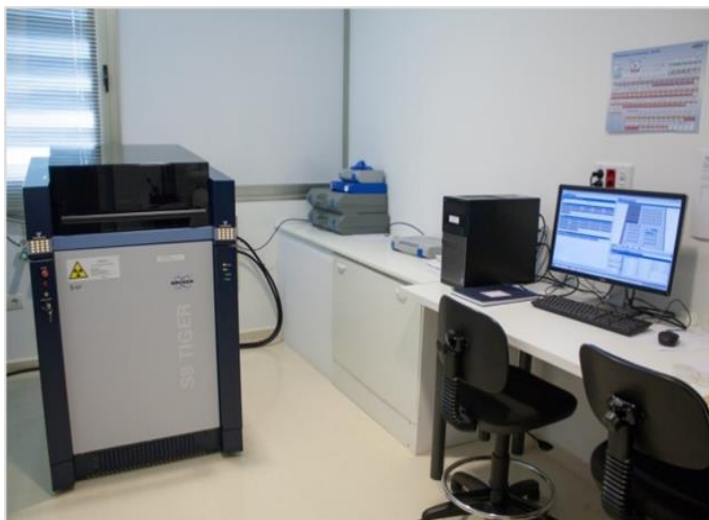


**Fig. 3.4.** Difractómetro de polvo D8 AdvanceBruker®.

#### *3.3.2.2. Fluorescencia de rayos X por dispersión de longitud de onda*

La espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) es una técnica basada en la detección de rayos X secundarios que se producen tras la relajación electrónica de elementos previamente excitados con una fuente de rayos X primaria. Su principal particularidad radica en que dichos rayos X secundarios son característicos de cada elemento, hecho que permite una cuantificación elemental de la muestra bajo análisis. Por otro lado, esta técnica es "no destructiva" y en muchos casos permite el análisis de materiales sólidos y líquidos.

El análisis de la muestra se efectuó en un modelo S8 Tiger (Figura 3.5) que dispone de excitación con fuente de Rayos X de Rh a 4kW, Condiciones de Voltaje e Intensidad max: 60kV y 170mA, con tamaños de mascara de: 32, 24 y 8 mm de diámetro, cristales disponibles: XS-55, PET, LiF (200), XS-Ge-C, LiF (220), XS-B, XS-C y XS-N, detectores automáticos proporcional y de centelleo. Contando con el software de tratamiento de datos Spectra Plus (Versión 3). Los análisis se han realizado en los SAIUEx.



**Fig. 3.5.** Espectómetro de fluorescencia de rayos X.

### *3.3.2.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)*

La MEB está destinada principalmente a la observación superficial de materiales dando informaciones sobre la textura, tamaño y forma del material analizado.

La aplicación de esta técnica tiene un gran interés en el estudio de la superficie de sólidos, ya que aporta una información complementaria sobre la porosidad y sobre todo sobre los poros que están directamente abiertos al exterior.

El análisis de las muestras se efectuó con un microscopio de presión variable Quanta 3D FEG // FEI Company como el que se muestra en la Fig. 3.4.



**Fig. 3.6.** Microscopio Quanta 3D FEG.

Para determinar la morfología de las partículas de los polvos se examinaron micrografías de diferentes regiones de la muestra. El citado microscopio también se encuentra disponible en los SAIUEx.

#### 3.3.2.4. *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  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  fueron medidas en un aparato semiautomático Autosorb-1 (Quantachrome). Primero se seca la muestra en estufa a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  durante 12 h y después se enfría la misma en un desecador con  $CaCl_2$  hasta temperatura ambiente. A continuación, empleando una balanza Mettler AE 100, se pesan aproximadamente 0,15 g de muestra (la cantidad utilizada depende de la mayor o menor capacidad de adsorción) y se introducen en el portamuestras (un bulbo de vidrio de pequeño tamaño con una varilla hueca soldada). Seguidamente, el portamuestras es introducido en el horno, que es instalado entonces en la estación de desgasificación del aparato de adsorción. El desgasificado se realiza siempre a la temperatura relativamente baja de  $120^\circ\text{C}$  durante 12 h (la temperatura de desgasificado se eligió teniendo en cuenta la presencia de materia volátil en la GNFU), a una presión inferior a  $10^{-3}$  Torr. Por último, una vez que se ha completado el desgasificado y enfriado la muestra, se traslada el portamuestras hasta la estación de adsorción, comenzando entonces la experiencia propiamente 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,  $p/p^0$  (siendo  $p$  la presión de equilibrio y  $p^0$  la presión de saturación del gas a la temperatura de adsorción). Para cada presión aplicada, que ha sido programada previamente, el equipo de forma automática introduce una dosis de gas adsorbato; si después del contacto de éste con el adsorbente descende la presión en la célula de adsorción por debajo del valor programado (más exactamente, del límite de tolerancia del equipo), 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.

## CAPÍTULO 3.- MATERIALES Y MÉTODOS

### 3.3.2.5. *Porosimetría de mercurio*

La porosimetría de mercurio proporciona información sobre la porosidad y distribución de porosidad de un sólido en las zonas de macro- y mesoporos.

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  $6 \times 10^4$  psi (0,10-414 Mpa), se analizan las zonas de porosidad del sólido en el intervalo de diámetros de poro comprendido entre 730000 y 18 Å, que corresponde por tanto a los macro y mesoporos.

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 más estrecho, que es por donde se hace vacío), se introducen 0,5 g de la muestra de carbón, que ha sido previamente secada en estufa a 120 °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 de 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 100  $\mu$ 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 comenzar la aplicación de presión, registrándose de forma automática el volumen de mercurio introducido en los poros en función de la presión aplicada.

### 3.3.2.6. *Medida de la densidad de mercurio*

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

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.

### 3.3.2.7. *Espectroscopia FT-IR*

El material de partida, los productos carbonizados y los carbones activados se han analizado por espectroscopia infrarroja, utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer 1720. Los espectros FT-IR se registran en el rango de números de ondas comprendido entre 400 y 4000  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 2  $\text{cm}^{-1}$ , efectuando 8 barridos para cada registro.

Las pastillas se preparan utilizando KBr como agente dispersante y aglomerante. Sin embargo, antes se calienta tanto la muestra como el KBr en estufa (Selecta) a 120 °C durante 24 h, con el fin de eliminar la mayor cantidad posible de agua. La operación de secado es importante sobre todo en el caso del KBr, que es una sustancia muy higroscópica. Además, se ha de tener presente que los carbones activados analizados son unos buenos adsorbentes, de aquí su capacidad inherente para adsorber gases, vapores y solutos en disolución. Después, se deja enfriar en un desecador de  $\text{CaCl}_2$ , evitando así la absorción/adsorción de humedad.

Debido a la opacidad y bajo grado de cristalinidad de los materiales carbonosos, se encuentra limitada la transmisión/absorción de la radiación electromagnética. Por este motivo, siempre que se pretenda registrar un espectro de calidad para un material carbonoso es esencial hacer una correcta elección de la proporción entre el carbón y el KBr. En consonancia con este hecho, se procede a la pesada de las cantidades de muestra y KBr en la proporción de KBr a muestra de 475:1, hasta conseguir una masa total de 238 mg. Debido a que se tienen que pesar con la máxima exactitud unas cantidades muy pequeñas de carbón, se emplea una balanza de precisión, Radwag AS220/C/1. Ambos productos se mezclan íntimamente en un mortero de ágata y se molturan durante unos 10 min para su homogeneización. A continuación, para la obtención de la pastilla, se traspasa la mezcla a un dispositivo apropiado de cilindros metálicos para su compresión, la cual se efectúa en una prensa hidráulica manual Perkin Elmer, aplicando una carga de 10  $\text{Tm/cm}^2$  durante un tiempo comprendido entre 7 y 10 min. Transcurrido este tiempo, haciendo uso de una espátula metálica, se recupera la pastilla, la cual posee un grosor uniforme y es de color negruzco, y se registra su espectro infrarrojo. Previamente, se registra el espectro de una pastilla de la misma masa y grosor, pero preparada empleando solamente KBr, el cual es utilizado de forma

## CAPÍTULO 3.- MATERIALES Y MÉTODOS

automática por el equipo de infrarrojos como espectro de fondo al registrar el espectro de la muestra objeto de estudio (esto es, de CC, los productos carbonizados y los carbones activados). Los resultados se procesan mediante ordenadores conectados al espectrómetro, donde se encuentra el software necesario.

De acuerdo con lo antes expuesto es obvio que la espectroscopia FT-IR aporta una información cualitativa, que puede ser muy valiosa, sobre los grupos funcionales y estructuras superficiales de los carbones que, debido a su vibración, absorben energía (radiación) en la zona del infrarrojo. A veces también es posible obtener información cuantitativa, para lo que es totalmente necesario emplear la misma masa de carbón para los distintos productos objeto de comparación a la hora de preparar de la partilla mediante mezcla con el KBr. Sin embargo, esto último no es factible en ocasiones ya que la sensibilidad del método depende de la cantidad utilizada de carbón.

### *3.3.2.8. Medida del pH del punto de carga cero ( $pH_{pcc}$ )*

En la medida del  $pH_{pcc}$  se ha seguido el método propuesto en la bibliografía [186]. Se prepararon cinco disoluciones acuosas de NaCl de concentración 0,01 M. A cada una de ellas se le adicionó la cantidad necesaria de una disolución de HCl o NaOH, ambas de concentración 0,1 M, hasta alcanzar aproximadamente los siguientes valores de pH: 2, 4, 6, 8 y 10. La determinación del pH exacto de cada una de estas disoluciones se realizó mediante un pH-metro Mettler Toledo modelo SevenEasy equipado con un electrodo Mettler Toledo, modelo InLab Pro, previamente calibrado a dos pH diferentes. A continuación, se pesaron en torno a 0,10 g de la muestra en cuestión y se colocaron en un tubo de ensayo con tapón de rosca. Esta operación se repitió por quintuplicado, de modo que se dispuso de cinco tubos con 0,10 g de muestra, uno para cada valor de pH. Seguidamente, a cada uno de estos tubos se adicionó 5,0 mL de una de las disoluciones anteriormente preparadas y se taparon herméticamente a fin de evitar posibles pérdidas de líquido por evaporación. Acto seguido se colocaron en una gradilla metálica y ésta se introdujo en un baño termostático Selecta, modelo Unitronic Orbital C, programado a una velocidad de agitación de 50 rpm y a una temperatura del baño del agua constante de 25°C. Los tubos se mantuvieron en el baño durante un período de 48 h, finalizado el cual se midió el pH de la disolución sobrenadante contenida en cada uno de los tubos (pH final), previa filtración de la muestra sólida. Por último, se representa este pH frente al pH de la disolución inicial. El punto de corte entre la curva resultante y la línea recta  $y = x$  (o, lo que es igual  $pH_{final} = pH_{inicial}$ ) es el valor de pH que suele tomarse como el pH del punto de carga cero.



### 3.4. ADSORCIÓN EN DISOLUCIÓN

Como se ha comentado en los objetivos de este trabajo, en la presente memoria no sólo se ha investigado la preparación de carbones activados a partir de CC, sino también el empleo de dichos carbones en algunas aplicaciones importantes como es la adsorción de solutos en disolución. En los estudios realizados a tal efecto se han seguido los métodos experimentales y se han utilizado las técnicas que se detallan a continuación.

Las experiencias de adsorción en disolución acuosa se llevaron a cabo empleando colorantes 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 1.26, capítulo 1). En nuestro caso, con las muestras de carbones activados, se ha procedido estudiando primero la cinética del proceso y, una vez conocido el tiempo de equilibrio, midiendo después las isothermas de adsorción.

#### 3.4.1. Estudio de la cinética

En el estudio de la cinética del proceso de adsorción de los colorantes en disolución acuosa por los carbones activados se ha procedido como se indica a continuación. Primero, se pesa una cantidad de  $\approx 0,1$  g de muestra de adsorbente para todas las muestras, (en las muestras activadas químicamente con KOH se pesan 0,015 g) la cual se introduce en una serie de tubos de ensayo de 25 mL de capacidad (provistos con tapón de rosca para evitar cambios en la concentración de la disolución por evaporación parcial del disolvente) y se adicionan a los mismos 20 mL de disolución de colorantes de concentración correspondiente ( $1,41 \cdot 10^{-3}$  mol/L para AM,  $1,37 \cdot 10^{-3}$  mol/L para NM y  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/L para AG. A continuación, se colocan los tubos en un baño termostático, Unitronic Orbital C, con el agua a 25 °C y velocidad de agitación de 50

oscilaciones/min. Cada tubo se deja en el baño durante un tiempo diferente, comprendido entre 5 min y 528 horas. Al principio, la diferencia entre tiempos sucesivos es pequeña, aumentando ésta a medida que la concentración de la disolución tiende a ser constante, lo que indica la consecución del equilibrio de adsorción/desorción entre el soluto presente en la disolución y el adsorbente sólido, para que los diferentes tramos de dicha curva puedan definirse lo mejor posible. Después de cada uno de dichos tiempos, se interrumpe el contacto entre las fases y se filtra el contenido de cada uno de los tubos y al líquido resultante se le puede realizar las medidas de la absorbancia en el espectrofotómetro UV-Vis, UV-3101PC (Shimadzu) y para ello se emplean cubetas estándar de vidrio de camino óptico 1cm.

Los datos de  $C = f(t)$  permiten conocer el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio de adsorción/desorción que es necesario para la posterior determinación de la isoterma de adsorción.

### ***3.4.2. Medida de las isotermas de adsorción***

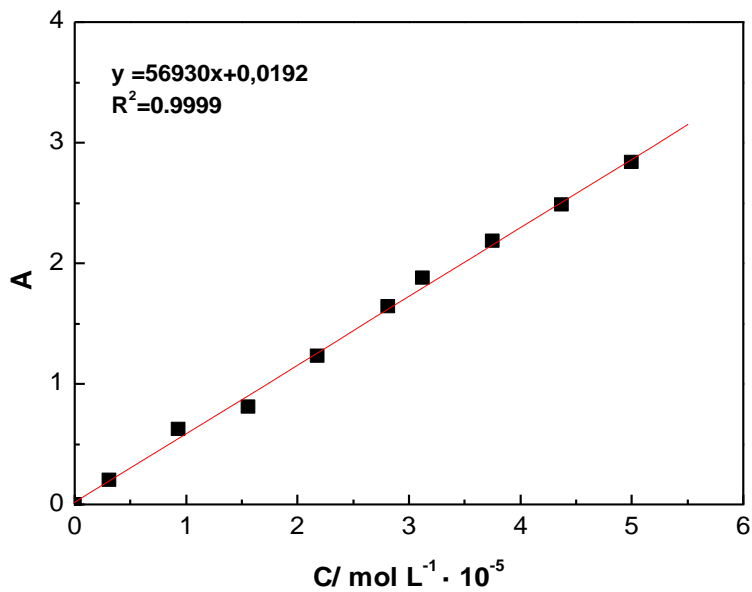
Del mismo modo que en las experiencias de cinética, en la determinación de las isotermas de adsorción se utilizaron los mismos tubos de ensayo, en los que se introducen cantidades crecientes de cada una de las muestras de adsorbente (entre 0,002 y 0,3 g) en todas las muestras (en las muestras activadas químicamente con KOH se pesan 0,008 g y 0,015 g) y se adicionan además 20 mL de la disolución de colorante de concentración correspondiente ( $1,41 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  para AM,  $1,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  para NM y  $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  para AG). Entonces se colocan los tubos de rosca en el baño termostático, que contiene el agua a 25 °C y se encuentra funcionando en régimen de agitación continua de 50 oscilaciones/min. Los tubos se mantienen en el baño el tiempo requerido, más que suficiente, hasta que se alcanza el equilibrio de adsorción-desorción, el cual fue diferente para cada sistema de adsorción. Transcurrido ese tiempo, se filtra el contenido de cada uno de los tubos y el líquido sobrenadante se le efectúa la medida de la absorbancia en el espectrofotómetro. De esta forma y una vez realizados los cálculos pertinentes, resulta la isoterma de adsorción, la cual suele presentarse representada gráficamente como la cantidad retenida de adsorbato por gramo de adsorbente frente a la concentración de equilibrio de la disolución.

**3.4.3. Adsorción de los colorantes****3.4.3.1. Método analítico**

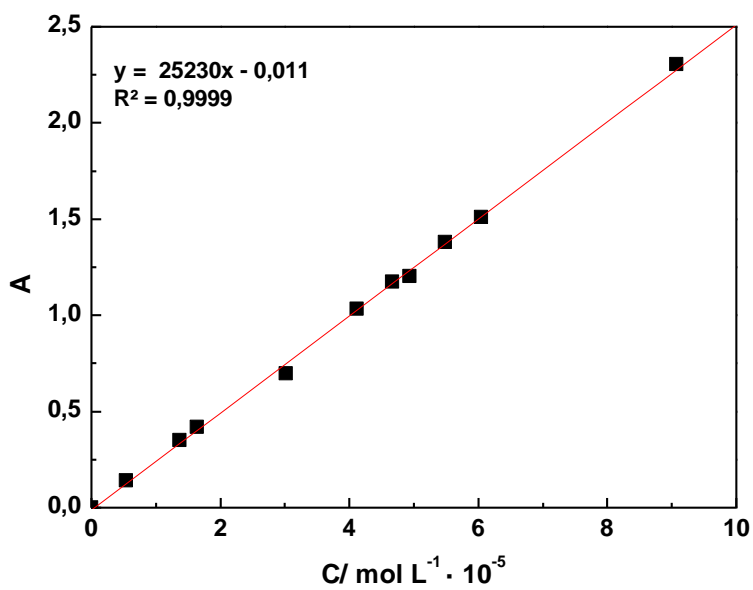
El análisis de AM, NM, y AG en disolución acuosa se efectuó por un método analítico espectrofotométrico el cual, una vez establecido como es habitual y se detalla a continuación, consiste simplemente en realizar medidas de absorbancia a la longitud de onda del máximo de absorción de radiación que se registra en la región visible del espectro. Los espectros fueron obtenidos en un espectrofotómetro UV-3101PC (Shimadzu), empleando cubetas estándar de vidrio con un camino óptico de 1 cm. Se registro la presencia de un máximo de absorción a  $\lambda_{\max} = 664$  nm para AM, 464 nm para NM, 477 nm para AG, respectivamente. Posteriormente, a estos mismos valores de  $\lambda_{\max}$  se comprueba el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer para cada uno de los colorantes utilizados. Para ello se preparan disoluciones de colorante de concentración perfectamente conocida, midiéndose la absorbancia de estas disoluciones a  $\lambda_{\max}$  (Tabla 3.4). La posterior representación gráfica de  $A=f(C)$  permite obtener en cada caso la correspondiente recta de calibrado.

**Tabla 3.4.** Determinación espectrofotométrica de AM ( $\lambda_{\max} = 664$ nm); NM ( $\lambda_{\max} = 464$  nm); AG ( $\lambda_{\max} = 477$  nm)

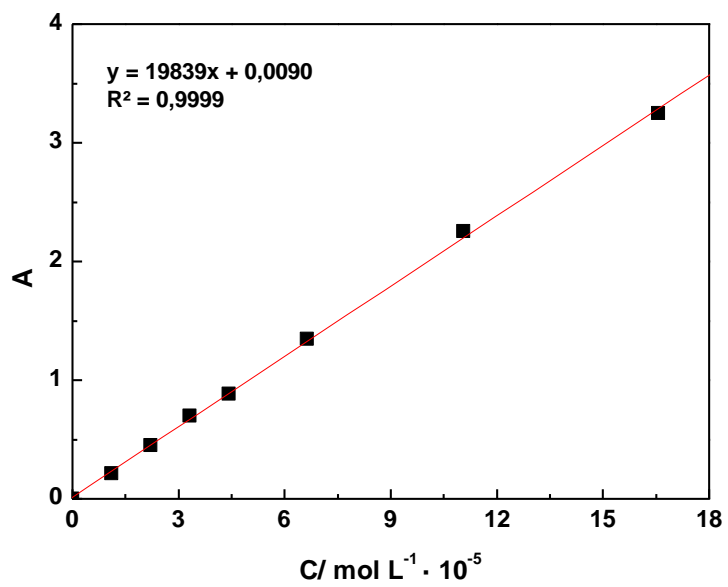
AM		NM		AG	
C (mol L <sup>-1</sup> 10 <sup>5</sup> )	A	C (mol L <sup>-1</sup> 10 <sup>5</sup> )	A	C (mol L <sup>-1</sup> 10 <sup>5</sup> )	A
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,31	0,20	0,54	0,14	1,10	0,21
0,93	0,62	1,37	0,35	2,21	0,45
1,56	0,80	1,64	0,41	3,31	0,70
2,18	1,23	3,02	0,69	4,42	0,88
2,81	1,64	4,12	1,03	6,63	1,34
3,12	1,88	4,67	1,17	11,05	2,25
3,75	2,18	4,94	1,20	16,57	3,25
4,37	2,48	5,49	1,38		
5,00	2,83	6,04	1,50		
		9,07	2,30		



**Figura 3.6.** Determinación analítica de AM. Recta de calibrado.



**Fig. 3.7.** Determinación analítica de NM. Recta de calibrado.



**Fig. 3.8.** Determinación analítica de AG. Recta de calibrado.

### 3.5. GASES Y REACTIVOS

En el desarrollo de esta primera parte del trabajo experimental se han utilizado los gases y reactivos que se relacionan a continuación:

- ❖ N<sub>2</sub>, (gas, calidad N-48), suministrado en botellas a alta presión por la empresa Air Liquide (Mérida).
- ❖ Aire sintético Alphagaz, suministrado en botellas a alta presión por la empresa Air Liquide (Mérida).
- ❖ CO<sub>2</sub>, suministrado en botellas a alta presión por la empresa Air Liquide (Mérida).
- ❖ Ácido orto-fosfórico, Panreac, PRS, 85%.
- ❖ Cloruro de zinc (lentejas), Panreac PRS, 85%.
- ❖ Hidróxido potásico (lentejas), Panreac, PRS, 85%.
- ❖ Bromuro de potasio, KBr, Merck, para espectroscopía.
- ❖ Azul de metileno, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S, Sigma Aldrich.
- ❖ Naranja de Metilo, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>NaO<sub>3</sub>S, (Sigma Aldrich).
- ❖ Anaranjado G, C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Na<sub>2</sub>O<sub>7</sub>S<sub>2</sub> (Sigma Aldrich).
- ❖ H<sub>2</sub>O desionizada.

# **CAPÍTULO 4 . RESULTADOS Y DISCUSIÓN**





Este capítulo de la memoria está dedicado a la recopilación y discusión de los resultados obtenidos en el desarrollo de la parte experimental del trabajo. Por motivos, fundamentalmente de brevedad, tan solo se incluirán las tablas y figuras consideradas más significativas en relación con los objetivos propuestos en el trabajo. Para facilitar el estudio, el capítulo se ha estructurado en las tres partes siguientes, según la dependencia progresiva existente entre sí:

- ❖ En la primera parte se tratan los resultados obtenidos en el estudio de caracterización de material de partida (CC).
- ❖ La segunda parte se centra sobre todo en la preparación de los productos carbonizados y los carbones activados por los métodos de activación física (pirólisis/carbonización y gasificación/activación) y activación química (pirólisis/carbonización/activación) y en la posterior caracterización de los productos así obtenidos.
- ❖ La tercera parte se dedica a los resultados obtenidos en el estudio de la cinética y el equilibrio del proceso de adsorción de los colorantes AM, NM y AG en disolución acuosa por las muestras preparadas de materiales carbonosos.

## 4.1. ESTUDIO DE LA CÁSCARA DE COCO

### 4.1.1. *Análisis elemental e inmediato*

De acuerdo con los datos del análisis elemental (Tabla 4.1), CC es un material que posee altos contenidos de carbono e hidrógeno y bajos contenidos de azufre y nitrógeno. Por tanto, es evidente que es un material apropiado y susceptible por tanto de ser utilizado como precursor para la preparación de carbón activado, sobre todo por los contenidos de carbono y azufre.

**Tabla 4.1.** Datos de los análisis elemental e inmediato (% en peso). Muestra: CC.

C	H	N	S	O	Cenizas
46,80	6,52	0,06	0,03	46,59	0,45

Es de destacar el contenido tan bajo de cenizas de CC (0,45%) ya que, como es bien sabido, es conveniente que dicho contenido sea pequeño en el carbón resultante para evitar así los posibles efectos no deseados que pueda tener la materia inorgánica presente en el carbón sobre determinados procesos de catálisis y adsorción y con ello sobre las posibles aplicaciones del material. En cualquier caso, se ha de tener presente

## CAPÍTULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

que como consecuencia de los procesos de pirólisis (o carbonización) y activación siempre se produce una disminución, que puede ser incluso muy importante, de la masa de muestra y el progresivo aumento por tanto de la concentración de la materia inorgánica en los productos intermedios (carbonizados) y sobre todo en los productos finales (carbón activado).

### **4.1.2. Análisis de las cenizas**

Por las razones aducidas en el párrafo anterior, una vez seleccionado y analizado el material de partida se procedió a la realización del análisis de las cenizas resultantes de la incineración de CC. Para ello se han utilizado las técnicas instrumentales de espectroscopia de FRX y de DRX, las cuales se encuentran disponibles a los investigadores en el SAIUEX.

### **4.1.3. Espectrometría de fluorescencia de rayos X**

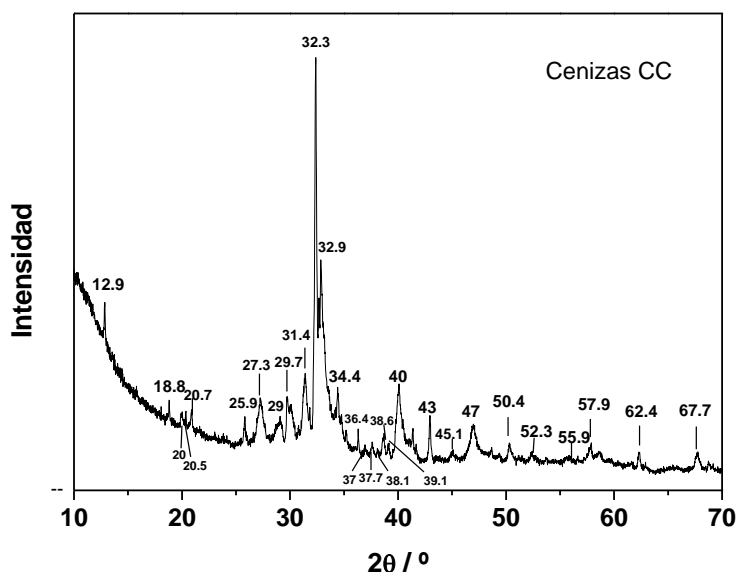
De acuerdo con la bibliografía consultada al respecto [181], los principales elementos químicos que se encuentran presentes generalmente en las cenizas de distintas maderas son: Ca, 7-33%; K, 3-4%; Mg, 1-2%; Mn, 0,3-1,3%; P, 0,3-1,4%, y Na, 0,2-0,5%. Los resultados del análisis de las cenizas de CC por espectroscopia FRX (Tabla 4.2) indican que los principales componentes de estas cenizas son:  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ , etc. Esta composición química de las cenizas estudiadas es coherente con la abundancia relativa de los elementos químicos en la corteza terrestre que, como almacén que a través de la disolución del suelo y por ósmosis, es de donde se nutren las plantas. En cualquier caso, puede sorprender que entre dichos óxidos no se encuentre un óxido de hierro como  $Fe_2O_3$ . No obstante, un menor contenido de  $Al_2O_3$  que de  $K_2O$ ,  $Na_2O$  y  $SiO_2$  en las cenizas podría justificarse por la dispersión del aluminio en la corteza terrestre. De hecho, en un estudio previo se ha encontrado que los óxidos que se encuentran presentes en las cenizas de CC son:  $Al_2O_3$  1,3%;  $SiO_2$ , 16,1%; y  $Fe_2O_3$ , 46,8% [182]. Por tanto, cabe suponer que las discrepancias existentes en los resultados según la fuente estén relacionadas con la dependencia de los constituyentes químicos inorgánicos de CC de la composición mineralógica del terreno dedicado al cultivo de la palma de coco objeto de estudio.

**Tabla 4.2.** Análisis por FRX. Muestra: Cenizas de CC.

<b>Fórmula</b>	<b>Z</b>	<b>Concentración</b>
K <sub>2</sub> O	19	41,36 %
Na <sub>2</sub> O	11	14,00 %
SiO <sub>2</sub>	14	6,18 %
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	15	4,67 %
SO <sub>3</sub>	16	3,58 %
CaO	20	3,13 %
MgO	12	2,92 %
Cl	17	1,38 %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	0,60 %
ZnO	30	0,48 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26	0,45 %
CuO	29	0,29 %
Rb <sub>2</sub> O	37	0,10 %
MnO	25	527 ppm
SrO	38	503 ppm
NiO	28	140 ppm
Br	35	122 ppm

#### **4.1.4. Difracción de rayos X**

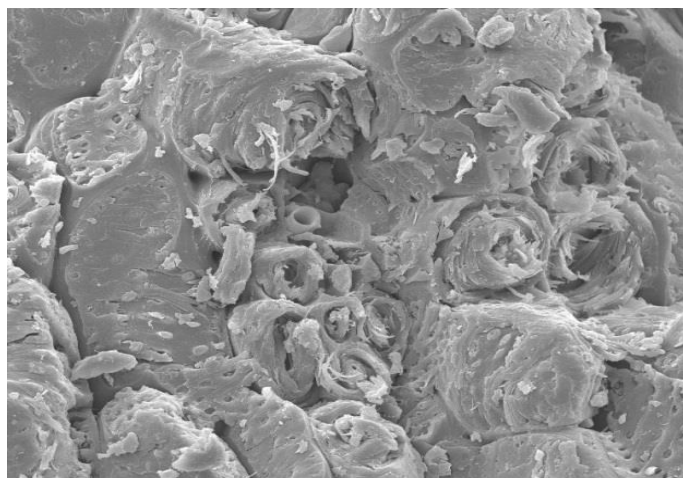
El difractograma de DRX que se ha registrado para las cenizas de CC (Fig. 4.1) exhibe la presencia de una variedad de picos de difracción con una anchura e intensidad diferentes, lo cual da idea de la complejidad química de las cenizas analizadas, en lo que a su composición química se refiere, así como del grado de cristalinidad de sus principales componentes. A modo de tentativa, los picos de poca intensidad localizados entre aproximadamente  $2\theta = 25-32^\circ$  y  $41-45^\circ$  son asignables a difracciones causadas por los óxidos K<sub>2</sub>O y Na<sub>2</sub>O, mientras que el pico incluso menos intenso a  $2\theta \approx 21^\circ$  puede atribuirse a SiO<sub>2</sub>. Los dos picos más intensos situados entre  $2\theta \approx 32-34^\circ$ , y que de acuerdo con la bibliografía se encuentran centrados a  $2\theta = 21,1$  y  $32,7^\circ$  [183], son compatibles con la presencia en las cenizas de Ca<sub>2</sub>(Al<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (ferrita) y Ca<sub>3</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) (aluminato, ortorrómbico).



**Fig. 4.1.** Difractograma de rayos X. Muestra: Cenizas de CC.

#### **4.1.5. Microscopía electrónica de barrido (MEB)**

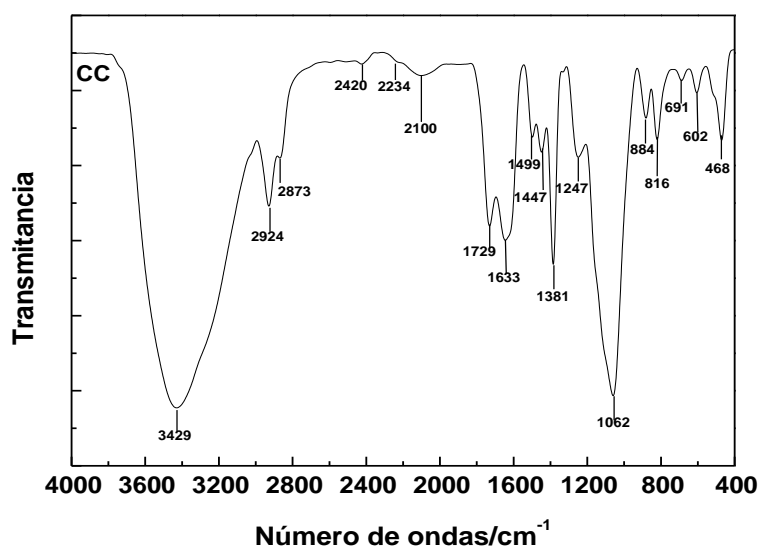
La micrografía de CC obtenida por MEB (Fig. 4.2) muestra la estructura celular de CC. Como puede observarse, se trata de un material con una estructura muy compacta, formada por unidades cilíndricas cuyas paredes son láminas de capas delgadas. Los bloques cilíndricos están muy bien empaquetados y orientados en determinadas direcciones, siendo escaso el desarrollo de porosidad. Otros autores consideran sin embargo que CC presenta una estructura porosa formada por tubos cilíndricos [182] y que la superficie es porosa y de naturaleza irregular [184].



**Fig. 4.2.** Micrografía de MEB. Muestra: CC.

#### 4.1.6. Espectroscopia FT-IR

El espectro FT-IR obtenido para CC se encuentra representado en la Fig. 4.3. Teniendo en cuenta que los principales biopolímeros de CC son hemicelulosas, celulosa y lignina y también la estructura química y los grupos funcionales presentes en los mismos, la asignación de las bandas de absorción de mayor intensidad registradas en el espectro se ha realizado según la bibliografía [185-186] como se muestra en la Tabla 4.3. Es de hacer notar que la mayor parte de los rasgos espectrales están relacionados con vibraciones de enlaces pertenecientes a la lignina [186].



**Fig. 4.3.** Espectro FT-IR. Muestra: CC.

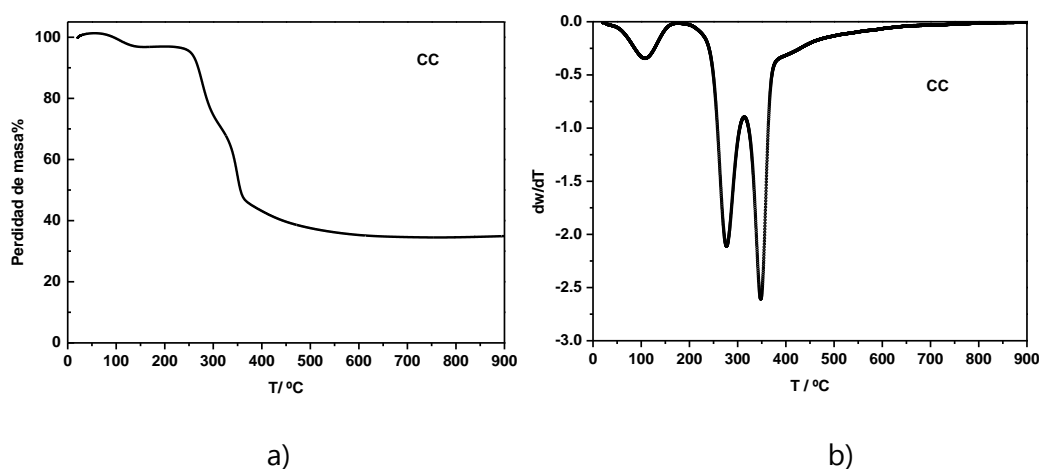
**Tabla 4.3.** Espectro FT-IR. Asignación de las bandas. Muestra: CC.

Posición/cm <sup>-1</sup>	Vibración	Grupo
3429	$\nu(\text{O-H})$	-OH
2924, 2873	$\nu(\text{C-H})$	-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> -
1729	$\nu(\text{C=O})$	cetona, aldehído, ácido, éster
1633	$\nu(\text{C=C})$	alifático, aromático
1499, 1447	$\nu(\text{C=C})$	aromático
1447, 1381	$\delta(\text{C-H})$	-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> -
	$\delta(\text{O-H}), \nu(\text{C=O})$	carbonilo
1247	$\nu(=\text{C-O-C})$	Éter
1062	$\nu(\text{C-O})$	éster, éter, alcohol
900-700	$\gamma(\text{C-H})$	aromático
700-400	$\nu(\text{C-C})$	

Abreviaturas:  $\nu$ , vibración de tensión;  $\delta$ , vibración deformación (en el plano);  $\gamma$ , vibración de deformación (fuera del plano).

#### 4.1.7. Análisis termogravimétrico

La Fig. 4.4 muestra las curvas TG y DTG obtenidas en el análisis termogravimétrico de CC. Como se pone de manifiesto a la vista de la curva TG (Fig. 4.4 a), y más concretamente los cambios de pendiente, cuando se calienta este material lignocelulósico en el intervalo de temperaturas comprendido entre 25 y 900 °C tienen lugar varios efectos de pérdida de masa, siendo ésta mucho más importante entre  $\approx$  200 y 375 °C. Por debajo y por encima de los citados límites de temperatura, como puede observarse, los cambios de masa, aunque significativos, son mucho menos importantes.



**Fig. 4.4.** Análisis termogravimétrico. Curvas TG (a) y DTG (b). Muestra: CC.

En la curva DTG (Fig. 4.4 b) se distingue perfectamente la presencia de tres máximos (a saber, dos mucho más pronunciados que el otro) de pérdida de masa centrados alrededor de 100, 300 y 350 °C. Desde el punto de vista químico, como es bien sabido, los materiales lignocelulósicos, como se ha comentado ya antes en este trabajo, están compuestos principalmente por tres biopolímeros: hemicelulosas, celulosa y lignina, los cuales están presentes en unas proporciones que depende del tipo de material [187]. Por otra parte, los tres biopolímeros también difieren en su estabilidad térmica, que varía según la secuencia: hemicelulosas < celulosa < lignina. De hecho, la pirólisis tiene lugar entre: 200 y 327 °C, hemicelulosas; 327 y 450 °C, celulosa; 200 y 550 °C, lignina, siendo en este último caso el intervalo de temperaturas mayor y la pérdida de peso menor que para los otros dos componentes lignocelulósicos [188]. Por tanto, los tres biopolímeros contribuyen de forma independiente y diferente a la pérdida de masa según la temperatura de tratamiento térmico. Por otra parte, se ha de señalar que la pérdida de masa producida a temperaturas inferiores a unos 150 °C es imputable a la

pérdida de agua higroscópica y estructural de la cáscara, mientras que en el intervalo de temperaturas entre 400 y 900 °C tienen lugar procesos de aromatización y de fusión de anillos aromáticos, que causan una ligera liberación de hidrógeno [120].

## 4.2. CARBÓN ACTIVADO. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN

Como se ha comentado en el capítulo 2, la preparación de carbón activado se ha llevado a cabo por el método de activación física en dos etapas sucesivas de carbonización y activación y por el método de activación química en una sola etapa de carbonización/activación. Por tanto, en el estudio de la preparación y la caracterización de las muestras se distinguirá entre los productos carbonizados y los productos activados por cada uno de los citados métodos por separado.

### 4.2.1. Productos carbonizados

#### 4.2.1.1. Rendimiento del proceso

A la vista de los valores de rendimiento del proceso de carbonización de CC en atmósfera de N<sub>2</sub> a las temperaturas de 600 ° y 900 °C durante 2 h (Tabla 4.4) se deduce que la temperatura de carbonización influye de forma significativa sobre la pérdida de masa que tiene lugar durante el proceso de preparación de las muestras. Estos resultados están perfectamente de acuerdo con el mecanismo que suele postularse para la pirólisis de materiales lignocelulósicos [189]. Según este mecanismo, cuando dichos materiales son sometidos a tratamiento térmico en atmósfera inerte, a temperaturas por debajo de 600 °C se produce en gran parte la degradación térmica del material con una gran eliminación de materias volátiles y pérdida de masa; lo que va acompañada de una aromatización progresiva en el residuo sólido remanente. A temperaturas superiores aumenta el carácter aromático del material, siendo la pérdida de masa mucho menor y bastante parecida a las distintas temperaturas.

**Tabla 4.4.** Carbonización de CC.  
Valores del rendimiento (% en peso).

Muestras	R
C-600	33,0
C-900	23,2

## CAPÍTULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.2.1.2. *Análisis elemental e inmediato*

Los datos de análisis elemental determinado para C-600 y C-900 se encuentran en la Tabla 4.5. Comparando dichos datos con los que se han obtenido para CC (Tabla 4.1) se deduce que como consecuencia del pirólisis de este material disminuyen los contenidos de hidrógeno y oxígeno a la vez que aumentan los contenidos de carbono y nitrógeno. El contenido de cenizas (Tabla 4.5.) es algo más elevado para C-600 y C-900 que para CC (0,45%, Tabla 4.1), lo cual no es de extrañar si se tiene en cuenta que durante la carbonización tiene lugar en gran parte la desvolatilización de CC. Que el contenido de cenizas sea algo más elevado para C-600 que para C-900 indica que como consecuencia del pirólisis de CC a la temperatura de tratamiento térmico más alta (900 °C) se produce la pérdida de una cierta cantidad de materia inorgánica, que ha de ser por tanto térmicamente inestable.

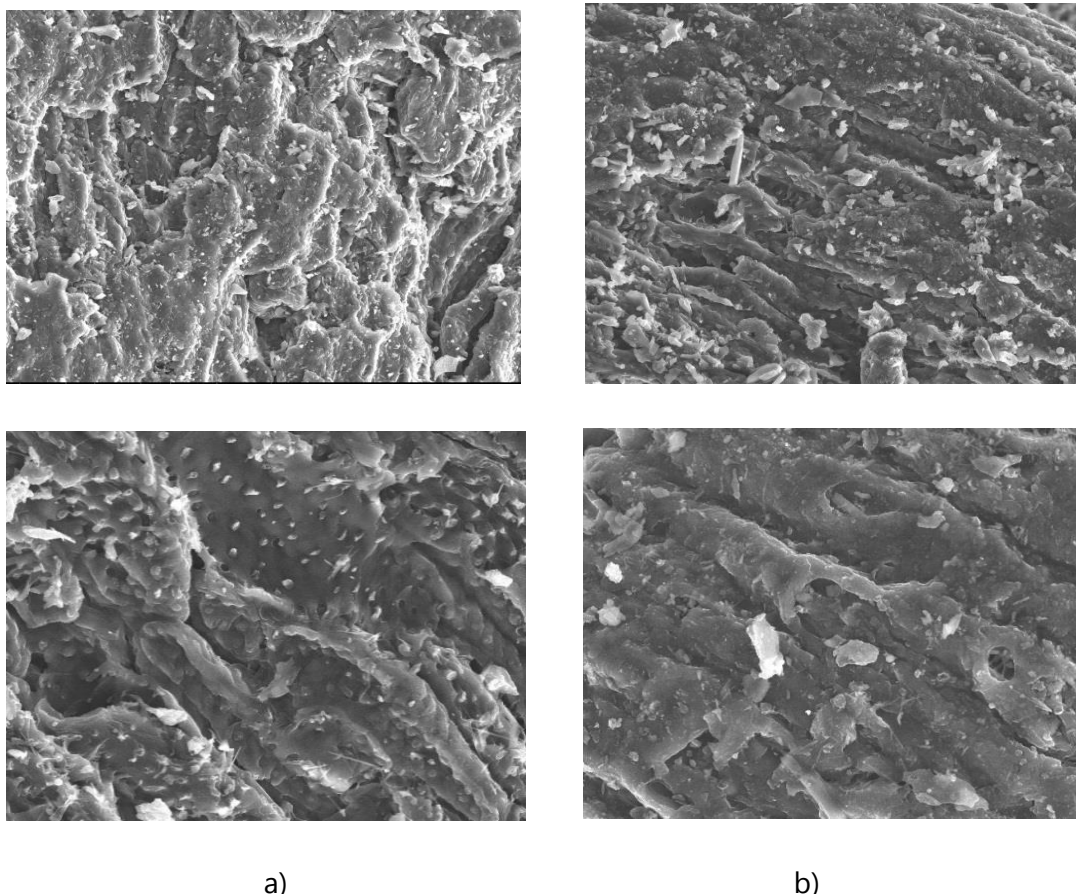
**Tabla 4.5.** Datos de los análisis elemental e inmediato (% en peso).  
Muestras: C-600 y C-900.

Muestra	C	H	N	O	Cenizas
C-600	86,2	2,83	0,42	0,55	1,28
C-900	86,7	1,52	0,56	11,22	1,03

### 4.2.1.3. *Microscopía electrónica*

Las micrografías de MEB obtenidas para C-600 y C-900 (Fig. 4.5) prueban la presencia en C-600 y C-900 de una superficie con un elevado grado de rugosidad, debida simplemente a hendiduras no muy profundas, y la ausencia casi total de cavidades y entradas a porosidad ancha. Según Achaw [190], el pirólisis de CC origina una gran transformación en la estructura molecular del material como consecuencia de la fusión de las capas celulares y de la unión de unas paredes con otras. En las micrografías de C-600 y C-900 es también fácilmente visible la materia inorgánica presente en la superficie de las muestras. Asimismo, parece que el contenido de materia desorganizada, o tal vez espuria, es menor en C-900 que en C-600.





**Fig. 4.5.** Micrografías de MEB. Muestras: (a), C-600 y (b), C-900.

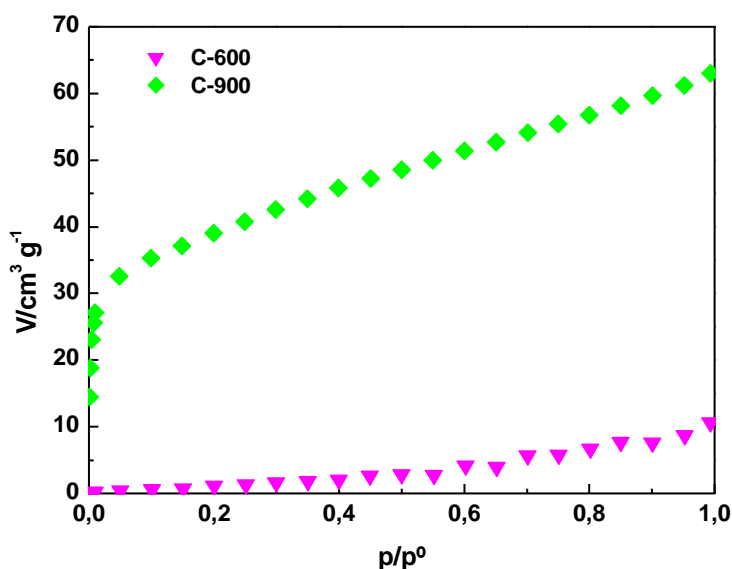
#### 4.2.1.4. Caracterización textural

##### 4.2.1.4.1. Adsorción física de $N_2$ a $-196\text{ }^\circ\text{C}$

Las isothermas de adsorción determinadas para C-600 y C-900 (Fig. 4.6.) muestran que la capacidad de adsorción de  $N_2$  (g) es baja en el caso de las dos carbonizados de CC, pero especialmente cuando se trata de C-600. Ello denota un escaso desarrollo de micro- y mesoporosidad en ambos productos. De hecho, los carbonizados preparados a partir de materiales lignocelulósicos suelen caracterizarse por poseer una porosidad incipiente que es muy poco accesible incluso a una molécula del adsorbato tan pequeña como la molécula de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Además, con bastante frecuencia, dicha porosidad se encuentra bloqueada al no haberse completado la pirólisis del material, lo que dificulta aún más el acceso de la molécula de adsorbato a porosidad del adsorbente a una temperatura tan baja de adsorción como  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Normalmente, la isoterma de adsorción de  $N_2$  obtenida para productos carbonizados pertenece al tipo 1 de la clasificación de BDDT, que es típica de sólidos principalmente microporosos. Tan solo la isoterma de C-900 exhibe la presencia de un codo no muy bien definido que indica

## CAPÍTULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

que una fracción de la microporosidad presente en la muestra es fácilmente accesible al  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ , ya que el llenado de los poros por el adsorbato se ha producido ya a valores bajos de  $p/p^0$ . Por otra parte, el aumento progresivo de la cantidad adsorbida con  $p/p^0$  en el caso tanto de C-600 como de C-900 puede ser indicativo bien de la presencia en las muestras de mesoporos de tamaño diferente o bien de que, por efectos texturales, el tiempo de equilibrio no fue suficiente y que la adsorción en los microporos solo fue posible a presiones de equilibrio más elevadas que las correspondientes en realidad a la adsorción en dichos poros (a saber, se debería hablar entonces de un tiempo de adsorción de pseudo-equilibrio mejor que de un tiempo de adsorción de equilibrio). En cualquier caso, los datos texturales que se han calculado a partir las isotermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  (Tabla 4.6) ponen de manifiesto que, como suele ser habitual, los productos carbonizados de CC son unos sólidos muy poco porosos que poseen además por tanto un bajo desarrollo del área superficial. En el mejor de los dos casos  $W_0 = 0,07\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$  y  $S_{\text{BET}} = 129\text{ m}^2/\text{g}$ .



**Fig. 4.6.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Muestras: C-600 y C-900.

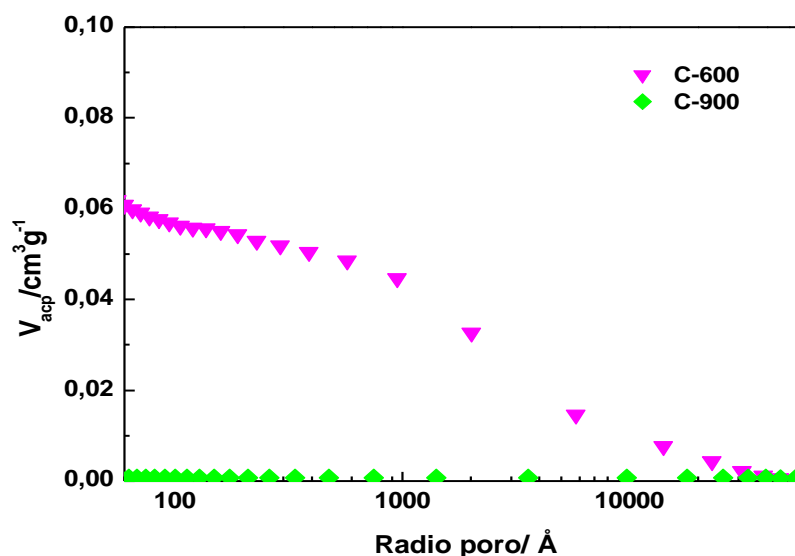
**Tabla 4.6.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ . Datos texturales.

Muestras: C600 y C-900.

Muestra	$S_{\text{BET}}/\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$	$W_0/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{mi}}/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$	$V_{\text{me}}/\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$
C-600	7	0,01	0,00	0,00
C-900	129	0,07	0,06	0,04

## 4.2.1.4.2. Porosimetría de mercurio

A la vista de las curvas de intrusión de mercurio obtenidas para C-600 y C-900 (Fig. 4.7) es evidente que C-600 es un sólido meso- y sobre todo macroporoso (ténganse también en cuenta los resultados de adsorción de  $N_2$  a  $-196$  °C y en particular el comentario que se ha hecho sobre el tiempo de equilibrio para la adsorción), mientras que en C-900 es muy exiguo el desarrollo de la meso- y macroporosidad;  $V_{me-p}$  y  $V_{ma-p} = 0,00$   $cm^3/g$  (Tabla 4.7). Estos resultados sugieren que cuando se calienta CC a  $900$  °C tiene lugar un proceso de sinterización de partículas del carbón o simplemente de encogimiento de poros que origina pérdida de porosidad. La temperatura de  $900$  °C no parece que sea suficientemente elevada como para que tenga lugar la grafitización del carbón. En relación con estos resultados se ha de hacer notar que, en estudios previos, que se han llevado a cabo sobre la carbonización de una serie materiales lignocelulósicos calentando a varias temperaturas, se ha obtenido que, en general, se produce un desarrollo muy importante de la porosidad en las regiones de los mesoporos y sobre todo de los macroporos. Así, por ejemplo,  $V_{me-p}$  es  $0,43$   $cm^3/g$  y  $V_{ma-p}$  es  $0,96$   $cm^3/g$  para un carbonizado preparado de madera de olivo a  $900$  °C [191].



**Fig. 4.7.** Curvas de intrusión de mercurio. Muestras: C-600 y C-900.

**Tabla 4.7.** Porosimetría de mercurio. Volúmenes de meso- y macroporos.  
Muestras: C-600 y C-900.

Muestra	$V_{me-p}/cm^3 \cdot g^{-1}$	$V_{ma-p}/cm^3 \cdot g^{-1}$
C – 600	0,05	0,06
C – 900	0,00	0,00

#### 4.2.1.4.3. Densidad de mercurio. Porosidad total

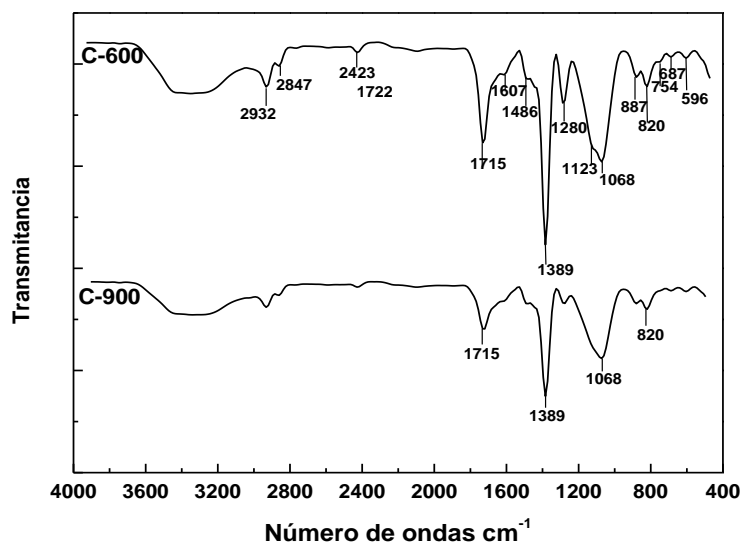
En el caso de materiales carbonosos con una constitución química parecida (esto es muy importante para evitar la influencia de una desigual masa atómica de los constituyentes químicos sobre la densidad),  $\rho_{Hg}$  deberá ser más baja para el producto con el mayor desarrollo de la porosidad, debido a que el mercurio no moja al sólido ni penetra en los poros de éste y por tanto la presencia de un mayor espacio libre de materia y vacío hace que pese menos la muestra y que posea menor densidad. En nuestro caso, sin embargo, aunque las diferencias son poco considerables,  $\rho_{Hg}$  es más alta para C-600 que para C-900, a pesar de que C-600 es la muestra con un valor algo más alto de  $V_T$  (Tabla 4.8). Como una posible explicación de estos resultados, podría suceder que la densidad de material resultante del pirólisis de CC que queda atrapado en porosidad incipiente del producto carbonizado fuera mayor que la densidad del propio material carbonoso.

**Tabla 4.8.** Valores de  $\rho_{Hg}$  y  $V_T$ . Muestras: C-600 y C-900.

Muestra	$\rho_{Hg}/cm^3 g^{-1}$	$V_T/cm^3 g^{-1}$
C-600	1,31	0,12
C-900	1,07	0,07

#### 4.2.1.5 Espectroscopia FT-IR

Los espectros FT-IR de C-600 y C-900 (Fig. 4.8) muestran la presencia de una serie de bandas de absorción localizadas entre 4000 y 450  $cm^{-1}$  que pueden asignarse a las vibraciones de enlace que se indican en la Tabla 4.9. Puede observarse que las principales diferencias existentes entre ambos espectros atañen sobre todo a la intensidad de las bandas, que es mayor en el espectro de C-600 que en el espectro de C-900; mientras que el número de bandas es prácticamente el mismo en los dos espectros. La intensidad de las bandas de absorción indica que los grupos funcionales más abundantes en los productos carbonizados son los grupos hidroxilo fenólicos y de ácido carboxílico, así como las estructuras tipo éter.



**Fig. 4.8.** Espectros FT-IR. Muestras: C-600 y C-900.

**Tabla 4.9.** Espectros FT-IR. Asignación de las bandas. Muestras: C-600 y C-900.

Posición/ $\text{cm}^{-1}$	Vibración	Grupo
3500	$\nu(\text{O-H})$	-OH
2932, 2847	$\nu(\text{C-H})$	-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> -
1729	$\nu(\text{C=O})$	Ácido carboxílico
1607,1486	$\nu(\text{C=C})$	Anillo aromático
1499, 1447	$\nu(\text{C=C})$	Aromático
1447, 1389	$\delta(\text{C-H})$	-CH <sub>3</sub> , -CH <sub>2</sub> -
	$\delta(\text{O-H}), \nu(\text{C=O})$	Carbonilo
1280	$\nu(\text{=C-O})$	OH fenólicos
1123,1068	$\nu(\text{C-O})$	Estructuras tipo éter
900-700	$\gamma(\text{C-H})$	Aromático
700-400	$\nu(\text{C-C})$	

Abreviaturas:  $\nu$ , vibración de tensión;  $\delta$ , vibración deformación (en el plano);  $\gamma$ , vibración de deformación (fuera del plano).

#### 4.2.2. Carbones activados. Método de activación física

##### 4.2.2.1. Rendimiento del proceso

Los valores del rendimiento correspondiente a la etapa de activación del proceso global de preparación de carbón activado por el método de activación física (Tabla 4.10.) reflejan que la pérdida de masa (= 100 – el rendimiento), o tanto por ciento de

## CAPÍTULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

quemado, producida como consecuencia de la gasificación parcial de átomos de carbono de los productos carbonizados no es demasiado elevada con ninguno de los tres agentes activantes utilizados (a saber, como mucho es de aproximadamente el 60% en aire), aunque sí que depende de que la activación se efectúe en aire, CO<sub>2</sub> o vapor de agua. El orden de variación del tanto por ciento de quemado es A-O<sub>2</sub> > A-H<sub>2</sub>O > A-CO<sub>2</sub>. Hecho que suele influir no solo sobre la textura porosa del carbón activado, sino también sobre el proceso de adsorción de solutos en disolución acuosa. En general, para un agente activante dado, con el aumento del tanto por ciento de quemado se favorece la creación de poros más anchos debido a la erosión de las paredes de poro y al ensanchamiento de poros más estrechos.

**Tabla 4.10.** Preparación de A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.  
Valores del rendimiento (%).

Muestra	R
A-O <sub>2</sub>	40,19
A-CO <sub>2</sub>	63,22
A-H <sub>2</sub> O	52,19

Dado que en la preparación del carbón activado se ha utilizado un producto carbonizado diferente dependiendo del agente activante (C-600, aire; C-900, dióxido de carbono y vapor de agua), es lógico pensar que un factor importante en relación con el rendimiento de la etapa de activación será el grado de desarrollo de la porosidad en el producto carbonizado intermedio, que ha de influir sobre la difusión interna del agente activante y de aquí sobre el proceso de gasificación. Otros factores con influencia sobre el rendimiento del proceso son el tamaño y la geometría de la molécula del agente activante. Su difusión en poros del sustrato se encontrará dificultada con el aumento del tamaño molecular y con una geometría angular. Asimismo, la presencia de un gas inerte en la corriente del gas activante puede influir sobre el proceso de gasificación del carbonizado y en último extremo sobre los efectos de la activación sobre la textura porosa del carbón activado.

### 4.2.2.2. *Análisis elemental e inmediato*

Los datos del análisis elemental realizado a A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O (Tabla 4.11) indican que, como consecuencia de la activación, en general se produce un aumento en el contenido de carbono y una disminución de los contenidos de hidrógeno y nitrógeno.

Es de hacer notar el elevado contenido de oxígeno que presenta la muestra A-O<sub>2</sub>, tal vez debido a la formación de grupos funcionales oxigenados en la superficie del carbón.

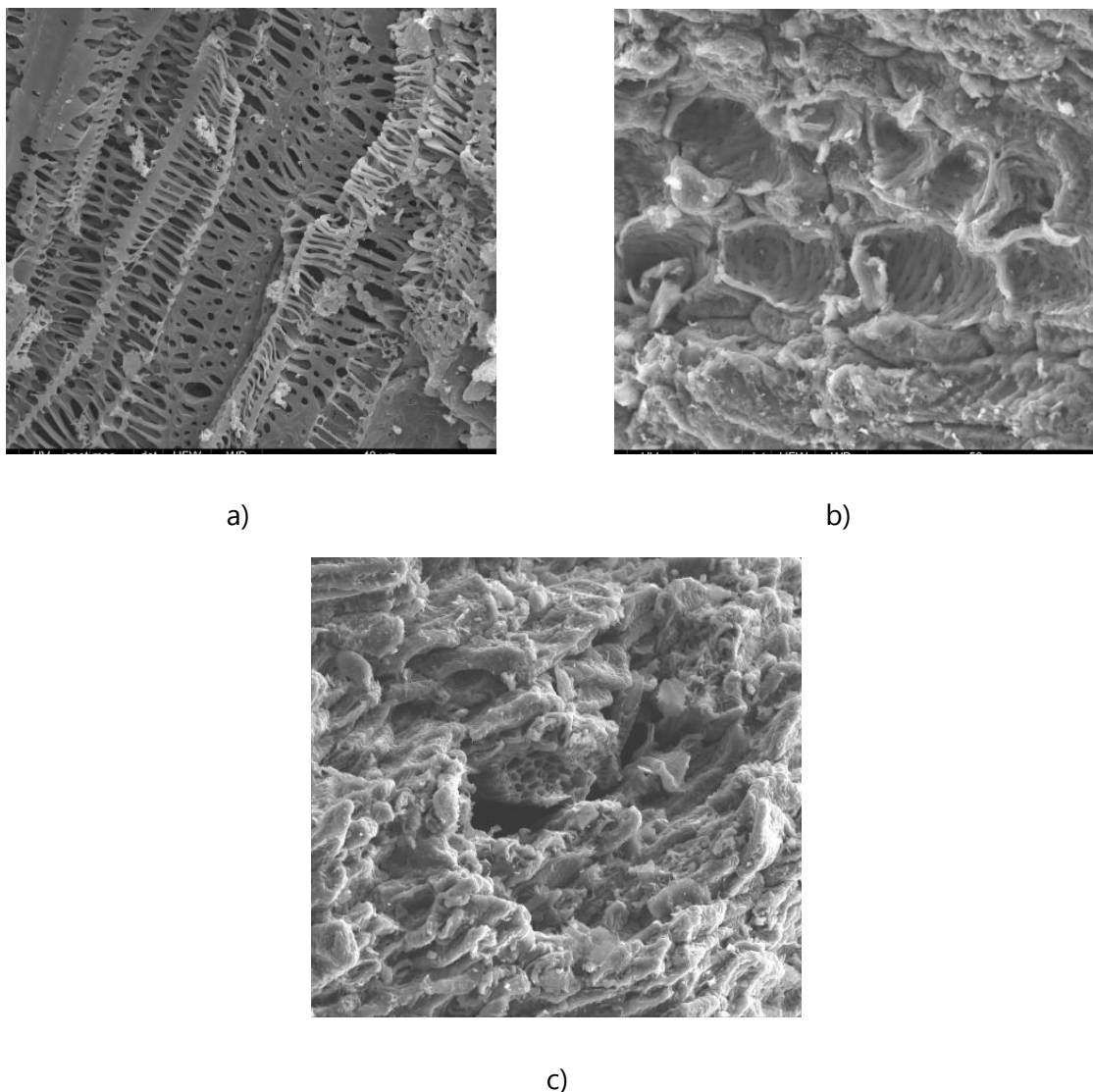
**Tabla 4.11.** Datos de los análisis elemental e inmediato (% en peso). Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub>, y A-H<sub>2</sub>O.

Muestra	C	H	N	O	Cenizas
A-O <sub>2</sub>	70,3	2,32	0,36	27,29	0,80
A-CO <sub>2</sub>	88,7	1,03	0,54	9,73	0,79
A-H <sub>2</sub> O	87,9	1,29	0,44	10,37	1,46

Como puede observarse también en la Tabla 4.11, el contenido en cenizas de las muestras activadas es bajo, incluso bastante inferior al que suelen presentar los carbones activados comerciales. En relación con la posibles aplicaciones de estos carbones activados se ha de tener presente que, como se ha comentado antes en esta memoria, el contenido de cenizas debe ser bajo (el límite está en los carbones con usos en medicina y farmacia, que poseen un contenido muy bajo de materia inorgánica) y además que dicho contenido depende del material de partida, pero que puede aumentar tras la preparación del producto como consecuencia sobre todo de la disminución del contenido de carbono y de la concentración de materia inorgánica en el producto final activado.

#### 4.2.2.3. Microscopía electrónica

De acuerdo con los resultados obtenidos por Achaw en un estudio realizado sobre la porosidad de carbones activados de CC por MEB, como consecuencia de la prolongación del tratamiento térmico a alta temperatura en el proceso de activación se producen cambios en la matriz de la cáscara. El material se ablanda y sufre deformación plástica, lo que origina la erosión de paredes y el estrechamiento de la anchura de poros. Además, los poros con forma cilíndrica se transforman en cilindros que son en parte planos. En nuestro caso, las micrografías de MEB obtenidas para A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O (Fig. 4.9) ponen de manifiesto que por efecto de la activación del carbonizado tiene lugar un desarrollo de la porosidad que depende del agente activante. En las micrografías se observa con claridad la presencia de cavidades o poros de gran tamaño sobre todo en A-O<sub>2</sub>. Asimismo, es de hacer notar que la forma de los poros depende también del agente activante, siendo tipo rendija en A-O<sub>2</sub>, tubo cilíndrico en A-CO<sub>2</sub> e irregular en A-H<sub>2</sub>O. [191].



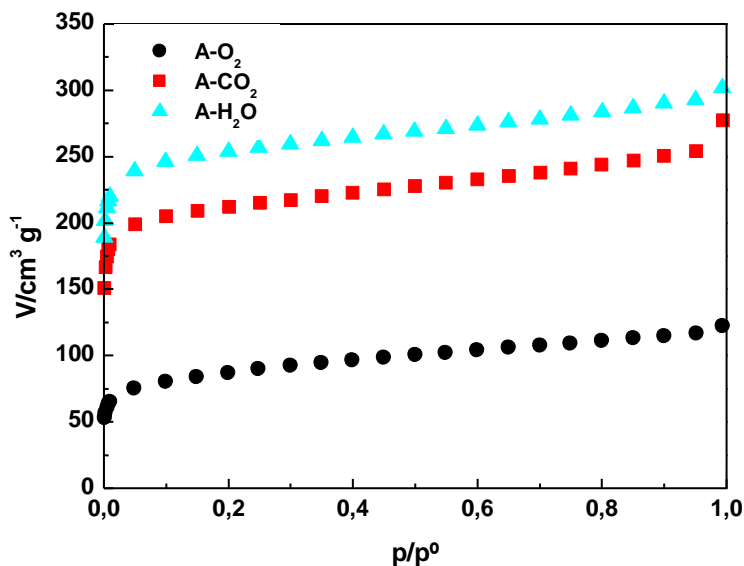
**Fig. 4.9.** Micrografías de MEB. Muestras: (a) A-O<sub>2</sub>; (b) A-CO<sub>2</sub>; (c) A- H<sub>2</sub>O.

#### 4.2.2.4. Caracterización textural

##### 4.2.2.4.1. Adsorción física de N<sub>2</sub> a -196 °C

Las isothermas de N<sub>2</sub> obtenidas para A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O se encuentran representadas gráficamente en la Fig. 4.10. Los datos texturales calculados a partir de dichas isothermas se han incluido en la Tabla 4.12. A la vista tanto de las isothermas como de los citados datos texturales es evidente que la activación física de los carbonizados de CC es un método efectivo para preparar carbones activados con un elevado grado de desarrollo del área superficial y la porosidad, especialmente en la región de microporos, aunque en una medida diferente dependiendo del agente activante; que también influye sobre la distribución de la porosidad de las muestras de carbón activado.





**Fig. 4.10.** Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C. Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.

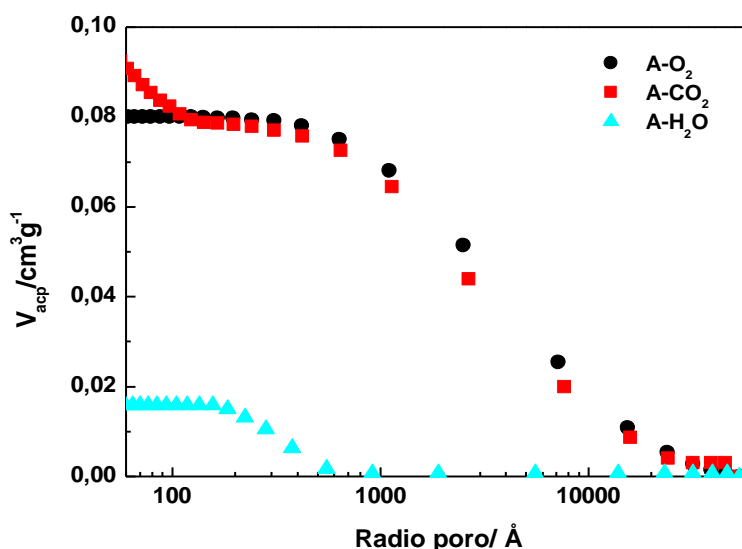
La forma de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> (Fig. 4.10) medidas para estos carbones activados es más o menos parecida al tipo I del sistema de clasificación de BDDT [192] y por tanto se puede aseverar que son sólidos esencialmente microporosos, tal como es evidente asimismo a la vista de los valores de  $S_{\text{BET}}$ ,  $W_0$  y  $V_{\text{me}}$  (Tabla 4.12.). La variación de la cantidad adsorbida con el aumento de la presión relativa de equilibrio ( $p/p^0$ ) indica que la distribución de porosidad en la zona de microporos es más ancha según el orden de variación: A-H<sub>2</sub>O > A-CO<sub>2</sub> > A-O<sub>2</sub>. En la región de mesoporos, la distribución de porosidad es bastante parecida en las tres muestras de carbón activado. Por otra parte,  $S_{\text{BET}}$ ,  $W_0$  o  $V_{\text{mi}}$ , y  $V_{\text{me}}$  varían según: A-H<sub>2</sub>O > A-CO<sub>2</sub> >> A-O<sub>2</sub>.  $S_{\text{BET}}$  es igual a 738 m<sup>2</sup>/g para A-H<sub>2</sub>O, que contrasta bastante con el valor de 270 m<sup>2</sup>/g obtenido para A-O<sub>2</sub>. El ligero aumento que se produce en la cantidad adsorbida con  $p/p^0$  indica que estos carbones no solo contienen un elevado volumen de microporos, sino también mesoporos de tamaño diferente. El volumen de mesoporos ( $V_{\text{me}}$ ) presenta unos valores parecidos para las tres muestras de carbón activado, variando entre 0,06 cm<sup>3</sup>/g para A-O<sub>2</sub> y 0,08 cm<sup>3</sup>/g para A-CO<sub>2</sub>. En cualquier caso, se ha de hacer notar que estos valores del volumen de mesoporos son relativamente bajos en comparación con los otros carbones, tanto artificiales como comerciales.

**Tabla 4.12.** Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C. Datos texturales.  
Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.

Muestra	S <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	W <sub>0</sub> /cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	V <sub>mi</sub> / cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	V <sub>me</sub> / cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>
A-O <sub>2</sub>	270	0,12	0,13	0,06
A-CO <sub>2</sub>	618	0,33	0,32	0,08
A-H <sub>2</sub> O	738	0,39	0,38	0,07

4.2.2.4.2. Porosimetría de mercurio

Las curvas de intrusión de mercurio obtenidas para A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O (Fig. 4.11) ponen de manifiesto en primer lugar que la distribución de porosidad en la zona de macroporos es muy parecida en A-O<sub>2</sub> y A-CO<sub>2</sub>. En cuanto a la zona de mesoporos, es digno de mención la presencia de una fracción de mesoporos estrechos solamente en el caso de A-CO<sub>2</sub>. La distribución de porosidad es muy diferente en A-H<sub>2</sub>O, la cual contiene macroporos estrechos y mesoporos anchos. Por tanto, activando en atmósfera de aire, CO<sub>2</sub> o vapor agua es posible preparar carbón activado con poros de distinto tamaño en las regiones de meso- y macroporos.



**Fig. 4.11.** Curvas de intrusión de mercurio. Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.

En cualquier caso, nótese que el desarrollo de la porosidad es bajo en ambas regiones de porosidad, en especial cuando se utiliza vapor agua como agente activante. V<sub>ma-p</sub>, como mucho, es igual a 0,11 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> en A-O<sub>2</sub>. La generación de poros anchos como los macroporos con O<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>) como agente activante se suele relacionar con una cinética rápida del proceso de gasificación, lo que conduce a que el efecto de la activación sea más superficial que profundo, así como a la dilución del O<sub>2</sub> por el N<sub>2</sub> presente en la

corriente gaseosa. En términos relativos,  $V_{ma-p}$  y  $V_{me-p}$  son elevados tan solo en el caso de A-CO<sub>2</sub>. Por el contrario, estos volúmenes de poros son muy próximos a cero cuando se trata de A-H<sub>2</sub>O.

**Tabla 4.13.** Porosimetría de mercurio. Volúmenes de meso- y macroporos. Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.

Muestra	$V_{me-p}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{ma-p}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
A-O <sub>2</sub>	0,00	0,11
A-CO <sub>2</sub>	0,06	0,08
A-H <sub>2</sub> O	0,01	0,01

#### 4.2.2.4.3. Densidad de mercurio. Porosidad total

En la Tabla 4.14 se han recopilado los valores medidos de  $\rho_{Hg}$  y calculados de  $V'_T$  que se han obtenido para A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O. La densidad  $\rho_{Hg}$  varía según A-O<sub>2</sub> > A-CO<sub>2</sub> = A-H<sub>2</sub>O y  $V'_T$  según A-CO<sub>2</sub> > A-H<sub>2</sub>O > A-O<sub>2</sub>, por lo que se puede considerar que, en general, hay buena concordancia entre los valores de  $\rho_{Hg}$  y  $V'_T$ . El hecho de que  $\rho_{Hg}$  presente el mismo valor para A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O no resulta fácil de explicar, aunque podría ser indicativo de una mayor presencia de poros estrechos en A-H<sub>2</sub>O que en A-CO<sub>2</sub>, los cuales no serían accesibles al N<sub>2</sub> a la temperatura adsorción, pero que sí serían sensibles a la medida de  $\rho_{Hg}$ .

**Tabla 4.14.** Valores de  $\rho_{Hg}$  y  $V'_T$ . Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.

Muestra	$\rho_{Hg}/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V'_T/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$
A-O <sub>2</sub>	1,37	0,25
A- CO <sub>2</sub>	1,11	0,47
A-H <sub>2</sub> O	1,11	0,41

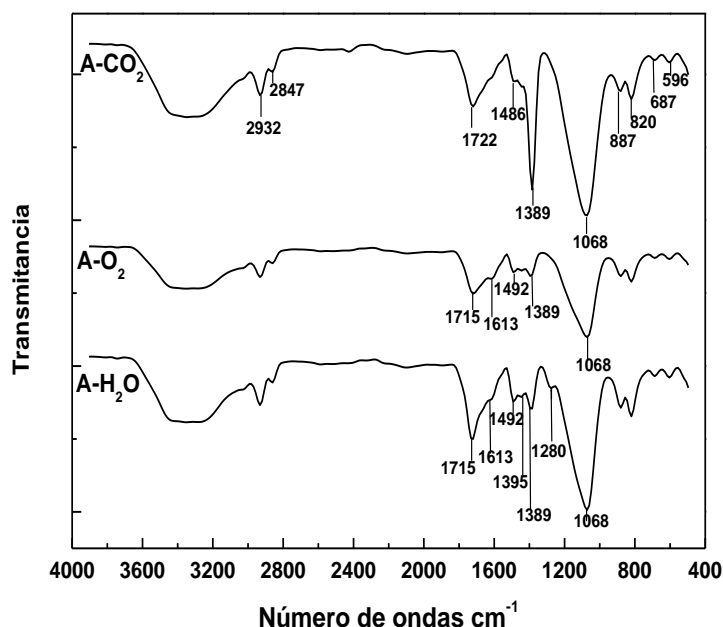
#### 4.2.2.5. Caracterización químico-superficial

##### 4.2.2.5.1. Espectroscopia FT-IR

Los espectros FT-IR registrados para A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (Fig. 4.12) muestran prácticamente la misma serie de bandas de absorción, aunque con una intensidad diferente. La presencia los mismos grupos funcionales en la superficie de las tres muestras de carbón activado es compatible con el hecho de que la preparación del carbón activado siempre se ha llevado a cabo mediante un proceso de oxidación de los carbonizados y como consecuencia de ello la tendencia será siempre al aumento del

## CAPÍTULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

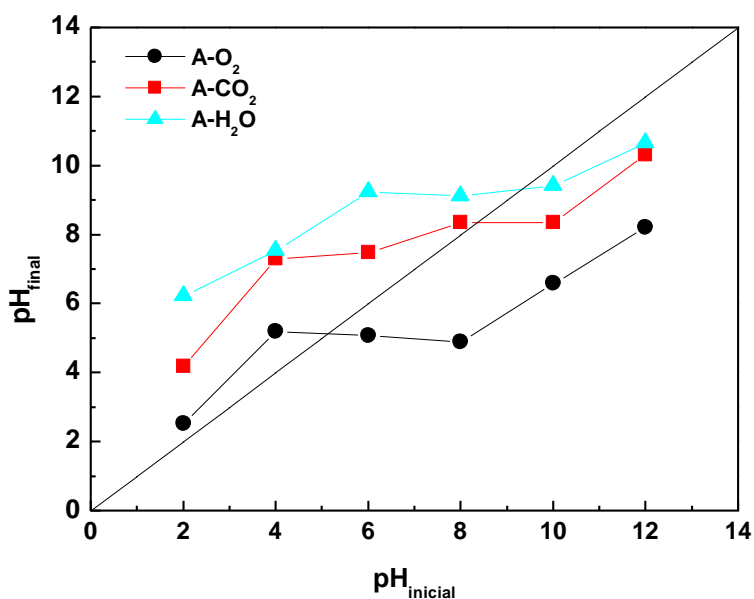
estado de oxidación del carbón mediante la formación de estructuras oxigenadas. Ahora bien, grupo funcional orgánico se formará en una medida diferente dependiendo más de factores cinéticos que de factores termodinámicos. Así, el avance la oxidación con cada uno de los tres agentes oxidante durante el tiempo de tratamiento de activación será el factor determinante de la concentración de los grupos que se encuentre presentes al final en la superficie de carbón. En último extremo sería posible llegar incluso a la mineralización por completo del producto carbonizado. Del grado de conversión de los carbonizados dan idea los valores el rendimiento del proceso de activación (Tabla 4.10). Las bandas de mayor intensidad presentes en los espectros pueden asignarse a los siguientes modos de vibración de enlace:  $3400\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{O-H})$ ;  $2932$  y  $2847\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-H})$ ;  $1722\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=O})$ ;  $1613$  y  $1492\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-C})$  esqueletales;  $1389\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{C-H})$ ;  $1068\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-O})$ . A modo de ejemplo se puede comprobar que la intensidad de la banda centrada a  $1722\text{ cm}^{-1}$  es más intensa según:  $\text{A-H}_2\text{O} > \text{A-CO}_2 > \text{A-O}_2$ , lo que da idea de la presencia relativa de grupos con enlace  $\text{C=O}$  en las muestras. Asimismo, es digno de mención que la banda con el máximo situado a  $1060\text{ cm}^{-1}$  sea igual de intensa en los espectros de  $\text{A-CO}_2$  y  $\text{A-H}_2\text{O}$  y mucho más débil en el espectro de  $\text{A-O}_2$ .



**Fig. 4.12.** Espectros FT-IR. Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.

4.2.2.5.2. *pH del punto de carga cero*

Como puede observarse en la Tabla 4.15, el  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  es superior a 7.0 en el caso de A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O y ligeramente inferior a 7.0 cuando se trata de A-O<sub>2</sub>. El carácter básico de los dos primeros carbonos en un intervalo tan amplio de pH puede deberse a la presencia en los mismos de grupos C=O en estructuras tipo pirona, electrones  $\pi$  en las capas gráficas, heteroátomos como el N, impurezas inorgánicas, etc. A la hora de interpretar los valores del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  se ha de tener además presente que dicho pH resulta como consecuencia de ponderar los grupos con carácter ácido frente a los grupos con carácter básico presentes en la superficie de cada carbón y que, de acuerdo con el método valoración volumétrica seguido en su medida, es función no solo del contenido de unos grupos y otros, sino también de las fortalezas de dichos grupos como ácidos o bases. Así se ha de señalar que A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O, que son las muestras que presentan un  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  más alto, son además las que poseen un mayor contenido de estructuras con enlace C-O.



**Fig. 4.13.** Medida del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$ . Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.

**Tabla 4.15.** Valores del pH<sub>pcc</sub>. Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.

Muestra	pH <sub>pcc</sub>
A-O <sub>2</sub>	5,25
A-CO <sub>2</sub>	8,25
A-H <sub>2</sub> O	9,25

### 4.2.3. Carbones activados. Método de activación química

#### 4.2.3.1. Rendimientos del proceso

Dado que el proceso global de preparación del carbón activado por el método de activación química se lleva a cabo en varios pasos en los que se produce ganancia o pérdida de masa, en el presente trabajo se ha considerado conveniente estimar el rendimiento correspondiente a cada uno de dichos pasos por separado, así como el rendimiento del proceso global de preparación de las muestras. Debido a ello, se ha calculado el rendimiento de las siguientes formas:

1) Rendimiento del tratamiento de impregnación de CC:

$$R_I = \frac{M_{PI}}{M_{CC}} \cdot 100 \quad (4.1)$$

2) Rendimiento del proceso de carbonización/activación de los productos impregnados:

$$R_A = \frac{M_{PA}}{M_{PI}} \cdot 100 \quad (4.2)$$

3) Rendimiento del proceso global de preparación del carbón activado:

$$R_G = \frac{M_{PA}}{M_{CC}} \cdot 100 \quad (4.3)$$

siendo M<sub>cc</sub> la masa de (CC), M<sub>PI</sub> la masa del producto impregnado (después de la impregnación y de ser secado en estufa) y M<sub>PA</sub> la masa de carbón activado (después de carbonizar cada producto impregnado y de lavar con agua destilada y de secar en estufa a 120 °C el carbonizado resultante). Todas estas masas expresadas en gramos.

Los valores de  $R_i$ ,  $R_A$  y  $R_G$  que se han calculado para las muestras de carbón activado preparadas por el método de activación química con  $ZnCl_2$ ,  $H_3PO_4$  y  $KOH$  se presentan en la Tabla 4.16. Como puede observarse,  $R_i$  varía según la secuencia  $A-H_3PO_4 > A-ZnCl_2 > A-KOH$ . Además,  $R_i$  es muy elevado con los tres agentes activantes, pero sobre todo con  $H_3PO_4$ . Por tanto, es evidente que cuando se pone en contacto la disolución acuosa de  $H_3PO_4$  con el sustrato lignocelulósico para la impregnación del material se produce la retención de la mayor parte del ácido presente en el medio. Con  $H_3PO_4$  es probable que su retención por el soporte lignocelulósico se encuentre facilitada y por tanto acrecentada debido a la gran tendencia que, aunque dependiendo de la concentración, muestra dicha sustancia a la polimerización. Según la bibliografía [193], dos o más moléculas del ácido  $H_3PO_4$  se condensa mediante eliminación de moléculas de agua y como consecuencia de ello se forma ácido polifosfórico, que es una mezcla compleja de moléculas lineales que difieren en la longitud de la cadena.

**Tabla 4.16.** Preparación de A- $ZnCl_2$ , A- $H_3PO_4$  y A- $KOH$ . Valores del rendimiento (%).

Muestras	$M_{cc}$	$M_{PI}$	$M_{PA}$	$R_i$	$R_A$	$R_G$
A- $ZnCl_2$	260	301	74	116	24,4	28,3
A- $H_3PO_4$	300	466	67	155	14,4	22,3
A- $KOH$	460	741	14	161	1,08	3,04

El hecho de que  $R_A$  sea mucho más bajo que  $R_i$  es debido a la liberación de materia volátil cuando los productos impregnados son tratados térmicamente a altas temperaturas en el proceso de preparación de las muestras de carbón activado. Probablemente, la materia volátil se originará como consecuencia del pirólisis de las partes del sustrato lignocelulósico que no han sido impregnadas ni por tanto tampoco alteradas por el agente activante durante el proceso de impregnación y también de la interacción química de dicho agente con el sustrato. El bajo  $R_A$  para A- $KOH$  en comparación a A- $H_3PO_4$  y A- $ZnCl_2$  está en línea con la temperatura bastante más alta de carbonización (750 °C en lugar de 500 °C) en el caso del producto impregnado con este agente activante. Según los valores de  $R_G$ , y por tanto del balance de materia, el método de activación química que presentaría la mayor ventaja desde un punto de vista práctico sería el basado en la utilización de  $ZnCl_2$  como agente activante. Al  $ZnCl_2$  seguiría el  $H_3PO_4$ . Por el contrario, el método más desfavorable de todos sería la activación química con  $KOH$ . El rendimiento tan bajo que resulta con este agente activante ( $R_G = 3,04\%$ ) se relaciona con una alta actividad química del potasio en estado

## CAPÍTULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

elemental y de compuestos de potasio en general, pero especialmente a altas temperaturas. Dicha actividad podría favorecerse debido al aumento de la impregnación del sustrato lignocelulósico con el KOH en estado fundido a partir de 360 °C, que es la temperatura fusión del KOH, durante la etapa de carbonización/activación en el proceso de preparación de A-KOH.

### 4.2.3.2. *Análisis elemental e inmediato*

Los datos del análisis elemental y el contenido en cenizas que se han obtenido para las muestras A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH se han recogido en la Tabla 4.17. A la vista de dichos datos es evidente la existencia de notables diferencias en la composición química de los carbones activados preparados por el método de activación química.

**Tabla 4.17.** Datos del análisis elemental e inmediato (% en peso).  
Muestras: A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH.

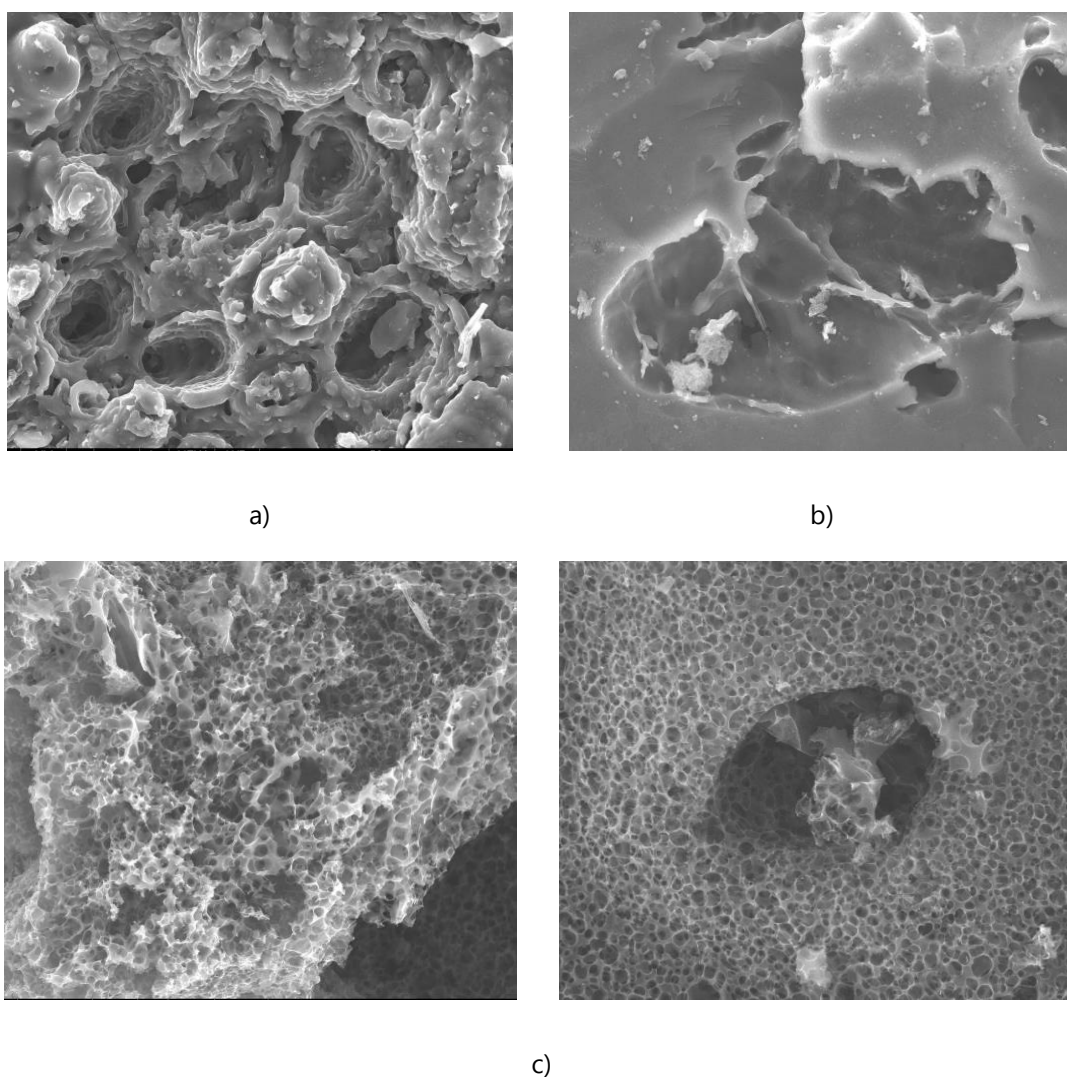
Muestra	C	H	N	O	Cenizas
A-ZnCl <sub>2</sub>	82,4	2,50	0,30	14,8	0,94
A-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	79,5	2,23	0,39	17,88	3,34
A-KOH	77,1	1,68	1,68	19,54	2,32

Como era de esperar, los carbones activados preparados por el método de activación química en el presente estudio son materiales con un contenido elevado de carbono, que varía entre el 77,1% para A-KOH y el 82,4 % para A-ZnCl<sub>2</sub>. La secuencia general de variación del contenido de carbono es A-ZnCl<sub>2</sub>>A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>>A-KOH. Siguen en orden de importancia los contenidos de hidrógeno y oxígeno. El primero oscila entre el 1,68 % para A-KOH y el 2,50% para A-ZnCl<sub>2</sub> y el segundo entre el 14,8% para A-ZnCl<sub>2</sub> y el 19,54 % para A-KOH. El contenido de cenizas, que no es excesivamente elevado para ninguna de las tres muestras de carbón activado, es considerablemente más bajo para A-ZnCl<sub>2</sub> que para A-KOH y sobre todo A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, lo cual es realmente digno de mención. Algunos factores con posible influencia sobre el contenido de materia inorgánica presente en las muestras de carbón activado son la temperatura de tratamiento térmico y la interacción química entre el agente activante y especies químicas generadas a partir del mismo y componentes de la fracción inorgánica del producto carbonizado. Así, por citar algunos ejemplos, es bien conocida la capacidad del ZnCl<sub>2</sub> para atacar a óxidos metálicos y formar derivados de fórmula MZnOCl<sub>2</sub>, pudiendo actuar, así como agente decapante en la soldadura de metales, y del K para formar compuestos interlaminares de grafito.



#### 4.2.3.3. Microscopía electrónica

Las micrografías obtenidas para A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH (Fig. 4.14) ponen de manifiesto la existencia de una gran influencia del agente activante sobre la morfología de las muestras. La micrografía de A-ZnCl<sub>2</sub>, en primer lugar, muestra una superficie muy irregular desde el punto de vista morfológico y en la que se distingue la presencia de entradas a poros cilíndricos, tal como en se observa también en cierto modo cuando se trata de la muestra A-CO<sub>2</sub> (Fig. 4.9). En el caso de A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, sin embargo, la superficie carece de rugosidad y exhibe además la presencia de grandes cavidades, que pueden servir de acceso a porosidad del material. Por último, la micrografía de A-KOH indica que esta muestra presenta una superficie teselada (a saber, hay bastante regularidad en las figuras que recubren casi por completo la superficie), salvo en la parte central de la imagen; lo cual parece interesante, aunque de no fácil explicación.

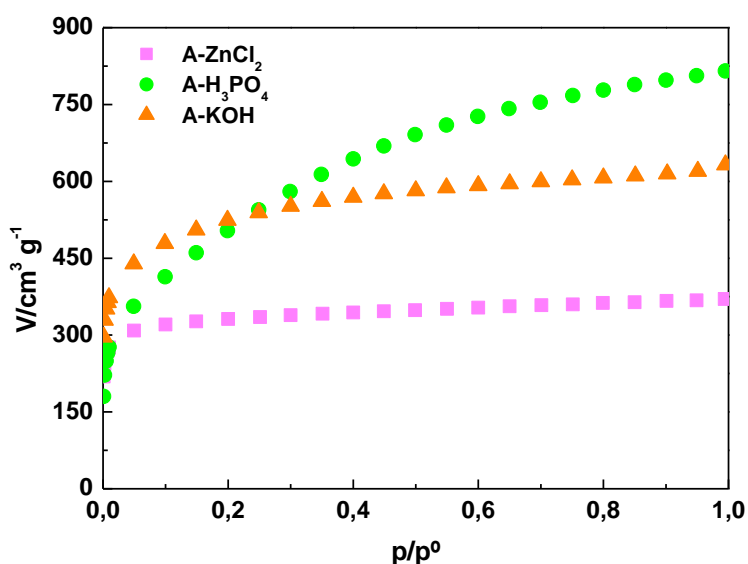


**Fig. 4.14.** Micrografías de MEB. Muestras: (a) A-ZnCl<sub>2</sub>; (b) A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; (c) A-KOH

## 4.2.3.4. Caracterización textural

4.2.3.4.1. Adsorción física de  $N_2$  a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ 

Las isothermas de adsorción medidas para A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH pueden observarse en la Fig. 4.15. Mientras que las isothermas correspondientes a A-ZnCl<sub>2</sub> y A-KOH son bastante parecidas a la isoterma tipo I de la clasificación de BDDT, la isoterma de A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> es más bien tipo IV de dicha clasificación. Esta última isoterma también podría ser una isoterma compuesta de las isothermas de los tipos I y IV. La forma de las isothermas (véase sobre todo la apertura del codo y la evolución de la adsorción de N<sub>2</sub> con el aumento de  $p/p^\circ$ ) es compatible con la presencia casi exclusivamente de microporos estrechos en A-ZnCl<sub>2</sub>, una distribución ancha de la porosidad en la zona de microporos y también de mesoporos - pero solo de poros estrechos- de distinto tamaño en A-KOH y una distribución muy ancha de la porosidad en las regiones de micro- y mesoporos en A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. En resumen, de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> se infiere que la muestra que posee la porosidad más heterogénea en las zonas de micro- y mesoporos es A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. El hecho de que la isoterma de esta muestra en todo el intervalo de valores de  $p/p^\circ$  no muestre la presencia de un punto de inflexión indicativo del comienzo de la condensación capilar sugiere que los mesoporos presentes en esta muestra son suficientemente anchos como para que la adsorción tenga lugar solamente por el conocido mecanismo de monocapa-multicapa.



**Fig. 4.15.** Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a  $-196\text{ }^\circ\text{C}$ .

Muestras: A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH.

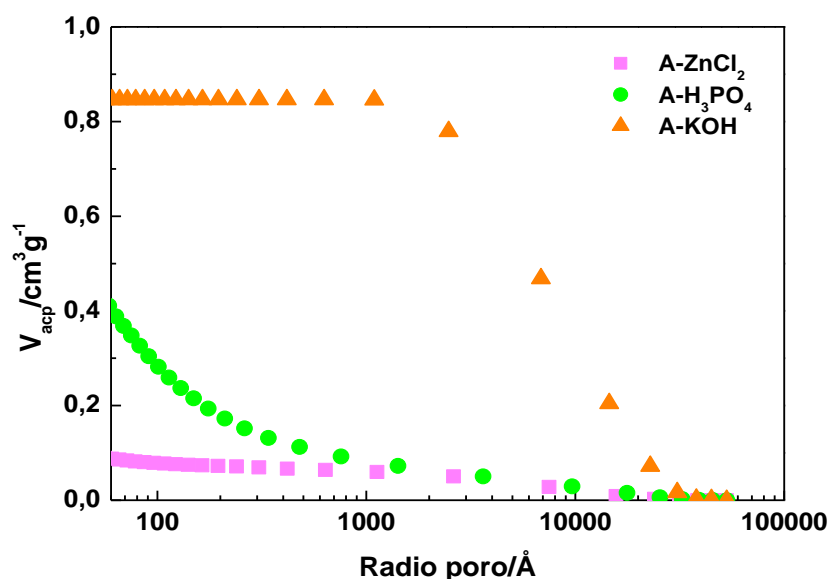
La posición relativa de las isothermas con respecto al eje de ordenadas indica que el desarrollo de la microporosidad varía según: A-KOH > A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > A-ZnCl<sub>2</sub>. En el caso de la mesoporosidad, el orden de variación es: A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > A-KOH > A-ZnCl<sub>2</sub>. Como se puede comprobar a la vista de la Tabla 4.18, S<sub>BET</sub> varía entre 992 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para A-ZnCl<sub>2</sub> y 1798 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> para A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. W<sub>0</sub> es igual a 0,53 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> para A-ZnCl<sub>2</sub> y 0,70 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> para A-KOH, mientras que V<sub>me</sub> es 0,03 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> para A-ZnCl<sub>2</sub> y 0,61 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> para A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

**Tabla 4.18.** Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C. Datos texturales.  
Muestras: A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH.

Muestra	S <sub>BET</sub> /m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	W <sub>0</sub> /cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	V <sub>mi</sub> /cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>	V <sub>me</sub> /cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup>
A-ZnCl <sub>2</sub>	992	0,53	0,50	0,07
A-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1798	0,60	0,64	0,61
A-KOH	1600	0,70	0,74	0,22

#### 4.2.3.4.2. Porosimetría de mercurio

De acuerdo con las curvas de volumen acumulado de poros frente al radio de poro obtenidas para A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH (Fig. 4.16), la porosidad de estas muestras en las regiones de meso- y macroporos se encuentra muy poco desarrollada en A-ZnCl<sub>2</sub> y está formada por macroporos y sobre todo por mesoporos de diferente tamaño en A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y por macroporos bastante anchos con un radio de poro superior a ≈ 3000 Å en A-KOH.



**Fig. 4.16.** Curvas de intrusión de mercurio. Muestras: A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH.

## CAPÍTULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Es de hacer notar que en el caso de esta última muestra la porosidad estudiada por porosimetría de mercurio puede ser el resultado del apelmazamiento de partículas del carbón, como consecuencia del elevado grado de activación conseguido en su preparación, en lugar de a la penetración del mercurio en poros del carbón debido a la aplicación de altas presiones durante la prueba de porosimetría. Como puede observarse en la Tabla 4.19,  $V_{me-p}$  es igual a  $0,44 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  para A- $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $V_{ma-p}$  es  $0,85 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  para A-KOH; para este carbón  $V_{me-p} = 0,00 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ .

**Tabla 4.19.** Volúmenes de meso- y macroporos. Muestras: A- $\text{ZnCl}_2$ , A- $\text{H}_3\text{PO}_4$  y A-KOH.

Muestra	$V_{me-p}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_{ma-p}/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
A- $\text{ZnCl}_2$	0,08	0,07
A- $\text{H}_3\text{PO}_4$	0,44	0,16
A-KOH	0,00	0,85

A la vista de estos resultados es evidente que partiendo de CC y activando químicamente con  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y KOH es posible preparar carbones activados que difieren notablemente en su estructura meso y macroporosa, la cual es escasamente porosa con  $\text{ZnCl}_2$ , meso- y macroporosa con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y macroporosa con KOH.

### 4.2.3.4.3. Densidad de mercurio. Porosidad total

En la Tabla 4.20 se han recopilado los valores de  $\rho_{\text{Hg}}$  y  $V'_T$  obtenidos para A- $\text{ZnCl}_2$ , A- $\text{H}_3\text{PO}_4$  y A-KOH. Como era de esperar, se observa que existe buena concomitancia entre los valores de  $\rho_{\text{Hg}}$  y  $V'_T$ . De hecho  $\rho_{\text{Hg}} = f(V'_T)$ , salvo en el caso de materiales con porosidad inaccesible al  $\text{N}_2$  a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ ; lo cual es más probable que ocurra en productos carbonizados que en carbones activados, ya que en el primer caso la porosidad se origina como consecuencia simplemente de un proceso de degradación térmica (pirólisis) de un material, mientras que en el segundo caso es fruto del acceso de un sustancia química molecular (agente activante) mediante un proceso de gasificación atómica que ha de tener lugar de forma progresiva con consumo de materia desde el exterior hacia la parte más interna de dicho material.

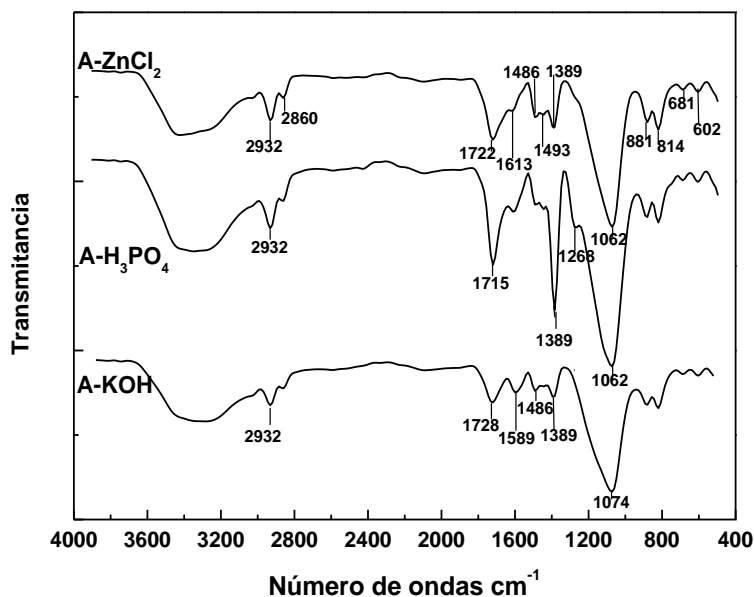
**Tabla 4.20.** Valores de  $\rho_{Hg}$  y  $V'_T$ . Muestras: A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH.

Muestra	$\rho_{Hg}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	$V'_T/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$
A-ZnCl <sub>2</sub>	1,01	0,68
A-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,64	1,20
A-KOH	0,33	1,55

#### 4.2.3.5. Caracterización químico-superficial

##### 4.2.3.5.1. Espectroscopia FT-IR

Los espectros FT-IR registrado para A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH (Fig. 4.17) son muy parecidos entre sí, lo cual sucede igualmente si se comparan estos espectros con los obtenidos para A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O (véase la Fig. 4.12). Así, en todos los espectros puede notarse la presencia de las bandas de absorción más intensas con el máximo de absorción situado alrededor de 3400, 1720 y 1070 cm<sup>-1</sup>, que pueden asignarse a las vibraciones  $\nu(\text{O-H})$  en grupos hidroxilo fenólicos,  $\nu(\text{C=O})$  en grupos de ácido carboxílico y  $\nu(\text{C-O})$  en estructuras tipo éter. Otras bandas menos intensas con los máximos sobre 2830, 2850, 1380 cm<sup>-1</sup> es probable que sean debidas a vibraciones del enlace C-H en grupos metilo y metileno. Dado que todas las muestras preparadas en esta memoria, con independencia del método seguido y del agente químico utilizado, fueron calentadas a una temperatura más o menos alta a la que los grupos CH<sub>n</sub> y también los grupos -OH y -COOH y las estructuras -C-O-C- han de ser térmicamente inestables, cabe pensar que durante el tiempo que han permanecido las muestras almacenadas en el laboratorio se ha producido la regeneración de la superficie química del carbón en una medida que es función más de material de partida que del método de preparación del carbón. Esta interpretación de los resultados está sustentada por la estabilidad térmica de los grupos funcionales y las estructuras que con mayor frecuencia se encuentran presentes en la superficie del carbón activado. La descomposición térmica tiene lugar entre 200 y 700-800 °C con liberación de CO<sub>2</sub> para los grupos de ácido carboxílico y lactona, entre 500-1000 °C con emisión de CO para los grupos quinona, fenol y éter, entre 200-300 y 400-500 °C con formación de H<sub>2</sub>O para los grupos fenólicos y entre 500 y 700 °C con liberación de H<sub>2</sub> formado a partir de H enlazado a C y O [194]. Por tanto, es evidente que entre 400 y 900 °C, que son las temperaturas a las que en nuestro caso se realizaron los tratamientos térmicos de carbonización o activación, son inestables en gran parte los grupos funcionales de los carbonos.

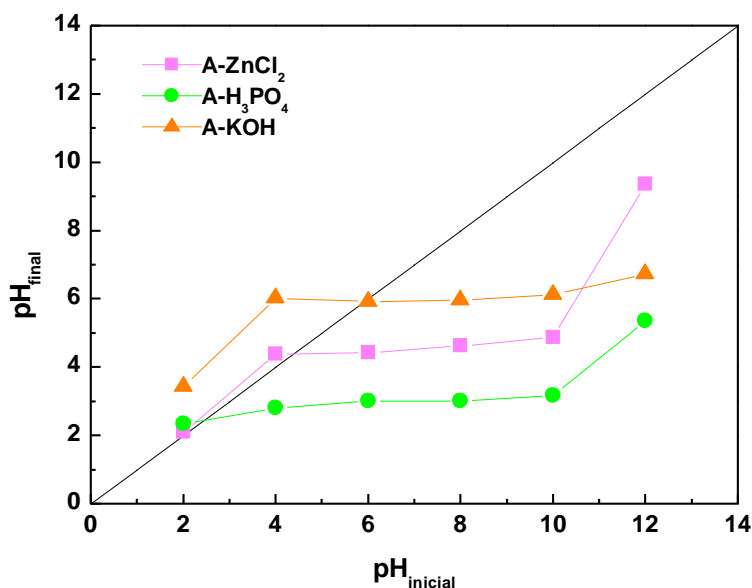


**Fig. 4.17.** Espectros FT-IR. Muestras: A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH.

#### 4.2.3.5.2. pH del punto de carga cero

En La Fig. 4.18 pueden observarse las representaciones gráficas de los datos de  $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{inicial}})$  obtenidos en el análisis de las disoluciones preparadas para la medida del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$ . Los valores resultantes del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  para A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH se encuentran en la Tabla 4.21. Así, el  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  es inferior a 7.0 para las tres muestras de carbón activado y más bajo según la secuencia A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> < A-ZnCl<sub>2</sub> < A-KOH. Por tanto, las tres muestras poseen una superficie cuyo carácter es ácido y éste depende además del agente activante, siendo más fuerte según H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > ZnCl<sub>2</sub> > KOH. Es de destacar el valor tan bajo del  $\text{pH}_{\text{pcc}} = 2,5$  para A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Estos resultados no son de fácil explicación dado que, en general, no se conoce exactamente el mecanismo de actuación de los agentes activantes en el proceso de preparación de las muestras ni tampoco los cambios químicos que se han podido producir después en dicha superficie. Si no se hubiera calentado a una temperatura elevada, la explicación sería que un ácido reaccionaría con los grupos básicos de la superficie del material y que tras la eliminación de los productos de la reacción el sustrato remanente sería más ácido. En cualquier caso, es digno de mención que es buena la correlación existente entre el  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  y la intensidad de la banda de absorción registrada a 1715-1728 cm<sup>-1</sup> en el espectro FT-IR de las muestras (Fig. 4.18), que ha sido asignada a la vibración  $\nu(\text{C}=\text{O})$  en grupos de ácido carboxílico. La variación del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  se ha de tener presente al explicar los resultados de la adsorción de solutos de naturaleza inorgánica u orgánica en disolución, ya que el valor del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  indica el pH al cual la carga de la superficie del carbón cambia de signo de positivo a

negativo, lo cual puede influir sobre el mecanismo de adsorción. Además, estos resultados aportan una información muy valiosa sobre el intervalo de pH en el cual será más favorable la adsorción de un soluto en dicha disolución, según que se trate de una especie química catiónica o aniónica.



**Fig. 4.18.** Medida del  $pH_{pcc}$ . Muestras: A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH.

**Tabla 4.21.** Valores de  $pH_{pcc}$ .  
Muestras: A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH.

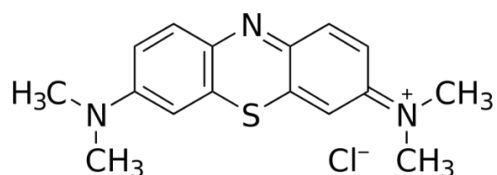
Muestra	$pH_{pcc}$
A-ZnCl <sub>2</sub>	4,44
A-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,49
A-KOH	5,80

### 4.3. ADSORCIÓN DE LOS COLORANTES

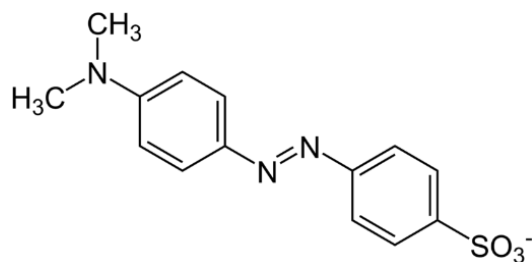
Como se ha indicado antes en la presente memoria, el objetivo principal del trabajo planificado es investigar la posible influencia de las propiedades texturales de carbón activado preparado a partir de CC sobre la adsorción de los colorantes azul de metileno (AM), naranja de metilo (NM) y anaranjado G (AG) en disolución acuosa. Con dicho objetivo, se seleccionaron precisamente estos colorantes debidos sobre todo a las diferencias existentes en su constitución y estructura químicas. Para facilitar la comparación, a continuación, se incluyen de nuevo las estructuras químicas y las

## CAPÍTULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

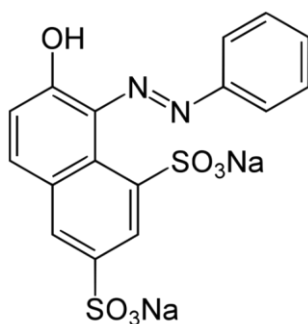
dimensiones para los colorantes seleccionados. Tradicionalmente, el conocimiento de la estructura y la geometría de los colorantes (Figs. 4.19-4.21) se ha considerado generalmente como un factor esencial para poder explicar su comportamiento como adsorbatos en el proceso de adsorción. A la vista de los datos encontrados en la bibliografía sobre la geometría de los colorantes se puede concluir que son especies químicas cuyo tamaño varía según: AM > AG > NM. AM es una especie química más larga y ancha. Además, AG es una especie química de mayor altura y sobre todo anchura que NM.



**Fig. 4.19.** AM. Dimensiones: 16 x 8,4 x 4,7 Å [195].



**Fig.4.20.** NM. Dimensiones: 13,15 x 4,97 x 3,57 Å [196].



**Fig.4.21.** AG. Dimensiones: 13,08 x 7,73 x 4,98 Å [197].

Por otra parte, otro factor importante en estudios de la adsorción de colorantes en disolución acuosa es si son ácidos, básicos o neutros. Además, en relación con las interacciones electrostáticas que pueden tener lugar con el adsorbente se debe tener



en cuenta no solo el signo y la magnitud de la carga, sino también el número de grupos ionizables que hay en el ion del colorante. En nuestro caso, la carga es positiva en el azul de metileno y negativa en el naranja de metilo y en el anaranjado G. Además, hay tan solo un grupo ionizable en el azul de metileno y el naranja de metilo y dos grupos ionizables en el anaranjado G. La carga parcial que hay sobre cada uno de los átomos de oxígeno de los grupos  $-\text{SO}_3^{2-}$  es igual a  $2/3$  de la carga total.

En los apartados siguientes, específicamente, se han recopilado los datos experimentales que se han obtenido en el laboratorio al realizar las experiencias de adsorción con dichos colorantes en disolución acuosa utilizando los carbonizados y las diferentes muestras de carbón activado, así como al ajustar los mismos según distintos modelos teóricos. Los datos de las cinéticas y las isotermas de adsorción se presentan representados gráficamente y en forma de tablas. Siguiendo la misma sistemática que en la sección anterior, el estudio se hará por separado para los tres grupos de adsorbentes; a saber, los productos carbonizados, los carbones activados preparados por el método de activación física y los carbones activados obtenidos por el método de activación química y los tres colorantes siguiendo el orden AM, NM y AG. En el estudio del proceso de adsorción, primero se tratará la cinética y después el equilibrio (isotermas).

### **4.3.1. Adsorción de azul de metileno**

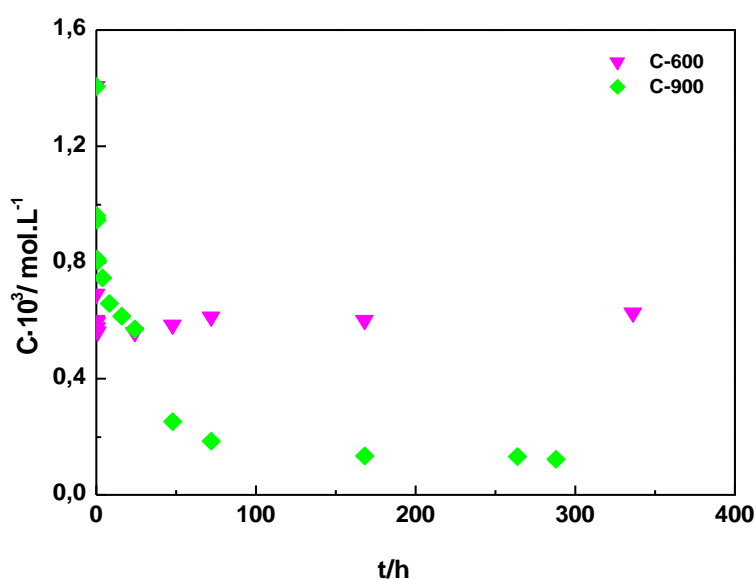
#### *4.3.1.1. Productos carbonizados*

##### *4.3.1.1.1. Cinética*

Las representaciones gráficas de la concentración de la disolución de AM (C, moles/L) frente al tiempo de contacto con el adsorbente (t, h), siendo este C-600 y C-900, pueden observarse en la Fig. 4.22. A la vista de las mismas se infiere que, en lo que a la cinética se refiere y especialmente en el caso de C-600, el proceso de adsorción es muy favorable, pues la adsorción ha tenido lugar ya casi por completo a un tiempo de contacto entre las fases líquida y sólida inferior a 50 h. Con C-900, el dicho proceso tiene lugar en mayor extensión, pero en un tiempo de adsorción bastante más prolongado (> 200 h) que con C-600. Estos resultados están en perfecta consonancia con las propiedades texturales de las dos muestras de adsorbente (véanse las Figs. 4.6 y 4.7 y las Tablas 4.6 y 4.7), ya que la difusión del adsorbato en el interior de los poros del adsorbente ha de ser más favorable en el caso de la muestra con una mayor presencia de poros anchos (C-600), mientras que la cantidad adsorbida ha de ser mayor en el caso

## CAPÍTULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

de la muestra con un mejor desarrollo de la microporosidad (C-900). Se ha de matizar no obstante que, como es evidente a la vista de la Fig. 4.6, la distribución de microporosidad es muy ancha en C-900 y que, por tanto, los microporos más grandes han de posibilitar una difusión no demasiado lenta del adsorbato hacia los centros activos de adsorción que han de estar concentrados en los microporos más estrecho. Por otra parte, se ha de hacer notar que, de acuerdo con los valores del coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ), los datos cinéticos se ajustan muy bien y mejor al modelo cinético de pseudo-segundo orden que al de pseudo-primero orden, siendo  $k_2$  igual a  $0,06 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$  para C-600 y a  $1,02 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$  para C-900.



**Fig. 4.22.** Adsorción de AM. Cinética. Muestras: C-600 y C-900.

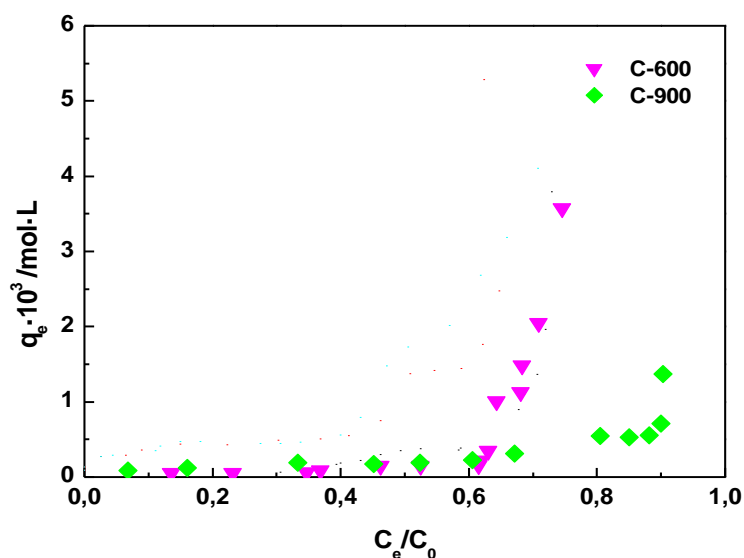
**Tabla 4.22.** Adsorción de AM. Datos cinéticos. Muestras: C-600 y C 900.

Muestras	$t_e/h$	$q_e \cdot 10^4$ (teórica)	Modelo cinético de pseudo primer orden			Modelo cinético de pseudo segundo orden		
			$q_e \cdot 10^4 /$ $\text{mol g}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^2 /$ $\text{h}^{-1}$	$R^2$	$q_e \cdot 10^4 /$ $\text{mol g}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^{-3} /$ $\text{g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$R^2$
C-600	50	1,67	0,80	0,10	0,902	1,69	0,06	0,999
C-900	150	2,50	1,66	4,58	0,961	2,57	1,02	0,993

### 4.3.1.1.2. Isotermas

Las isoterma de adsorción de AM por C-600 y C-900 (Fig. 4.23) ponen de manifiesto que el proceso de adsorción en condiciones de equilibrio es muy poco favorable con

ambos carbonizados. La adsorción tan solo aumenta de forma importante a valores elevados de  $C_e/C_0$  ( $> \sim 0,6$ ). Estos resultados demuestran la existencia de una baja afinidad del adsorbato por el adsorbente, lo que puede estar relacionado bien con una superficie poco hidrofóbica de los adsorbentes o con una interacción electrostática débil entre el adsorbato y el adsorbente con participación del grupo  $-N^+(CH_3)_2$  del primero y grupos funcionales superficiales del segundo. El comportamiento observado a valores altos de  $C_e/C_0$  indica que tan solo cuando en presencia de una cantidad elevada de adsorbato en el medio tiene lugar la adsorción, tal vez por el conocido mecanismo de monocapa-multicapa. Además, el hecho que el proceso comience a valores de  $C_e/C_0$  algo más bajos con C-600 que con C-900 tal vez esté relacionado con el tamaño de los poros presentes en las muestras involucrados en el proceso de adsorción.



**Fig. 4.23.** Isothermas de adsorción de AM. Muestras: C-600 y C-900.

El ajuste de los datos del equilibrio de adsorción mediante las ecuaciones de las isothermas de Langmuir y Freundlich ha permitido obtener los valores de los parámetros de dichas ecuaciones que se indican en la Tabla 4.23. Según los valores de  $R^2$ , el ajuste de los datos es mejor a la ecuación de Freundlich que a la ecuación de Langmuir con los dos productos carbonizados como adsorbentes de AM, lo que puede dar idea del grado de heterogeneidad de la superficie de los adsorbentes. Por otra parte, el valor de  $n$  indica el grado de linealidad existente entre la concentración de la disolución de adsorbato y la adsorción. Si  $n < 1$ , a la adsorción es un proceso químico; si  $n > 1$ , la adsorción es un proceso físico [198]. En nuestro caso, como  $n > 1$ , es posible que el proceso sea físico tanto con C-600 como con C-900.

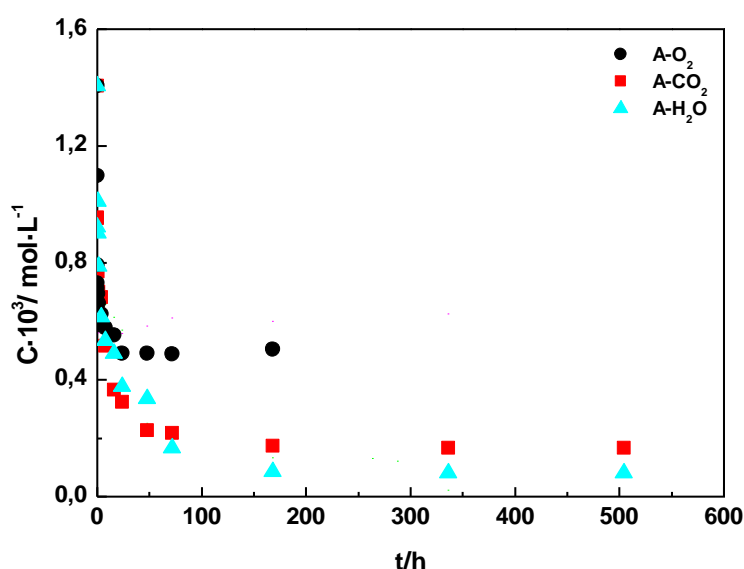
**Tabla 4.23.** Adsorción de AM: Aplicación de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: C-600 y C-900.

Muestras	Langmuir				Freundlich		
	$Q_0 \cdot 10^3 / \text{mol g}^{-1}$	$b \cdot 10^{-3} / \text{L mol}^{-1}$	$R_L \cdot 10^4$	$R^2$	$1/n$	$K_F \cdot 10^2 / (\text{mol g}^{-1}) / (\text{mol L}^{-1})^{1/n}$	$R^2$
C-600	0,26	1,60	4,40	0,760	0,80	5,00	0,902
C-900	0,26	4,33	1,60	0,947	0,85	15,00	0,703

4.3.1.2. *Carbones activados por el método físico*

4.3.1.2.1. *Cinética*

Las curvas de  $C = f(t)$  obtenidas para los sistemas de adsorción formados por AM y los carbones A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O (Fig. 4.24.) ponen de manifiesto con claridad que el comportamiento de estos carbones activados en relación con la cinética del proceso de adsorción de AM es diferente para A-O<sub>2</sub> en comparación a A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O y muy parecido en el caso de estos dos últimos carbones. Estos resultados indican que el acceso del adsorbato a los centros activos presentes en la superficie del adsorbente tiene lugar de forma más rápida con A-O<sub>2</sub> que con A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O, pero que el número de dichos centros que toman parte en el proceso de adsorción es mayor en A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.



**Fig. 4.24.** Adsorción de AM. Cinética. Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.

El comportamiento adsorbente de estos carbones está en perfecto acuerdo con la mayor presencia de mesoporos en A-CO<sub>2</sub> ( $V_{me-p} = 0,06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , Tabla 4.13) y el mayor

desarrollo de la microporosidad y del área superficial en A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O. Además, los valores de  $W_0$  y  $S_{BET}$  son solamente algo más elevados para A-H<sub>2</sub>O que para A-CO<sub>2</sub> (Tabla 4.12). La constante cinética  $k_2 = 2,44 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$  con A-CO<sub>2</sub> (Tabla 4.24).

**Tabla 4.24.** Adsorción de AM. Datos cinéticos. Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.

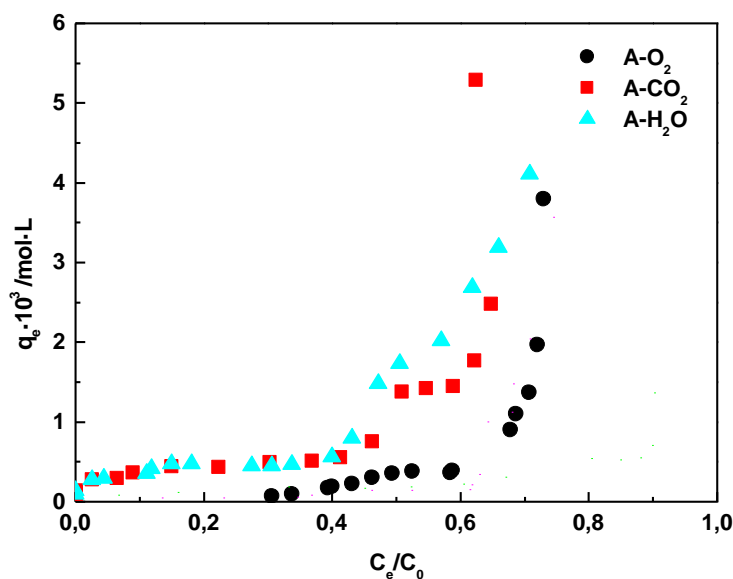
Muestras	$t_e/h$	$q_e \cdot 10^4$ (teórica)	Modelo cinético de pseudo primer orden			Modelo cinético de pseudo segundo orden		
			$q_e \cdot 10^4 /$ $\text{mol g}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^2 /$ $\text{h}^{-1}$	$R^2$	$q_e \cdot 10^4 /$ $\text{mol g}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^{-3} /$ $\text{g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$R^2$
A-O <sub>2</sub>	50	1,84	0,47	0,11	0,986	1,82	0,40	0,999
A-CO <sub>2</sub>	200	2,47	0,85	3,13	0,972	2,49	2,27	0,999
A-H <sub>2</sub> O	200	2,65	1,44	3,16	0,984	2,67	1,05	0,999

#### 4.3.1.2.2. *Isotermas*

A la vista de las isotermas de AM y las muestras A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O (Fig. 4.25) se infiere que, como sucede también en el caso de la cinética, la adsorción de AM en condiciones de equilibrio es muy parecida con A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O y diferente con A-O<sub>2</sub>. Con los dos primeros adsorbente es mayor la afinidad adsorbato/adsorbente y también la adsorción a valores bajos de  $C_e/C_0$  y especialmente a partir de valores intermedios de  $C_e/C_0$  ( $\approx 0,4$ ). Es probable que el ligero aumento que se observa en la adsorción hasta valores intermedios de  $C_e/C_0$  esté relacionado con la formación de una monocapa de soluto sobre la superficie del adsorbente. No obstante, según Giles y col. [199], la presencia de un "plateau" muy largo en la isoterma de adsorción significa que se tiene que superar una barrera de energía muy elevada antes de que continúe el proceso sobre unas nuevas posiciones activas para la adsorción, después de que se haya conseguido ya un primer grado de saturación de superficie del adsorbente. Dicho "plateau" se suele presentar con sistemas de adsorción en los que el soluto tiene una gran afinidad por el adsorbente, pero poca afinidad por la capa de soluto ya adsorbida. Por otra parte, el aumento tan importante que se produce en la adsorción a partir de estos últimos valores de  $C_e/C_0$  podría deberse simplemente a la adsorción en multicapa o bien a que en el estado adsorbido se produce una reordenación del adsorbato, el cual podría cambiar de una orientación paralela o plana a una orientación vertical con respecto a la superficie del adsorbente, debido a un aumento de las interacciones laterales a medida que es mayor la presencia de adsorbato en dicho estado.

## CAPÍTULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Que los valores resultantes de  $n$  sean superiores a 1 (Tabla 4.25) con las tres muestras de adsorbente indica que la adsorción de AM tiene lugar mediante un proceso de fisisorción, en lugar de ser de quimisorción; en caso contrario, no sería apropiado hablar de un mecanismo de adsorción monocapa-multicapa. Los valores de  $R^2$  indican que los datos de adsorción se ajustan mejor a la ecuación de la isoterma de Langmuir o de Freundlich dependiendo del adsorbente.



**Fig. 4.25.** Adsorción de AM. Isotermas. Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.

**Tabla 4.25.** Adsorción de AM. Aplicación de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.

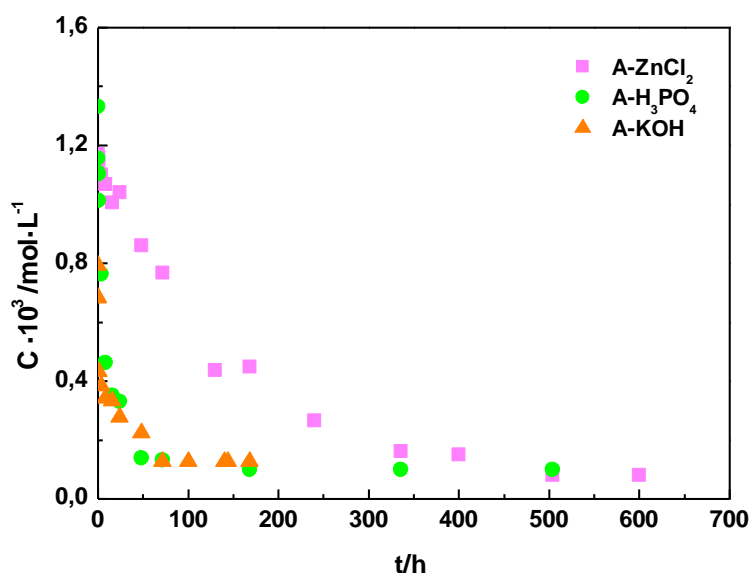
Muestras	Langmuir				Freundlich		
	$Q_0 \cdot 10^3 / \text{mol g}^{-1}$	$b \cdot 10^{-3} / \text{L mol}^{-1}$	$R_L \cdot 10^4$	$R^2$	$1/n$	$K_F \cdot 10^2 / (\text{mol g}^{-1}) / (\text{mol L}^{-1})^{1/n}$	$R^2$
A-O <sub>2</sub>	0,58	1,28	5,50	0,893	0,70	5,00	0,989
A-CO <sub>2</sub>	0,52	30,84	2,00	0,987	0,24	0,30	0,984
A-H <sub>2</sub> O	0,48	54,86	1,00	0,999	0,20	0,20	0,980

### 4.3.1.3. Carbones activados por el método químico

#### 4.3.1.3.1. Cinética

En el caso de las muestras preparadas por el método de activación química, las representaciones gráficas de  $C = f(T)$  (Fig. 4.26) indican que la cinética del proceso de

adsorción de AM es muy parecida y mucho más rápida con A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH que con A-ZnCl<sub>2</sub>. Es de hacer notar que con las dos primeras muestras a valores de tiempo de contacto líquido/sólido (tiempo de adsorción) inferiores a 100 h ya se ha producido la adsorción casi por completo del adsorbato presente en la disolución inicial. Estos resultados prueban una fácil difusión del adsorbato en el interior de los poros del adsorbente y acceso por tanto a los centros que son activos para la adsorción, lo cual puede explicarse en base a la distribución de la porosidad de las muestras en la región de microporos para A-KOH y de mesoporos para A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; que en ambos casos son muy anchas, a diferencia de lo que sucede con A-ZnCl<sub>2</sub> (Figs. 4.15 y 4.16). Según los valores de R<sup>2</sup> (Tabla 4.26), la cinética del proceso de adsorción es de pseudo segundo orden mejor que de pseudo primer orden.



**Fig. 4.26.** Adsorción de AM. Cinética. Muestras: A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH.

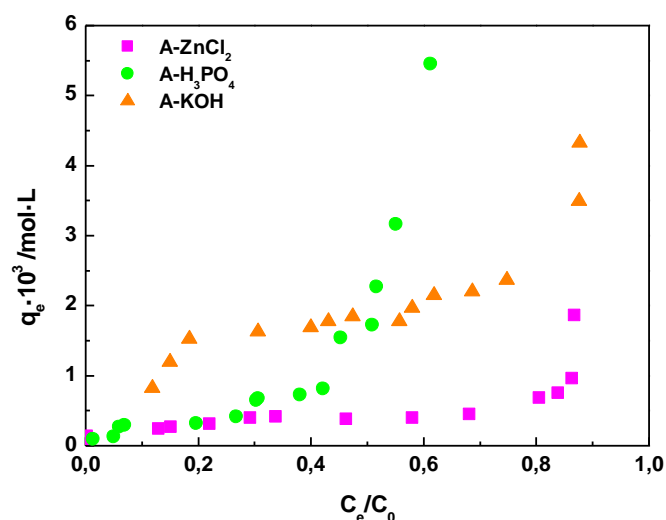
**Tabla 4.26.** Adsorción de AM. Datos cinéticos. Muestras: A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH.

Muestra s	t <sub>e</sub> / h	q <sub>e</sub> · 10 <sup>4</sup> (teórica)	Modelo cinético de pseudo primer orden			Modelo cinético de pseudo segundo orden		
			q <sub>e</sub> · 10 <sup>4</sup> / mol g <sup>-1</sup>	k <sub>1</sub> · 10 <sup>2</sup> /h <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> · 10 <sup>4</sup> / mol g <sup>1</sup>	k <sub>2</sub> · 10 <sup>-2</sup> / g mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
A-ZnCl <sub>2</sub>	400	2,58	2,15	0,90	0,994	2,71	1,46	0,985
A-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	2,54	2,23	11,2	0,956	2,78	6,90	0,999
A-KOH	75	17,1	6,49	4,51	0,945	17,2	4,70	0,999

### 4.3.1.3.2. *Isotermas*

Las isotermas de adsorción de AM y A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH (Fig. 4.27) a grandes rasgos presentan una forma bastante parecida a la de las isotermas obtenidas para las muestras de carbón activado preparadas por el método físico (Fig. 4.25); esto es, un primer tramo ligeramente ascendente, un segundo tramo mucho más largo de muy poca pendiente y una última rama ascendente de gran pendiente que, de acuerdo con la bibliografía, se han interpretado ya antes en un párrafo anterior. No obstante, entre ambos grupos de isotermas se observan ciertas diferencias que son dignas de mención y que, por otra parte, demuestran la influencia del método de preparación de las muestras sobre el equilibrio del proceso de adsorción de AM. Cabe destacar sobre todo la mayor adsorción del colorante a valores bajos de  $C_e/C_0$  con A-KOH, la pendiente tan elevada de la isoterma de A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a partir de  $C_e/C_0 \approx 0.4$  y el hecho de que el tramo más ascendente comience a valores muy elevados de  $C_e/C_0$  ( $\approx 0.8$ ) en la isoterma de A-ZnCl<sub>2</sub>. Estos resultados son indicativos de una mayor afinidad adsorbato/adsorbente con A-KOH y facilidad de adsorción en multicapa con A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, mientras que lo contrario a esto último tiene lugar con A-ZnCl<sub>2</sub>, y son compatibles con la distribución de porosidad de los carbones en la región de microporos. La Fig. 4.15 indica que las muestras preparadas por el método químico contienen microporos más anchos según: A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > A-KOH > A-ZnCl<sub>2</sub>. Además,  $S_{BET}$  es muy elevada en los casos de A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH. Por tanto, puede que la adsorción tenga lugar de forma más favorable primero a valores más bajos de  $C_e/C_0$  con A-KOH y que continúe después a valores más altos de  $C_e/C_0$  con A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> debido a la mayor anchura de microporos presentes en esta muestra. En el caso de la muestra A-ZnCl<sub>2</sub> y de las muestras preparadas por el método físico (véanse las isotermas de adsorción representadas en la Fig. 4.10.), los microporos son más estrechos y debido ello es posible que en dichos poros de alguna forma la adsorción de un adsorbato tan grande como AM se encuentre dificultada o incluso restringida.





**Fig. 4.27.** Adsorción de AM. Isotermas. Muestras: A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH.

**Tabla 4.27.** Adsorción de AM. Aplicación de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH.

Muestras	Langmuir				Freundlich		
	Q <sub>0</sub> ·10 <sup>3</sup> / mol g <sup>-1</sup>	b·10 <sup>-3</sup> / L mol <sup>-1</sup>	R <sub>L</sub> ·10 <sup>4</sup>	R <sup>2</sup>	1/n	K <sub>F</sub> ·10 <sup>2</sup> / (mol g <sup>-1</sup> )/(mol L <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	R <sup>2</sup>
A-ZnCl <sub>2</sub>	0,43	12,92	0,60	0,963	0,20	0,16	0,898
A-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,77	5,44	7,70	0,677	0,61	6,72	0,907
A-KOH	2,14	7,39	0,10	0,986	0,34	2,29	0,887

### 4.3.2. Adsorción de naranja de metilo

#### 4.3.2.1. Productos carbonizados

##### 4.3.2.1.1. Cinética

Las representaciones gráficas de  $C = f(t)$  obtenidas para NM y los carbonizados C-600 y C-900 (Fig. 4.28) muestran que la adsorción de este colorante por C-600 solo tiene lugar a valores muy pequeños del tiempo de contacto (<~25 h) entre la disolución de adsorbato y el adsorbente, lo que indica que se trata de un proceso de cinética rápida. En el caso de C-900, sin embargo, es mucho más lenta la cinética del proceso, no habiéndose alcanzado el equilibrio de adsorción hasta un tiempo de contacto superior a  $\approx 200$  h. En cierto modo estos resultados son bastante parecidos a los obtenidos con AM como adsorbato. No obstante, se ha de hacer notar que simplemente de la comparación de las Figs. 4.28 y 4.22 se puede inferir que, con independencia de que el

adsorbente sea C-600 o C-900, la cinética del proceso es más rápida con AM que con NM, lo cual tal vez pueda sorprender de acuerdo con el tamaño y la forma de los iones de ambos adsorbatos. Es posible que algún otro factor, como por ejemplo el grado de solvatación de los iones en la disolución acuosa, influya de forma importante sobre el tamaño del adsorbato en el seno de la disolución y sobre su difusión en los poros del adsorbente y en último extremo sobre la cinética del proceso de adsorción. Como puede observarse en la Tabla 2.20,  $k_2$  es mucho más elevada con C-600 que con C-900.

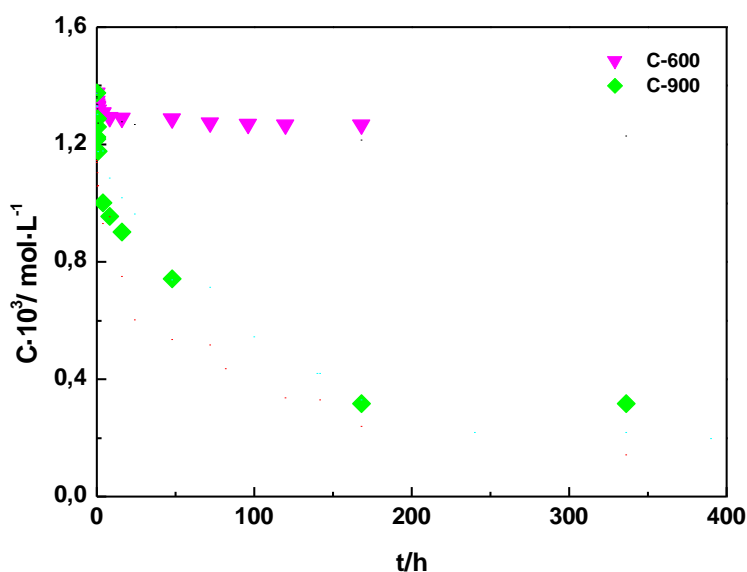


Fig. 4.28. Adsorción de NM. Cinética. Muestras: C-600 y C-900.

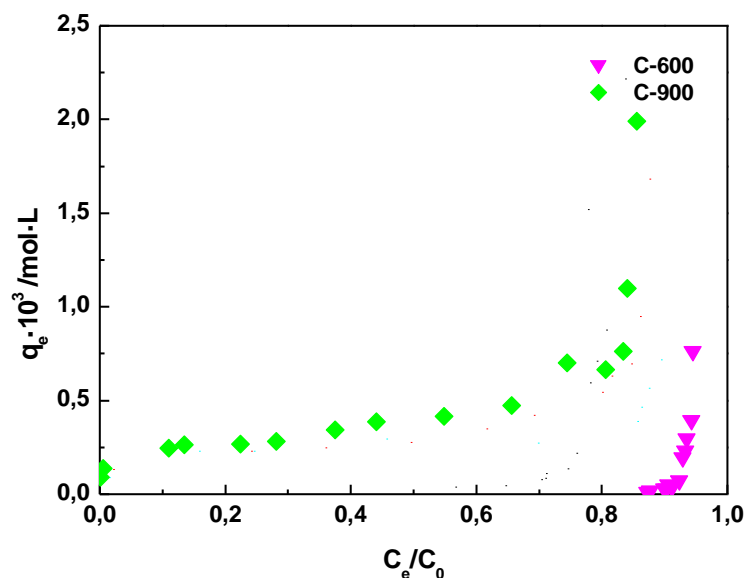
Tabla 4.28. Adsorción de NM. Datos cinéticos. Muestras: C-600 y C-900.

Muestras	$t_e/h$	$q_e \cdot 10^4$ (teórica)	Modelo cinético de pseudo primer orden			Modelo cinético de pseudo segundo orden		
			$q_e \cdot 10^4 /$ $mol g^{-1}$	$k_1 \cdot 10^2 /$ $h^{-1}$	$R^2$	$q_e \cdot 10^4 /$ $mol g^{-1}$	$k_2 \cdot 10^{-2} /$ $g mol^{-1} h^{-1}$	$R^2$
C-600	25	0,21	0,05	1,47	0,118	0,24	84,2	0,985
C-900	150	1,73	1,34	2,63	0,844	2,21	5,29	0,992

#### 4.3.2.1.2. Isotermas

Las isotermas de adsorción de NM y los productos carbonizados (Fig. 4.29) ponen de manifiesto que con C-600 la adsorción de este colorante tan solo tiene lugar de forma significativa a valores muy elevados de  $C_e/C_0$  y que la cantidad adsorbida es además muy sensible al aumento de  $C_e/C_0$ . Con C-900, la isoterma muestra la presencia de los tres tramos perfectamente diferenciados que se han sido ya comentados en un párrafo

anterior. Si se comparan las isotermas de adsorción obtenidas utilizando AM y NM como adsorbatos (Figs. 4.23 y 4.29) y C-900 como adsorbente se infiere que existe una menor restricción a la adsorción de AM que de NM, lo cual es probable que esté relacionado con el tamaño iónico de los adsorbatos y con la facilidad de acceso de los mismos a porosidad del adsorbente.



**Fig. 4.29.** Adsorción de NM. Isotermas. Muestras: C-600 y C-900.

**Tabla 4.29.** Adsorción de naranja de metilo. Aplicación de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: C-600 y C-900.

Muestras	Langmuir				Freundlich		
	$Q_0 \cdot 10^3 / \text{mol g}^{-1}$	$b \cdot 10^{-3} / \text{L mol}^{-1}$	$R_L \cdot 10^4$	$R^2$	$1/n$	$K_F \cdot 10^3 / (\text{mol g}^{-1}) / (\text{mol L}^{-1})^{1/n}$	$R^2$
C-600	-0,80	-0,79	-9,00	0,907	59,71	$\infty$	0,885
C-900	0,37	18,98	-	0,946	0,22	1,74	0,975

## 4.3.2.2. Carbones activados por el método físico

## 4.3.2.2.1. Cinética

Tal como sucede en el caso del AM (Fig. 4.24) en relación con la cinética del proceso de adsorción, cuando se trata del NM el comportamiento adsorbente (Fig. 4.30) es también muy diferente con A-O<sub>2</sub> y con A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O y muy parecido entre sí cuando se trata de esta última pareja de muestras. Con A-O<sub>2</sub>, una escasa adsorción tiene lugar casi completo a valores muy bajos de C<sub>e</sub>/C<sub>0</sub>; mientras que con A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O una mayor adsorción requiere unos tiempos de adsorción mucho más prologados; lo cual es congruente con las propiedades texturales de los adsorbentes (Figs. 4.10 y 4.11, Tablas 4.12 y 4.13). A la vista de la pendiente del primer tramo descendente de las curvas de C = f(t) y de las cantidades adsorbidas cuando el sistema se aproxima al equilibrio de adsorción parece evidente que la cinética del proceso de adsorción es más lenta para NM que para AM, lo cual sugiere que no solamente factores como el tamaño y la forma de los iones del adsorbato influyen sobre la velocidad del proceso, tal como se ha comentado en un párrafo anterior.

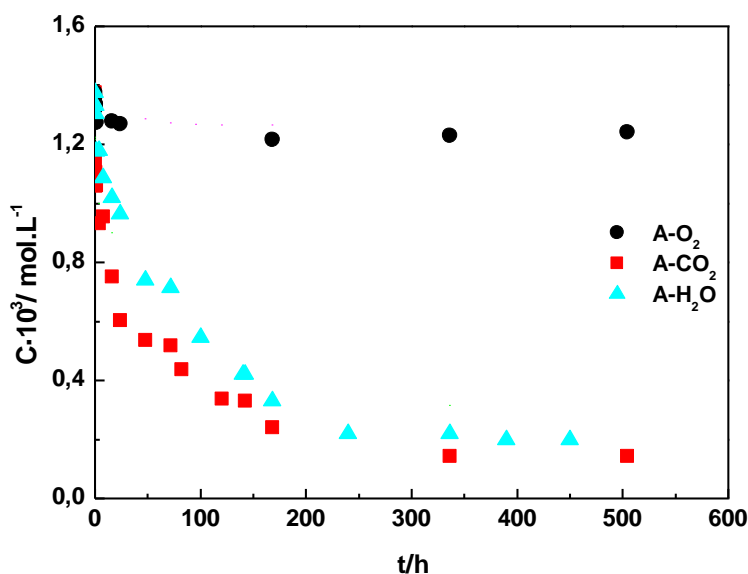


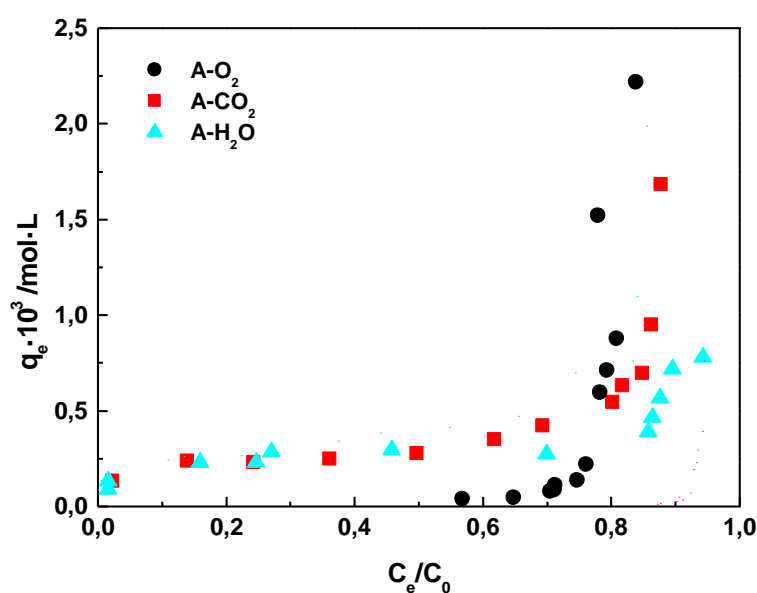
Fig. 4.30. Adsorción de NM. Cinética. Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub>, y A-H<sub>2</sub>O.

**Tabla 4.30.** Adsorción de NM. Datos cinéticos. Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.

Muestras	t <sub>e</sub> /h	q <sub>e</sub> ·10 <sup>4</sup> (teórica)	Modelo cinético de pseudo primer orden			Modelo cinético de pseudo segundo orden		
			q <sub>e</sub> ·10 <sup>4</sup> / mol g <sup>-1</sup>	k <sub>1</sub> ·10 <sup>2</sup> / h <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> ·10 <sup>4</sup> / mol g <sup>-1</sup>	k <sub>2</sub> ·10 <sup>-2</sup> / g mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
			A-O <sub>2</sub>	50	0,35	0,20	5,53	0,986
A-CO <sub>2</sub>	350	2,62	1,78	1,01	0,961	2,67	2,61	0,992
A-H <sub>2</sub> O	350	2,26	2,12	1,22	0,985	2,46	1,73	0,980

#### 4.3.2.2.2. Isotermas

Las isotermas de adsorción de NM y los adsorbentes A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O (Fig. 4.31) de nuevo prueban que el comportamiento es parecido para las muestras preparadas mediante activación química en CO<sub>2</sub> y en H<sub>2</sub>O(v), al contrario de lo que sucede en el caso de la muestra activada en atmósfera de aire. Si se compara con la adsorción en el equilibrio del AM (Fig. 4.25), se observan ciertas diferencias significativas que, como en el caso del C-900, atañen sobre todo a los valores de C<sub>e</sub>/C<sub>0</sub> a los que comienza el gran aumento que se produce en la adsorción. Todo parece indicar que el NM requiere de la presencia de poros más anchos en el adsorbente para que tenga lugar la adsorción en multicapa, lo cual resulta algo paradójico habida cuenta de que el tamaño ion propiamente dicho es mayor para el AM en comparación al NM.

**Fig. 4.31.** Adsorción de NM. Isotermas. Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.

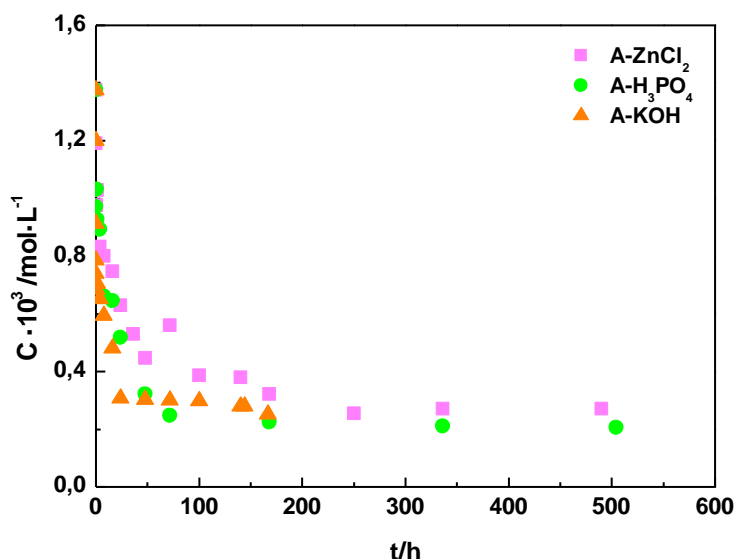
**Tabla 4.31.** Adsorción de NM. Aplicación de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich.  
Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub>, A-H<sub>2</sub>O.

Muestras	Langmuir				Freundlich		
	Q <sub>0</sub> ·10 <sup>3</sup> / mol g <sup>-1</sup>	b·10 <sup>-3</sup> / L mol <sup>-1</sup>	R <sub>L</sub> ·10 <sup>4</sup>	R <sup>2</sup>	1/n	K <sub>F</sub> ·10 <sup>3</sup> / (mol g <sup>-1</sup> )/(mol L <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	R <sup>2</sup>
A-O <sub>2</sub>	-0,02	-0,85	-8,00	0,876	4,57	∞	0,870
A-CO <sub>2</sub>	0,29	20,88	0,40	0,994	0,30	2,75	0,932
A-H <sub>2</sub> O	0,29	24,72	0,30	0,991	0,24	1,70	0,965

#### 4.3.2.3. Carbones activados por el método químico

##### 4.3.2.3.1. Cinética

Para el NM y las muestras de carbón activado preparadas a partir de CC por el método de activación química se han obtenido las curvas de  $C = f(t)$  que se muestran en la (Fig. 4.32). De esta figura se infiere que el comportamiento adsorbente es bastante parecido para las tres muestras preparadas en este estudio. No obstante, cabe indicar que la cinética del proceso de adsorción es algo más rápida según el orden A-KOH > A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > A-ZnCl<sub>2</sub> (o A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > A-ZnCl<sub>2</sub> > A-KOH, según los valores  $k_2$ ; Tabla 4.32). Estos resultados son acordes con una propiedad textural de los citados carbones como es la distribución de porosidad. Así, como muestra la Fig. 4.15, la porosidad es heterogénea en las zonas de mesoporos estrechos y microporos en A-KOH y de los meso- y microporos en A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; A-ZnCl<sub>2</sub> tan solo contiene microporos estrechos (a saber, una gran parte de los microporos no son susceptibles de ser analizados por adsorción de N<sub>2</sub> a -196 °C. Y confirman la importancia que tiene la textura porosa del adsorbente en relación con el proceso de adsorción de los colorantes en disolución acuosa. Si se compara con AM (Fig. 4.26), se puede comprobar que en el caso de este colorante la cinética es considerablemente más lenta con las tres muestras de carbón activado, pero especialmente con A-ZnCl<sub>2</sub>. Por tanto, es evidente que dependiendo del tamaño del adsorbato relativo a la anchura de los poros es más o menos rápida la difusión del adsorbato en el interior de los poros en el desplazamiento hacia los centros superficiales que son activos para la adsorción. En resumen, se puede concluir que la porosidad de los carbones es más fácilmente accesible al NM que al AM; a pesar de las diferencias existentes, al menos de forma aparente, en el tamaño de los dos colorantes.



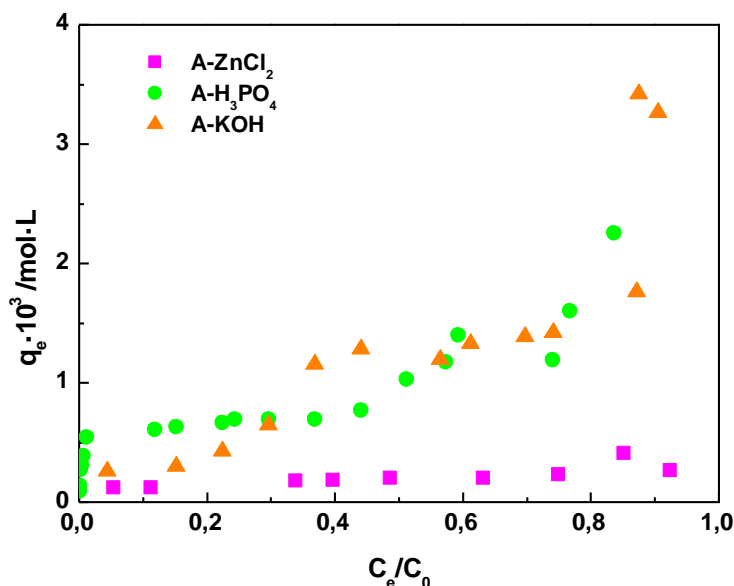
**Fig. 4.32.** Adsorción de NM. Cinética. Muestras: A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH

**Tabla 4.32.** Adsorción de NM. Datos de cinéticos. Muestras A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH.

Muestras	t <sub>e</sub> /h	q <sub>e</sub> · 10 <sup>4</sup> (teórica)	Modelo cinético de pseudo primer orden			Modelo cinético de pseudo segundo orden		
			q <sub>e</sub> · 10 <sup>4</sup> / mol g <sup>-1</sup>	k <sub>1</sub> · 10 <sup>2</sup> / h <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> · 10 <sup>4</sup> / mol g <sup>-1</sup>	k <sub>2</sub> · 10 <sup>-2</sup> / g mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
			A-ZnCl <sub>2</sub>	250	2,29	1,39	1,52	0,913
A-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	2,37	1,69	5,46	0,979	2,45	7,45	0,999
A-KOH	75	15,6	7,37	8,54	0,956	15,1	5,58	0,999

#### 4.3.2.3.2. Isotermas

El mismo comentario que se ha hecho en el párrafo anterior es también aplicable al equilibrio de adsorción de los colorantes NM y AM. Si comparan las isotermas que se han medido para el NM (Fig. 4.33) con las que han resultado para el AM (Fig. 4.27), es posible deducir fácilmente que el tamaño de los microporos presentes en los adsorbentes es un factor muy importante y además selectivo que influye de forma muy favorable sobre el equilibrio de adsorción de los colorantes. A-KOH y A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> son las muestras que poseen una distribución de porosidad más ancha en la región de microporos (Fig. 4.15) y los mayores desarrollos del área BET (Tabla 4.18), por lo que será más fácil la difusión y factible la adsorción. Con A-ZnCl<sub>2</sub>, como S<sub>BET</sub> es mucho menor en el caso de esta muestra, ha de ser menor la disponibilidad de centros activos para adsorción. Es significativo que la afinidad entre el adsorbato y el adsorbente sea mayor con A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y NM y con A-KOH y AM (Fig. 4.27). Por tanto, la adsorción de AM es más factible con el carbón que contiene poros más anchos.



**Fig. 4.33.** Adsorción de NM. Isothermas. Muestras: A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH.

**Tabla 4.33.** Adsorción del NM. Aplicación de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH.

Muestras	Langmuir				Freundlich		
	Q <sub>0</sub> ·10 <sup>3</sup> / mol g <sup>-1</sup>	b·10 <sup>-3</sup> / L mol <sup>-1</sup>	R <sub>L</sub> ·10 <sup>4</sup>	R <sup>2</sup>	1/n	K <sub>F</sub> ·10 <sup>3</sup> / (mol g <sup>-1</sup> )/(mol L <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	R <sup>2</sup>
A-ZnCl <sub>2</sub>	0,24	7,33	1,00	0,998	0,36	2,67	0,985
A-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	699,15	0,11	4114,00	0,998	0,29	1126,94	0,873
A-KOH	1,27	118,95	0,10	0,900	0,26	8,30	0,929

### 4.3.3. Adsorción de anaranjado G

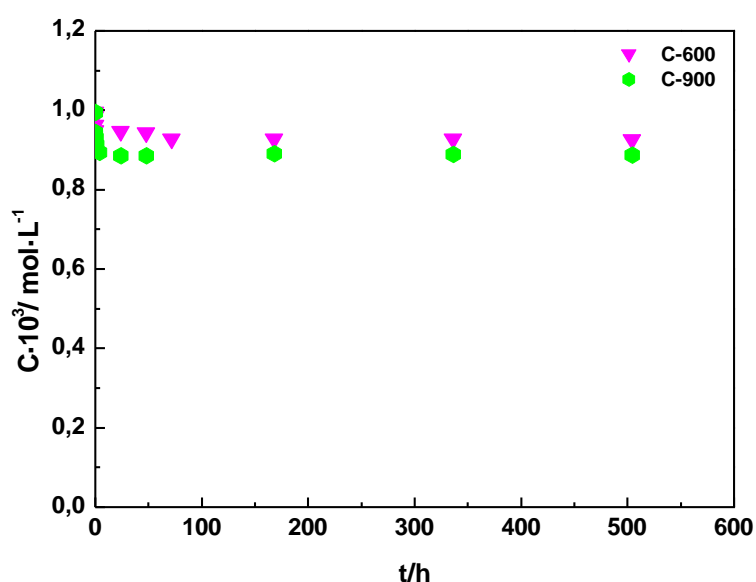
#### 4.3.3.1. Productos carbonizados

##### 4.3.3.1.1. Cinética

Las representaciones gráficas de C= f(t) obtenidas para el colorante AG y los carbonizados C-600 y C-900 (Fig. 4.34), una vez que se comparan con las que han resultado con AM (Fig. 4.22) y con NM (Fig. 4.28) indican que, en lo que se refiere a la cinética del proceso, el comportamiento sobre todo de C-900 es muy diferente en el caso de AG. Con este colorante (Fig. 4.34), el comportamiento es muy parecido con C-600 y C-900; esto es, una pequeña cantidad del adsorbato presente en la disolución es adsorbida rápidamente (t ≈ 50 h). Con C-900 y los otros dos colorantes, sin embargo, la adsorción aún continúa hasta tiempos superiores a 100 o 200 h, llegando a adsorberse



casi todo el adsorbato presente en la disolución. Estos resultados prueban que tan solo con AG no es posible el acceso del adsorbato a una gran parte de los microporos de C-900 (Fig. 4.6), a diferencia de lo que sucede con AM y NM. En vista de estos resultados cabría pensar, como suele ser normal, que ello es debido al distinto tamaño de los adsorbatos. Sin embargo, como se ha comentado ya en esta sección de la memoria, el tamaño del ion adsorbato es mayor de acuerdo con el orden: AM > AG > NM. Además, según las dimensiones de los iones, resulta que AG posee mayor anchura que NM, pero es prácticamente igual de ancho que AM. Por tanto, parece plausible que el factor determinante del acceso restringido de AG a microporos de C-900 esté relacionado con la polaridad del ion adsorbato. En relación con es ello, es de hacer notar la presencia de dos grupos  $-\text{SO}_3^-$  estructurales en AG, mientras que en NM hay tan solo un grupo  $-\text{SO}_3^-$



**Fig. 4.34.** Adsorción de AG. Cinética. Muestras: C-600 y C-900.

**Tabla 4.34.** Adsorción de AG. Datos cinéticos. Muestras: C-600 y C-900.

Muestras	$t_e/h$	$q_e \cdot 10^5$ (teórica)	Modelo cinético de			Modelo cinético de pseudo		
			pseudo primer orden			segundo orden		
			$q_e \cdot 10^5 /$ $\text{mol g}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^2 /$ $\text{h}^{-1}$	$R^2$	$q_e \cdot 10^5 /$ $\text{mol g}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^{-4} /$ $\text{g mol}^{-1} \text{h}^{-1}$	$R^2$
C-600	50	1,0	1,19	0,15	0,756	1,17	2,63	0,999
C-900	50	1,96	1,09	50,3	0,983	1,91	0,3	0,999

4.3.3.1.2. *Isotermas*

Las isotermas de adsorción de AG y los productos carbonizados (Fig. 4.35) ponen de manifiesto que el proceso es más favorable con C-900 que con C-600. Algo parecido también sucede con NM (Fig. 4.29), al contrario de con AM (Fig. 4.23).

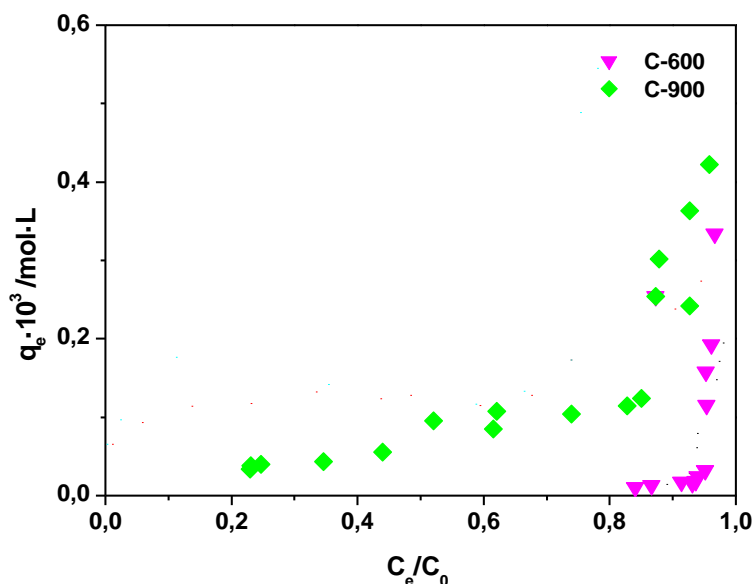


Fig. 4.35. Adsorción de AG. Isotermas. Muestras: C-600 y C-900.

Tabla 4.35. Adsorción de anaranjado G. Aplicación de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: C-600 y C-900.

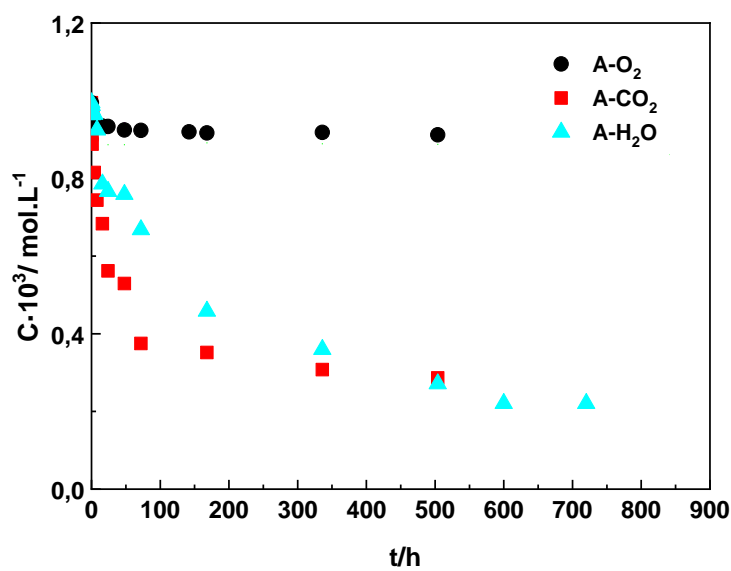
Muestras	Langmuir				Freundlich		
	$Q_0 \cdot 10^3 / \text{mol g}^{-1}$	$b \cdot 10^{-3} / \text{L mol}^{-1}$	$R_L \cdot 10^4$	$R^2$	$1/n$	$K_F \cdot 10^3 / (\text{mol g}^{-1}) / (\text{mol L}^{-1})^{1/n}$	$R^2$
C-600	-2,24	-0,97	-11,00	0,542	4,07	$\infty$	0,700
C-900	0,57	0,30	34,00	0,693	0,92	78,00	0,972

4.3.3.2. *Carbones activados por el método físico*

4.3.3.2.1. *Cinética*

La Fig. 4.36 pone de manifiesto que la cinética del proceso de adsorción de AG es más rápida con A-CO<sub>2</sub> que con A-H<sub>2</sub>O, lo cual es compatible con la presencia de mesoporos estrechos en la primera de estas dos muestras de adsorbente (Fig. 4.11), ya que la distribución de porosidad en la región de microporos es bastante ancha tanto en A-CO<sub>2</sub> como en A-H<sub>2</sub>O (Fig. 4.10). Si se comparan las curvas de  $C = f(t)$  obtenidas para los tres colorantes: AM, Fig. 4.24; NM, Fig. 4.30; y AG, Fig. 4.36 y los carbones A-CO<sub>2</sub> y

A-H<sub>2</sub>O, que son las dos muestras que presentan generalmente las mejores propiedades texturales y comportamiento adsorbente, se pone de manifiesto claramente que la cinética del proceso es más rápida según: AM > NM > AG. A modo también orientativo, y como otro ejemplo ilustrativo, el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio de adsorción/desorción es igual sucesivamente a  $\approx 175$ , 350 y por encima de 700 h (solo en el caso de A-H<sub>2</sub>O).



**Fig. 4.36.** Adsorción de AG. Cinética. Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.

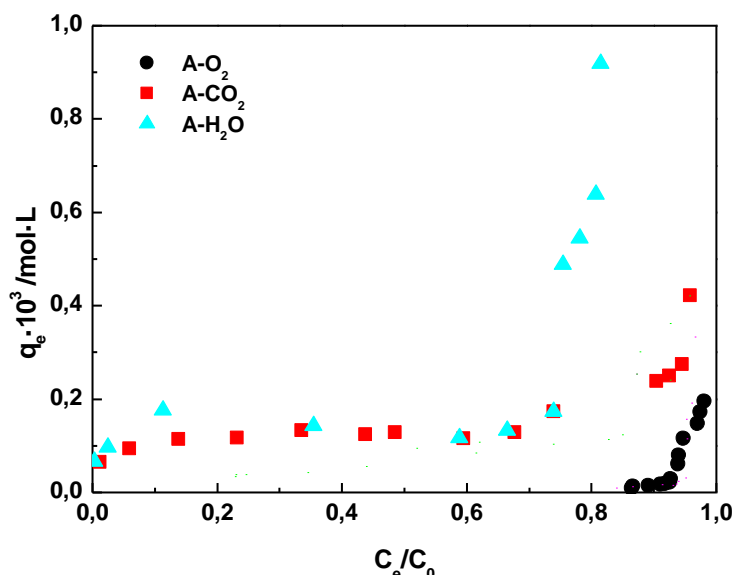
**Tabla 4.36.** Adsorción de AG. Datos cinéticos. Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.

Muestras	$t_e/h$	$q_e \cdot 10^5$ (teórica)	Modelo cinético de pseudo primer orden			Modelo cinético de pseudo segundo orden		
			$q_e \cdot 10^5 /$ $\text{mol g}^{-1}$	$k_1 \cdot 10^2 /$ $\text{h}^{-1}$	$R^2$	$q_e \cdot 10^5 /$ $\text{mol g}^{-1}$	$k_2 \cdot 10^{-4} /$ $\text{g mol}^{-1} \text{h}^{-1}$	$R^2$
A-O <sub>2</sub>	50	1,22	0,74	8,13	0,895	1,35	2,47	0,999
A-CO <sub>2</sub>	350	13,7	12,5	2,95	0,992	13,8	73,8	0,996
A-H <sub>2</sub> O	350	13,1	12,4	82,9	0,985	19,6	328	0,990

#### 4.3.3.2.2. Isotermas

Como era de esperar, las isotermas de adsorción del AG y los carbones A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O (Fig. 4.37) indican que el comportamiento adsorbente de los carbones en condiciones de equilibrio es más favorable con A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O que con A-O<sub>2</sub>. Por otra parte, si se comparan los resultados obtenidos con los tres colorantes, es digno de

mención que con A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O la adsorción a valores bajos de C<sub>e</sub>/C<sub>0</sub> depende del colorante (Figs. 4.25 y 4.31), variando según la secuencia AG > NM > AM. El “plateau” de las isoterma es más corto con AM (Fig. 4.25) que con NM (Fig. 4.31) y AG, lo cual da idea de la dificultad que puede entrañar el comienzo de la adsorción en multicapa dependiendo de lo adsorbato.



**Fig. 4.37.** Adsorción de AG. Isotermas. Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.

**Tabla 4.37.** Adsorción de a AG. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.

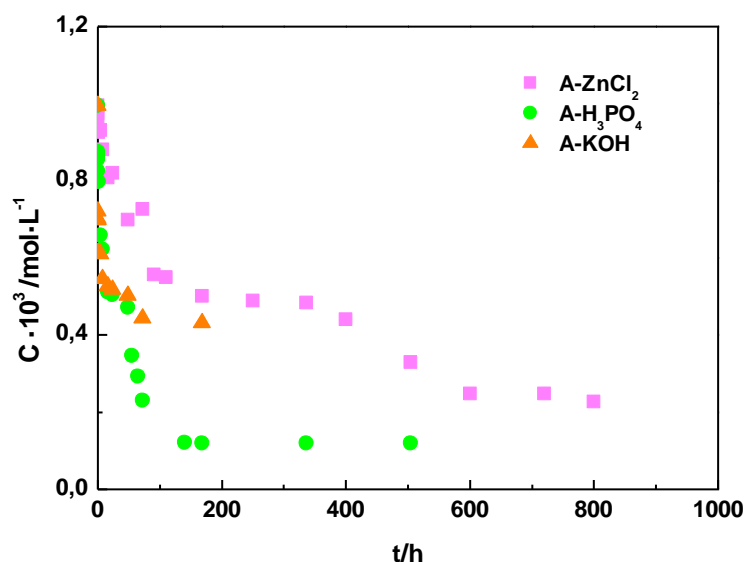
Muestras	Langmuir				Freundlich		
	Q <sub>0</sub> · 10 <sup>3</sup> / mol g <sup>-1</sup>	b · 10 <sup>-3</sup> / L mol <sup>-1</sup>	R <sub>L</sub> · 10 <sup>4</sup>	R <sup>2</sup>	1/n	K <sub>F</sub> · 10 <sup>3</sup> / (mol g <sup>-1</sup> ) / (mol L <sup>-1</sup> ) <sup>1/n</sup>	R <sup>2</sup>
A-O <sub>2</sub>	0,03	3,82	3,00	0,576	28,82	∞	0,870
A-CO <sub>2</sub>	0,13	113,98	0,01	0,990	0,16	0,50	0,887
A-H <sub>2</sub> O	0,14	160,83	1,00	0,986	0,15	0,40	0,956

#### 4.3.3.3. Carbones activados por el método químico

##### 4.3.3.3.1. Cinética

Según las representaciones gráficas de C = f(t) obtenidas para los sistemas de adsorción formados por AG y los carbones A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH (Fig. 38), la cinética del proceso es más rápida con A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH que con A-ZnCl<sub>2</sub>. Ello era de esperar de acuerdo con la textura porosa de las muestras de carbón activado. Así, la

porosidad es muy heterogénea en la región de los microporos en A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH, los mesoporos en A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y los macroporos en A-KOH (Figs. 4.15 y 4.16). También con AM (Fig. 4.26) y NM (Fig. 4.32) se han obtenido unos resultados parecidos, siendo la cinética más rápida con A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH que con A-ZnCl<sub>2</sub>. Lógicamente, el adsorbato también influye sobre la velocidad del proceso de adsorción, el cual transcurre más rápidamente según el orden: AM > NM > AG.



**Fig. 4.38.** Adsorción de AG. Cinética. Muestras: A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH

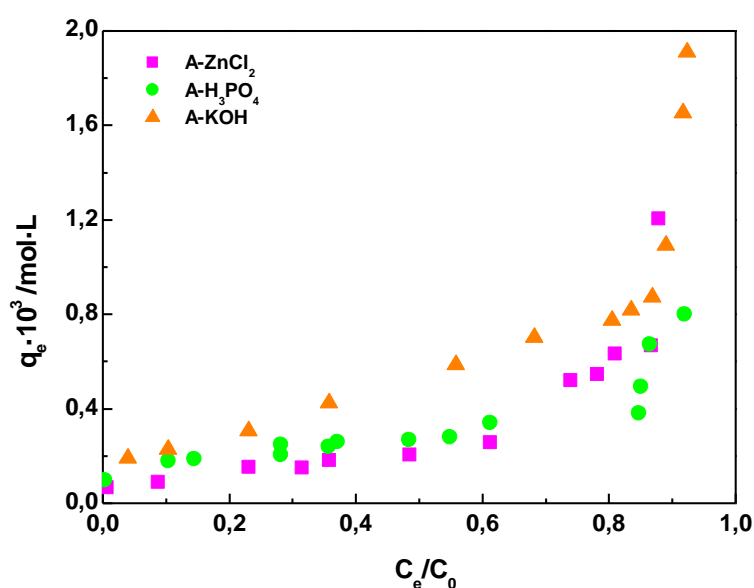
**Tabla 4.38.** Adsorción de AG. Datos cinéticos. Muestras: A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH.

Muestras	t <sub>e</sub> /h	q <sub>e</sub> · 10 <sup>4</sup> (teórica)	Modelo cinético de pseudo primer orden			Modelo cinético de pseudo segundo orden		
			q <sub>e</sub> · 10 <sup>4</sup> / mol g <sup>-1</sup>	k <sub>1</sub> · 10 <sup>2</sup> / h <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>	q <sub>e</sub> · 10 <sup>4</sup> / mol g <sup>-1</sup>	k <sub>2</sub> · 10 <sup>-2</sup> / g mol <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
A-ZnCl <sub>2</sub>	200	1,0	1,0	2,35	0,978	1,18	1,70	0,993
A-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	150	1,75	1,72	3,57	0,917	1,79	6,04	0,993
A-KOH	150	7,28	3,50	4,63	0,867	7,36	7,50	0,998

#### 4.3.3.3.2. Isotermas

Las isotermas de adsorción del AG y los carbones activados preparados por el método químico (Fig. 4.39) ponen de manifiesto que el comportamiento adsorbente es mejor según: A-KOH > A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > A-ZnCl<sub>2</sub>. Por otra parte, el hecho de que la forma de las isotermas determinadas con AG sea muy parecida a las obtenidas con AM (Fig. 4.27) y NM (Fig. 4.33) parece indicar que en todos los casos se sigue el mismo mecanismo de

adsorción, con independencia del adsorbato. Sin embargo, si se comparan dichas isothermas con las determinadas para los carbones activados preparados por el método físico (Figs. 4.25, 4.31 y 4.37), a primera vista simplemente se hace patente la existencia de notables diferencias tanto en la forma como en la longitud del “plateau”. Como puede comprobarse, en el caso de las isothermas medidas para las muestras activadas por el método químico dicho “plateau” es bastante menos paralelo con respecto al eje de abscisas, lo que sugiere el comienzo de la adsorción en multicapa antes de que se haya completado la formación de una monocapa de soluto sobre la superficie del adsorbente.



**Fig. 4.39.** Adsorción de AG. Isothermas. Muestras: A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH.

**Tabla 4.39.** Adsorción de AG. Aplicación de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH.

Muestras	Langmuir				Freundlich		
	$Q_0 \cdot 10^3 / \text{mol g}^{-1}$	$b \cdot 10^{-3} / \text{L mol}^{-1}$	$R_L \cdot 10^4$	$R^2$	$1/n$	$K_F \cdot 10^3 / (\text{mol g}^{-1}) / (\text{mol L}^{-1})^{1/n}$	$R^2$
A-ZnCl <sub>2</sub>	0,22	12,52	1,00	0,928	0,26	1,40	0,900
A-H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	0,23	54,25	0,20	0,979	0,18	0,90	0,980
A-KOH	0,91	65,28	0,20	0,821	0,95	778,00	0,853

#### 4.3.4. Comparación de resultados

Los resultados obtenidos en el presente trabajo que se han expuesto, descrito y discutido en esta sección de la memoria ponen de manifiesto la existencia de una gran influencia del método de preparación de los adsorbentes carbonosos sobre la cinética y el equilibrio del proceso de adsorción de los colorantes en disolución acuosa. En el estudio, se ha tratado de establecer una correlación entre los resultados de esta adsorción y las propiedades texturales de los adsorbentes preparados por el mismo método de carbonización o activación, si bien operando en unas condiciones de calentamiento y utilizando un agente activante diferentes, y el tamaño y la geometría de los iones adsorbato. Sin embargo, en términos comparativos no se ha estudiado el comportamiento en la adsorción de los distintos colorantes según determinadas propiedades texturales específicas del adsorbente, que suelen ser relevantes en relación con el proceso de adsorción. Debido a ello, a modo de ejemplo, para poder completar la información sobre el proceso de adsorción se ha considerado interesante comparar, como se hace a continuación, en particular los resultados de la cinética del proceso de adsorción para los tres colorantes y adsorbentes carbonosos caracterizados texturalmente por poseer específicamente porosidad de difícil acceso (incipiente, bloqueada, con constricciones, etc.; C-900) o con microporos estrechos (A-ZnCl<sub>2</sub>), microporos anchos (A-H<sub>2</sub>O, A-KOH) y mesoporos de distinto tamaño (A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) se presentan gráficamente en las Figs. 4.40-44.

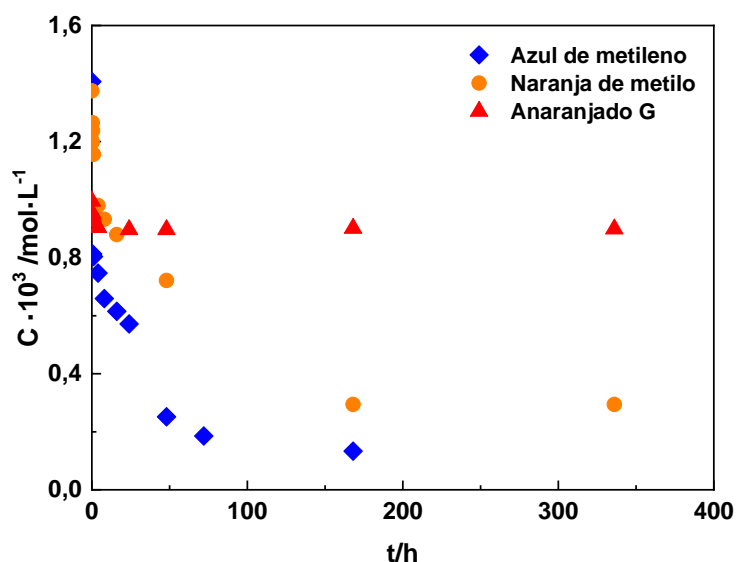


Fig. 4.40. Adsorción de AM, NM y AG. Cinética. Muestra: C-900.

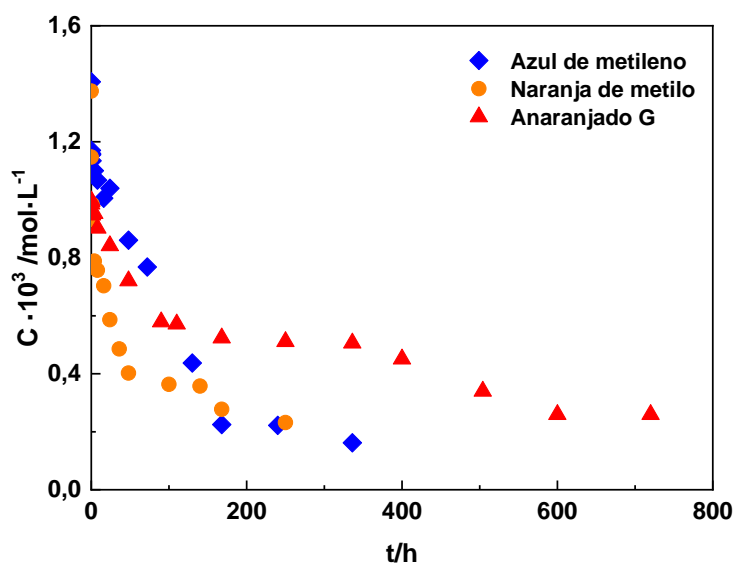


Fig. 4.41. Adsorción de AM, NM y AG. Cinética. Muestra: A-ZnCl<sub>2</sub>.

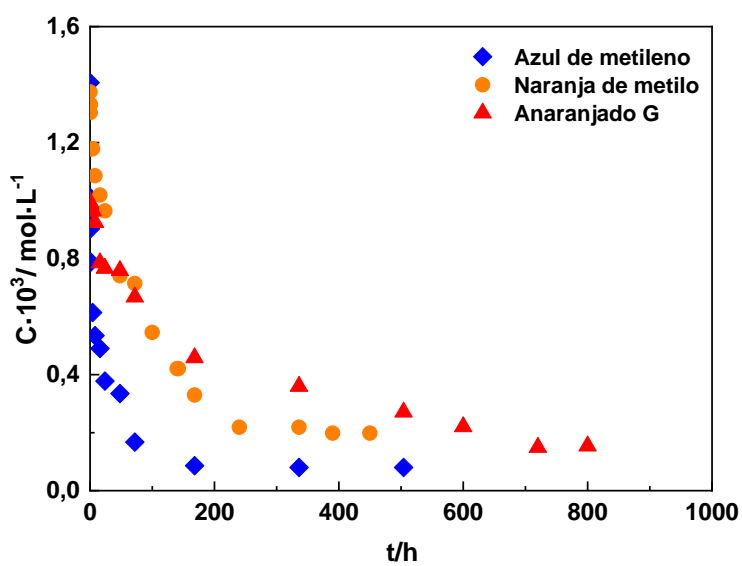
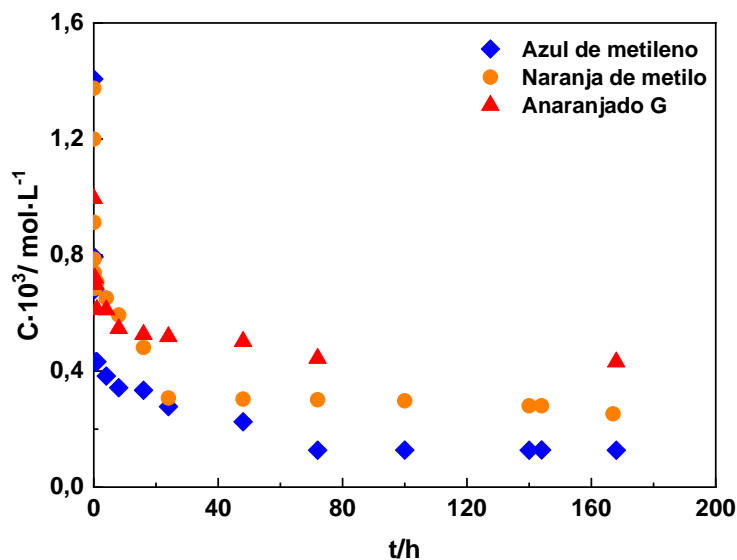
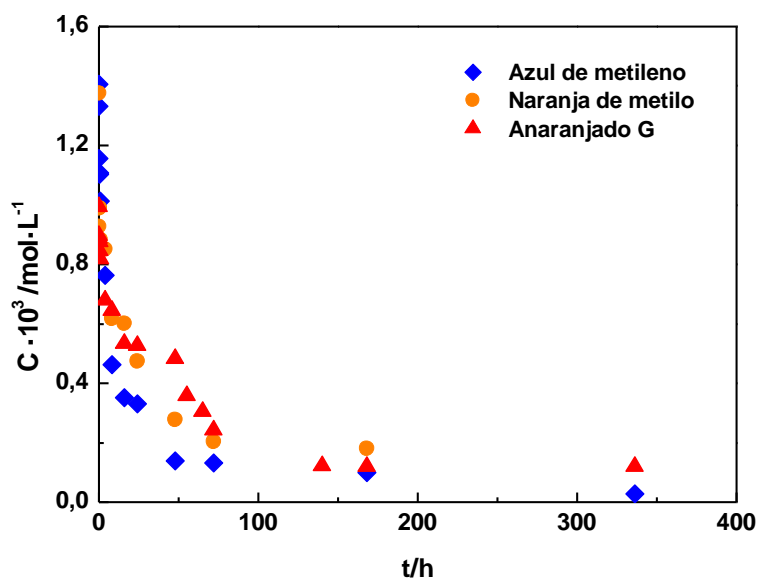


Fig. 4.42. Adsorción de AM, NM y AG. Cinética. Muestra: A-H<sub>2</sub>O.





**Fig. 4.43.** Adsorción de AM, NM y AG. Cinética. Muestra: A-KOH.

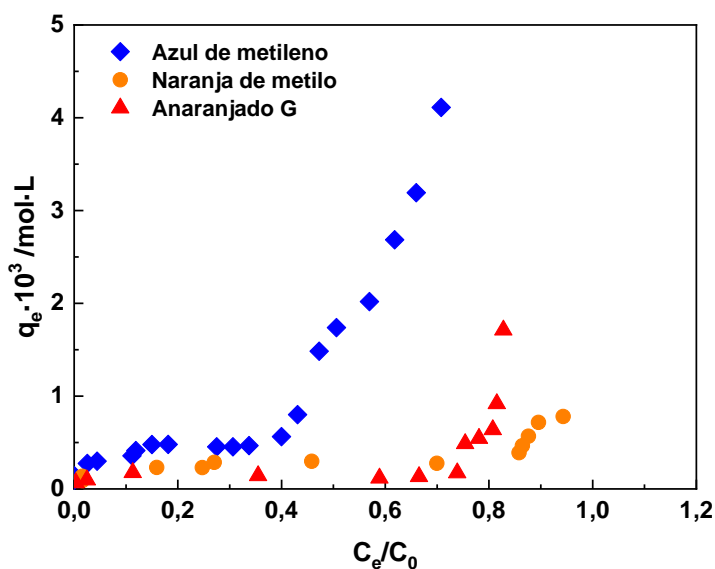


**Fig. 4.44.** Adsorción de AM, NM y AG. Cinética. Muestra: A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

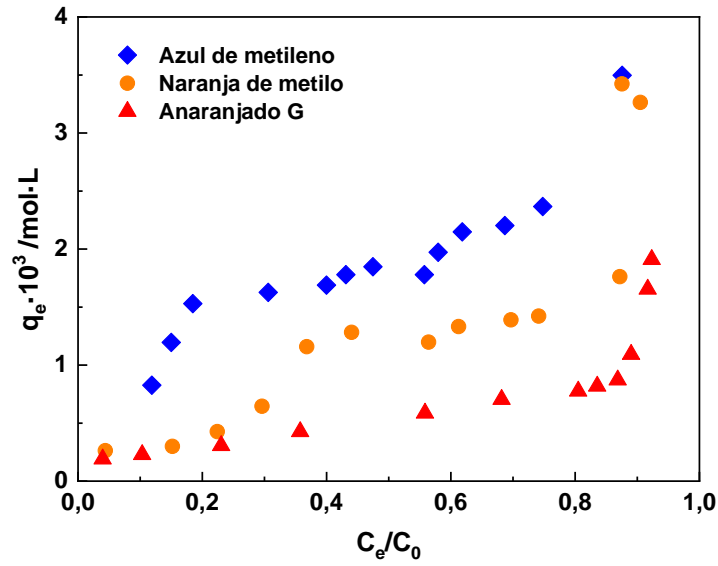
Las Figs. 4.40-4.44 ponen claramente de manifiesto la influencia determinante de la textura porosa del adsorbente sobre la cinética del proceso de adsorción de los colorantes en disolución acuosa. Como se infiere de dichas figuras, en general, la facilidad y el grado de adsorción de los colorantes varían según la AM > NM > AG, que no es precisamente el que era de esperar de acuerdo con el tamaño de los iones adsorbato: AM > AG > NM (AG y NM difieren de una forma más ostensible en la anchura de los iones). En relación con los adsorbentes carbonosos, como ejemplo más ilustrativo de comportamiento en el proceso de adsorción pueden compararse las Figs. 4.40 y 4.44. Con C-900, que posee seguramente una porosidad incipiente poco desarrollada y tal

vez bloqueada o encogida, dicho comportamiento es muy diferente dependiendo del colorante, siendo la adsorción más favorable cinéticamente según  $AM > NM > AG$ . Nótese que, en el caso extremo de AG, de la cantidad total de adsorbato presente en la disolución inicial ( $C_0$ ), tan solo se adsorbe una pequeña parte a valores bajos del tiempo de adsorción. Cuando se trata de la muestra A- $H_3PO_4$ , que contiene un volumen elevado de mesoporos de distinto tamaño, dicho comportamiento es sin embargo muy parecido con los tres adsorbatos. Con A- $ZnCl_2$  (Fig. 4.41), A- $H_2O$  (Fig. 4.42) y A-KOH (Fig. 4.43), los comportamientos suelen ser más bien intermedios en consonancia de la distribución de porosidad de estos adsorbentes en la región de microporos. En cualquier caso, los resultados sugieren que no solo el tamaño iónico, sino que algún otro factor debe jugar un papel muy destacado en la cinética del proceso de adsorción de los colorantes.

Dado que en el estudio del equilibrio del proceso de adsorción de cada colorante por separado se ha observado que, en general, el mejor comportamiento como adsorbente se presenta con las muestras A- $H_2O$  y A-KOH, en las Figs. 4.45 y 4.46 también con fines comparativos se han representado juntas las isotermas de adsorción determinadas utilizando dicha pareja de muestras como adsorbentes de los tres colorantes.



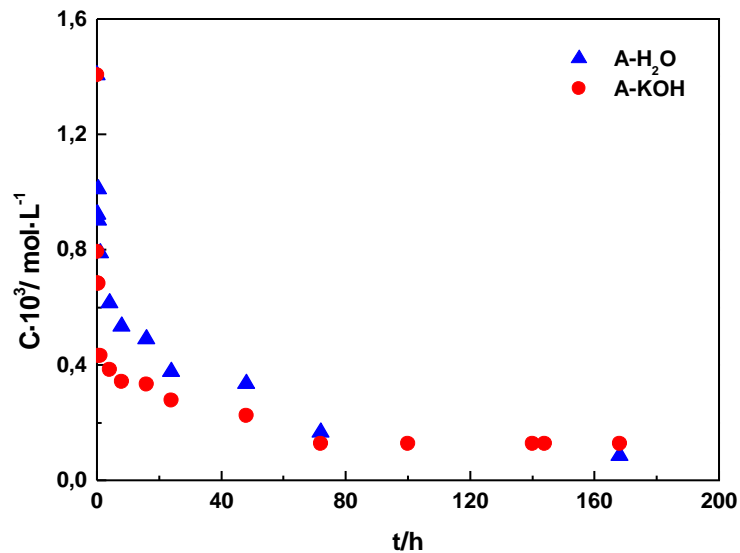
**Fig. 4.45.** Adsorción de AM, NM y AG. Isotermas. Muestra: A- $H_2O$ .



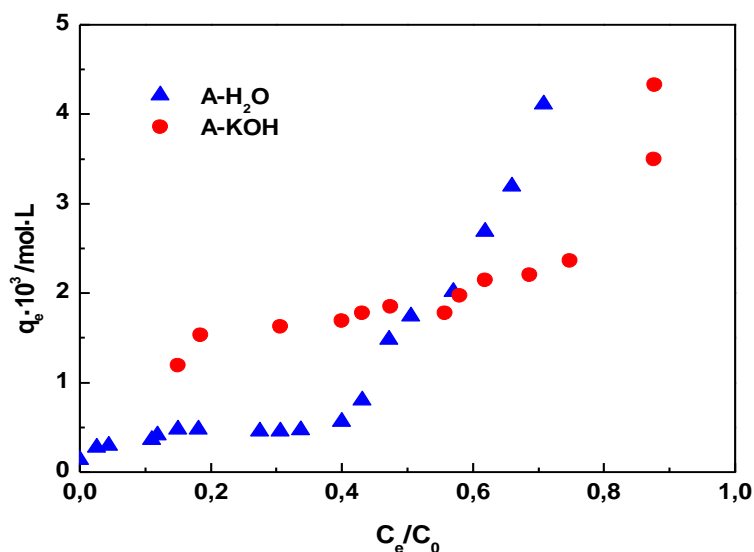
**Fig. 4.46.** Adsorción de AM, NM y AG. Isothermas. Muestra: A-KOH.

Por tanto, como era de esperar, la adsorción de los colorantes en condiciones de equilibrio es también más favorable con AM que con NM y AG.

La comparación de los resultados de la cinética y el equilibrio de adsorción de AM por A-H<sub>2</sub>O y A-KOH puede observarse en las Figs. 4.47 y 4.48. A la vista de las mismas puede concluirse que A-KOH es la muestra que presenta el mejor comportamiento de las dos, si bien las diferencias no son muy importantes en lo que refiere a la cinética del proceso de adsorción.



**Fig. 4.47.** Adsorción de AM. Cinética. Muestras: A-H<sub>2</sub>O y A-KOH.



**Fig. 4.48.** Adsorción de AM. Isotermas. Muestras: A-H<sub>2</sub>O y A-KOH.

#### 4.3.5. Mecanismo de adsorción de los colorantes

En los apartados anteriores de esta última sección de este capítulo de la memoria se han presentado y en principio interpretado los resultados obtenidos en el estudio del proceso adsorción de los tres colorantes por los productos carbonizados y los carbones activados preparados a partir de CC. Como suele ser normal, los resultados de adsorción de los colorantes en disolución acuosa se han interpretado de acuerdo principalmente con las propiedades texturales de los materiales carbonosos adsorbentes y con el tamaño de los adsorbatos. Muy brevemente, en general, se ha observado que los resultados de adsorción dependen de ambos factores, siendo mejores con los adsorbentes preparados por el método físico activando en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O y por el método químico con KOH y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> así como con el aumento del tamaño de los iones adsorbato, sobre todo del AM en comparación con el NM y el AG. En principio puede que estos resultados sean sorprendentes, si no chocantes, ya que el proceso de adsorción consta de tres fases sucesivas consistentes en la difusión del adsorbato primero en el seno de la disolución y después en el interior de poros del adsorbente (conocida como difusión interna) y por último en su adsorción propiamente dicha que, aunque dependiendo más o menos de que el proceso sea de naturaleza física o química, se trata de una fase prácticamente instantánea, en las que -sobre todo en las dos últimas fases del proceso- el tamaño del adsorbato debería jugar un papel preponderante; cuanto menor fuera dicho tamaño, más se facilitaría la difusión y favorecería la adsorción. Por tanto, los resultados obtenidos en este estudio son realmente interesantes en lo que se refiere a la influencia del tamaño del adsorbato sobre el proceso de adsorción.

Los resultados de adsorción de los colorantes también podrían justificarse en cierto modo en base a que los adsorbatos son especies químicas de naturaleza iónica, que poseen grupos con carga positiva en el caso del AM y con carga negativa cuando se trata del NM y del AG. Además, el número de grupos con carga negativa es mayor en AG que NM. Dichos grupos pueden participar en interacciones electrostáticas con grupos funcionales del adsorbente y determinar la orientación adoptada por el adsorbato sobre la superficie del adsorbente, influyendo de esta forma sobre el proceso de adsorción.

Un descriptor más global de la polaridad del adsorbato es el área de la superficie polar topológica (ASPT), que es la superficie asociada con los heteroátomos (a saber, los átomos de oxígeno, nitrógeno y fósforo y los átomos de hidrógeno enlazados a átomos de oxígeno o nitrógeno) de una molécula. La ASPT se ha definido más simplemente como la suma de las áreas de la superficie de los átomos polares de una molécula [200]. Por otra parte, es muy importante hacer notar que el valor de ASPT se ha utilizado para cuantificar la polaridad de una molécula [201]. La ASPT es  $43,9 \text{ \AA}^2$  para AM,  $93,5 \text{ \AA}^2$  para NM y  $176 \text{ \AA}^2$  para AG.

En vista de los valores de ASPT es de prever que en disolución acuosa tenga lugar la hidratación los iones de los colorantes por moléculas de agua del disolvente y que el área de los adsorbatos sea en realidad incluso mayor que la debida exclusivamente a los átomos polares. Además, debido a que la entalpía del proceso de hidratación debe ser mayor que la energía de adsorción es probable que las moléculas de agua de hidratación permanezcan enlazadas a los iones de los colorantes en el estado adsorbido, después incluso de producirse la adsorción. Se ha de tener en cuenta en relación con los iones adsorbato hidratados que la molécula de agua presenta geometría angular y que interaccionará por el átomo de oxígeno (con dos pares de electrones no compartidos y con dos cargas parciales negativas) con el átomo de nitrógeno del grupo  $=\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$  cargado positivamente de AM y por el átomo de hidrógeno con los átomos de oxígeno del grupo  $-\text{SO}_3^-$  cargados negativamente de NM y AG. En comparación con los iones adsorbato sin hidratar, el acuo-adsorbato resultante poseerá la misma carga global, pero con esta carga fraccionada y localizada sobre un mayor número de átomos, y mayor tamaño. Por tanto, la hidratación de las especies adsorbato será un factor restrictivo para la difusión del adsorbato en poros del adsorbente y que ha de influir también en la posterior propia fase de adsorción. Con los átomos polares hidratados y con unos adsorbatos de gran tamaño, cabe suponer que la adsorción tenga lugar con formación de una monocapa de adsorbato sobre la

## CAPÍTULO 4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

superficie del adsorbente. Dicha monocapa será el resultado entonces de la interacción física entre la parte apolar (anillos aromáticos) de los colorantes y los anillos bencénicos presentes en la superficie de las capas grafénicas del carbón activado. Como el área cubierta por cada unidad de adsorbato será notablemente menor con AM que con los otros dos adsorbatos, ello posibilitará una mayor adsorción en el caso del primer adsorbato.

La forma que presentan las isothermas de adsorción determinadas en nuestro estudio es muy parecida para un gran número de los sistemas de adsorción investigados. De acuerdo con estos resultados, ni el adsorbente ni el adsorbato influye de una forma importante sobre el mecanismo de adsorción. Dicha forma de isoterma indica que la afinidad del adsorbato es primero baja y que después aumenta mucho con  $C_e/C_0$ . El hecho de que el proceso de adsorción en su primera fase tenga lugar de forma no muy favorable desde el punto de vista termodinámico denota una débil interacción adsorbato/adsorbente, como consecuencia tal vez no solo de la naturaleza física del proceso, sino también de la propia geometría tridimensional de los colorantes. Así, efectos estéricos asociados con la presencia en los adsorbatos de átomos y grupos hidratados orientados en distintas direcciones del espacio (a saber, la anchura de los colorantes varía según:  $AM > AG > NM$ ) podrían condicionar el grado de aproximación del adsorbato en disposición plana o paralela con respecto a la superficie del adsorbente y la fortaleza de las interacciones adsorbato/adsorbente. Como consecuencia de estas interacciones, que originarían la formación de la monocapa, se puede distorsionar la nube de carga electrónica del adsorbato y tener lugar entonces interacciones adsorbato-adsorbato y la adsorción en multicapa; se daría entonces el conocido fenómeno de adsorción cooperativa. Por otra parte, también puede suceder que las interacciones adsorbato-adsorbato sean más efectivas que las interacciones adsorbato-adsorbente debido a la igualdad de tamaño que hay entre las partes interaccionantes implicadas en el primer caso, lo que podría explicar el gran aumento que se produce en la afinidad del sistema adsorbente/adsorbato por el adsorbato en la formación de la monocapa-multicapa a valores elevados de  $C_e/C_0$ .

Por otra parte, se ha de indicar que la posible influencia que pueda tener el cambio de entropía producido en el sistema adsorción como consecuencia del proceso puede que sea de escasa consideración como consecuencia tal vez de la compensación de los efectos contrapuestos debidos a la carga y al tamaño de las especies implicadas. Las interacciones ion (adsorbato)-dipolo (disolvente) serán más fuertes, por la mayor carga del adsorbato pero más débiles por el mayor tamaño de éste, antes de la adsorción que

las interacciones dipolo (disolvente)-dipolo (disolvente) que tendrán lugar después de la adsorción.

De ser el mecanismo de adsorción de los colorantes como se ha comentado en los párrafos anteriores, los resultados obtenidos en el presente estudio estarían más en línea con los valores de ASPT que con el diferente tamaño iónico de los distintos colorantes.





## **CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES**



Los resultados obtenidos en el presente estudio sobre la preparación de adsorbentes carbonosos a partir de CC mediante procesos de pirólisis y activación y en la posterior caracterización físico-química de los carbones y en su utilización como adsorbentes de los colorantes AM, NM y AG en disolución acuosa, una vez comparados con los encontrados en la bibliografía, han permitido extraer, entre otras, las siguientes conclusiones:

1.- La cáscara de coco (CC) por los altos contenidos de carbono e hidrógeno y bajos contenidos de azufre y cenizas que posee, es un material muy apropiado para su utilización como materia prima en la preparación de carbón activado. Los principales componentes químicos de las cenizas de CC son los óxidos  $K_2O$ ,  $Na_2O$  y  $SiO_2$ .

2.- Mediante pirólisis de CC a las temperaturas de 600 y 900 °C se han preparado dos productos carbonizados (C-600 y C-900) con un rendimiento del 33,0 % y el 23,2 %, respectivamente. Los carbonizados poseen unos contenidos más elevados de carbono y nitrógeno y unos contenidos más bajos de hidrógeno y oxígeno que CC. El contenido de cenizas es algo más alto para dichos productos que para CC. Los productos carbonizados son unos sólidos prácticamente no porosos, con un escaso desarrollo del área superficial y de la porosidad en las distintas regiones de tamaños de poro. Los grupos oxigenados superficiales más abundantes en los carbonizados son los grupos hidroxilo fenólicos, los grupos de ácido carboxílico y las estructuras tipo éter.

3.- Por el método de activación física en las atmósferas de aire, dióxido de carbono y vapor de agua se han preparado tres muestras de carbón activado siendo bastante alto el rendimiento del proceso. Dichos carbones suelen poseer unos contenidos elevados de carbono y oxígeno y un contenido bajo de cenizas. Con el dióxido de carbono y el vapor de agua se consiguen unos desarrollos muy importantes del área superficial y de la microporosidad.  $S_{BET}$  es igual 618 y 738  $m^2/g$  para el producto activado en una atmósfera y en la otra, respectivamente. Además, la distribución de tamaños de poro en la región de los microporos es ancha en los carbones preparados con dichos agentes activantes. En las regiones de meso- y macroporos, los resultados son más prometedoras activando en dióxido de carbono.

4.- Con independencia del agente activante utilizado, por espectroscopia FT-IR se ha detectado la presencia de grupos funcionales de oxigenados superficiales con enlaces  $-OH$ ,  $C=O$  y  $C-O$  en las muestras de carbón activado. El  $pH_{pcc}$  es superior a 8 para los productos preparados con dióxido de carbono y vapor de agua y algo por encima de 5 para el producto de la activación en aire.

## CAPÍTULO 5.- CONCLUSIONES

5.- Por el método de activación química se han preparado tres muestras de carbón activado siendo el rendimiento del proceso relativamente alto con  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y muy bajo con  $\text{KOH}$ . Los productos obtenidos poseen altos contenidos de carbono e hidrógeno y un bajo contenido de cenizas. En lo que se refiere a la preparación y a la constitución química del carbón activado preparado por ambos métodos de activación, los resultados obtenidos son más prometedores en el caso del método de activación física.

6.- El desarrollo de la superficie y la porosidad es muy elevado en los carbones activados preparados por el método químico, en especial cuando se utiliza  $\text{H}_3\text{PO}_4$  o  $\text{KOH}$  como agente activante. Para las muestras resultantes, los valores de  $S_{\text{BET}}$  y  $W_0$  son  $1798 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $0,60 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $1600 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $0,70 \text{ cm}^3/\text{g}$ , respectivamente. Ambas muestras poseen además una porosidad muy heterogénea en la región de microporos y en el caso A- $\text{H}_3\text{PO}_4$  también en la región de mesoporos. En A- $\text{KOH}$  es bastante uniforme el tamaño de los poros en la zona de macroporos así como elevado  $V_{\text{ma-p}}$  ( $= 0,85 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ). En general, el efecto beneficioso del tratamiento térmico de activación sobre la textura porosa del carbón activado resultante es considerablemente mayor por el método de activación química en comparación con el método de la activación física.

7.- El análisis de los carbones activados por espectroscopia FT-IR pone de manifiesto que no existen diferencias importantes entre las tres muestras en lo que respecta a la constitución química y al contenido de los grupos funcionales y de las estructuras químicas que se encuentran presentes de forma más abundante en su superficie. Sin embargo, el  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  es inferior a 6 en el caso las tres muestras, siendo su valor de 2,49 para A- $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

8.- Los resultados obtenidos en el estudio que se ha llevado sobre la cinética y el equilibrio del proceso de adsorción los colorantes por los dos productos carbonizados indican en primer lugar que la cinética es más rápida con los sistemas formados por AM o NM y C-600 que con C-900, mientras que con AG dicha cinética es prácticamente igual de rápida con los dos productos carbonizados. En general, el comportamiento mostrado por los carbonizados es coherente con sus propiedades texturales, ya que C-600 es un material carbonoso más mesoporoso que C-900, el cual es a su vez más microporoso que C-600. En el caso de AG, parece que C-900 actúa como tamiz molecular no permitiendo el acceso de dicho ion adsorbato a una fracción de la microporosidad presente en el mismo.

9.- Con C-600 y C-900 también como adsorbentes, la adsorción de los colorantes en condiciones del equilibrio de adsorción tiene lugar de una forma mucho más acusada

a valores elevados de la concentración relativa de equilibrio ( $C_e/C_0$ ), lo que se ha relacionado con la formación de más de una capa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente. A diferencia de lo que sucede con AM, tanto con NM como con AG la adsorción en multicapa es un proceso más favorable con C-900 que con C-600. Estos resultados parecen indicar que el factor que controla el comportamiento adsorbente de los carbonizados es el tamaño de los poros presentes en los mismos que, dependiendo de la cantidad de colorante que hay en el medio, toman parte en el proceso de adsorción.

10.- Con A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O, es bastante rápida la cinética del proceso de adsorción de AM, ya que la mayor parte de la adsorción tiene lugar a valores no demasiado elevados del tiempo de contacto entre la disolución de adsorbato y el adsorbente. Con independencia de la cantidad total adsorbida, ocurre así sobre todo con A-O<sub>2</sub>. De acuerdo con las propiedades texturales de A-O<sub>2</sub> ( $W_0$ , 0,12 cm<sup>3</sup>/g;  $V_{me-p}$ , 0,00 cm<sup>3</sup>/g; y  $W_{ma-p}$ , 0,11 cm<sup>3</sup>/g) parece factible que en el caso de esta muestra el acceso a los microporos tenga lugar directamente desde los macroporos, en lugar de desde los mesoporos como suele ser normal en adsorbentes carbonosos como el carbón activado. Los datos cinéticos se ajustan mejor a una ley cinética de pseudo-segundo orden que una ley cinética de pseudo-primer orden.

11.- La forma de las isotermas de adsorción determinadas para A-O<sub>2</sub>, A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O es compatible con la adsorción de AM por el mecanismo de monocapa-multicapa, de tal forma que el proceso es mucho más favorable solo a partir de un cierto valor del  $C_e/C_0$ ; que en el caso de este adsorbato es  $\approx 0,40$ . A la vista de dichas isotermas es evidente asimismo que A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O se comportan de una forma muy parecida en el proceso de adsorción de AM, a diferencia de lo que sucede con A-O<sub>2</sub> en cuyo caso el comportamiento es más deficiente. Los resultados de la adsorción de AM en el equilibrio del proceso son coherentes con el grado de desarrollo del área superficial y de la microporosidad en las distintas muestras de adsorbente.

12.- Con las muestras preparadas por el método de activación química como adsorbentes de AM, la cinética del proceso de adsorción varía según A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  $\approx$  A-KOH > A-ZnCl<sub>2</sub>. El proceso es por tanto es más favorable en el caso de las muestras que presentan las mejores propiedades texturales, en particular una distribución de la porosidad ancha en la zona de microporos. Por otra parte, la cinética es algo más rápida con A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH que con A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O.

13.- Las isotermas de adsorción de AM y A-ZnCl<sub>2</sub>, A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y A-KOH presentan la forma normal, que es compatible con la adsorción en monocapa-multicapa. No

## CAPÍTULO 5.- CONCLUSIONES

obstante, en comparación con el comportamiento de A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O, la afinidad adsorbato/adsorbente y adsorbato/adsorbato (ya adsorbido) es mucho más alta en el caso de A-KOH y A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, respectivamente. Es probable que estos comportamientos adsorbentes estén relacionados con la presencia de microporos anchos en las dos muestras y de una microporosidad más heterogénea en A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> que en A-KOH.

14.- Con los sistemas formados por NM o AG y los carbones A-CO<sub>2</sub> y A-H<sub>2</sub>O se observa que la cinética del proceso de adsorción es bastante más lenta en comparación con AM. Estos resultados no son los que cabía esperar teniendo en cuenta sobre todo el tamaño de los adsorbatos, ya que AM (16 x 8,4 x 4,7) es un ion notablemente más grande en especial que NM (13,5 x 4,97 x 3,57). En vista de ello se pensó que algún otro factor podía tener una influencia más determinante sobre la cinética de proceso de adsorción de los colorantes en disolución acuosa.

15.- La comparación de las isothermas de adsorción medidas para los tres colorantes y las muestras de carbón activado preparadas por el método físico (en concreto, en cada caso puede observarse la cantidad de colorante adsorbida a valores bajos de  $C_e/C_0$  y la variación de dicha cantidad con  $C_e/C_0$  así como el valor aproximado de  $C_e/C_0$  al que es presumible que comience la adsorción en multicapa) también prueban que, en general, el equilibrio de adsorción se alcanza de una forma bastante menos favorable con NM y AG que con AM. Por tanto, estos resultados también parecen indicar que algún otro factor, que no es ni la textura porosa del adsorbente ni el tamaño del adsorbato, influye de forma importante sobre el equilibrio de adsorción de los colorantes.

16.- Con los carbones activados preparados por el método de activación química, el proceso transcurre más rápidamente con A-KOH y A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> que con A-ZnCl<sub>2</sub>. Con A-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, que es la muestra más mesoporosa de todas, se ha observado la existencia de menores diferencias en la cinética de adsorción de los tres adsorbatos.

17.- Las isothermas de adsorción obtenidas para los sistemas de adsorción formados por los colorantes y los carbones activados preparados a partir de CC por activación química muestran que, en general, la adsorción es mayor según la secuencia: AM > NM > AG y A-KOH > H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> > A-ZnCl<sub>2</sub>.

18.- Dado que los resultados obtenidos en el estudio del proceso de adsorción de los colorantes por los carbones activados preparados a partir de CC por los métodos de activación física y química se correlacionan mejor con el área de la superficie polar topológica (ASPT) de los colorantes: 43,9 Å<sup>2</sup>, AM; 93,5 Å<sup>2</sup>, NM; 176 Å<sup>2</sup>, AG, que con el tamaño iónico de los propios colorantes parece probable que el factor que ejerce una

mayor influencia sobre la cinética y el equilibrio del proceso de adsorción de los colorante es el tamaño de los mismos; pero no en estado libre sino solvatados por moléculas de agua del disolvente, que es como han de encontrarse presentes en disolución acuosa. En dicho estado, el adsorbato menos polar será el que se encuentre menos hidratado y el que posea por tanto un menor tamaño, lo que facilitará su difusión en los poros del adsorbente y propiciará que ocupe un área menor en su superficie.

19.- En resumen, utilizando CC y activando por el método físico en aire, CO<sub>2</sub> y vapor de agua y por el método químico con ZnCl<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y KOH se han preparado dos series de carbones activados que presentan notables diferencias en sus propiedades texturales y químico superficiales, así como en su comportamiento en la adsorción de los colorantes AM, NM y AG en disolución acuosa. En general, los carbones activados con las mejores propiedades texturales y comportamiento adsorbente son los preparados por el método físico en CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O (vapor) y por el método químico con KOH y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Los resultados obtenidos en el estudio del proceso de adsorción de los colorantes en disolución acuosa parecen indicar que la distribución de porosidad en las zonas de micro- y mesoporos es un factor que juega un papel muy importante en dicho proceso. En contra de lo que era de prever según el tamaño de los colorantes, la cinética del proceso de adsorción es más rápida para AM que para NM y AG. La forma de las isothermas de adsorción, que es muy parecida para la mayor parte de los sistemas de adsorción estudiados, sugiere que el proceso transcurre mediante el mecanismo de monocapa-multicapa, existiendo importantes diferencias en la afinidad adsorbato/adsorbente y en la facilidad de formación de la multicapa según la presencia de adsorbato en el medio ( $C_e/C_0$ ). Los resultados de adsorción de los colorantes en disolución se correlacionan mejor con el carácter polar de los colorantes, tal como se mide el mismo mediante el área de la superficie polar topológica (ASPT).





## **CAPÍTULO 6 . BIBLIOGRAFÍA**



**Bibliografía**

- [1] R. C. Bansal, J.B. Donnet y F. Stoeckli, *Active Carbon*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- [2] D. Cuhadaroglu y O. Uygum, *Afr. J. Biotechml.* **7**, 3703-3710 (2008).
- [3] A. F.M. Gómis, *Carbón activado a partir de cáscara de almendra*, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, Alicante, España, 1982.
- [4] N. U. Yagsi, *Production and characterization of activated carbon from apricot stones*, Tesis Doctoral, The Middle East Technical University, Ankara, Turkey, 2004.
- [5] F. Rodriguez-Reinoso, en: F. Schüth, K. S. W. Sing y J. Weitkamp (eds.), *Handbook of Porous Solids*, vol. 3, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, pp. 1766-1770.
- [6] C. W. Seheele, *Chemische Abhandlung von der Luft und dem Feuer*. 1773, ver: Ostwald's Z. Klassiker der exakten Wiss. 58 (1894).
- [7] T. Lowitz, *Crell's Chem. Ann.* **2**, 36-42 (1788).
- [8] T. Lowitz, *Crell's Chem. Ann* **1**, 211-220 (1786).
- [9] D.M. Kehl, *Observations et journal sur la physique de chemie et d'Historie Naturelle et des Arts,* Tomo XLII, Paris, 1793.
- [10] R. E. Kierk y D. F. Othmer, *Enciclopedia de Tecnología Química*, Vol. 3, UTEHA, Barcelona, 1961.
- [11] A. Bussy, *Journal de Pharmacie et des Sciences Accessories*, **8**, 257-263 (1822).
- [12] J. Hunter, *J. Chem. Soc.* **18**, 285-291 (1865).
- [13] F. Derbyshire, M. Jagtoyen y M. Thwaites, en: J.W. Patrick (ed.), *Porosity in Carbons: Characterization and Aplications*, Chapter 9, Edward Arnold, London, 1995, pp. 331-355.
- [14] H. Kayser, *Ann.d. Phys. u Chemie.* Vol. XII, 526-538 (1881).
- [15] R. Von Ostreyko, *German Patent*, Vol. 136, 792-801 (1901).
- [16] N. Vo. Keltsev, *Principles of Adsorption Tecnology*, WNT, Warsaw, 1980.

## CAPÍTULO 6.- BIBLIOGRAFÍA

- [17] M. Smíšek y S. Cerny, *Active Carbon: Manufacture, Properties and Applications*, Elsevier, Amsterdam, 1970.
- [18] H. Marsh y F. Rodriguez-Reinoso, *Activated Carbon*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [19] H. P. Boehm, *Carbon*. **32**, 759-769 (1994).
- [20] A. Contescu, M. Vass, C. Contescu, K. Putyera y J. M. Schwarz, *Carbon* **36**, 247-258 (1998).
- [21] C. A. León y León, J. M. Solar, V. Calemma y L. R. Radovic, *Carbon* **30**, 797-811 (1992).
- [22] M. V. López-Ramón, F. Stoeckli, C. Moreno-Catilla y F. Carrasco-Marín, *Carbon* **37**, 1215-1221 (1999).
- [23] J. Menendez, J. Philips, D. Xia y L. R. Rodovic, *Langmuir* **12**, 4404-4410 (1996).
- [24] J. Biscoe y B. E. Warren, *J. Appl. Phys.* **13**, 364-371 (1942).
- [25] H. L. Riley, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1**, 59-72 (1947).
- [26] S. Kasaoka, Y. Sakata, E. Tamaka y R. Naitoh, *Int. Chem. Eng.* **29**, 101-114 (1989).
- [27] I.U.P.A.C., *J. Pure Appl. Chem.* **31**, 57-638 (1972).
- [28] M. M. Dubinin, en: E. Matijevich (ed.), *Progress in Surface and Membrane Science*, Vol. 9, Academic Press, London, 1975, pp. 1-52.
- [29] T. Otowa, R. Tanibata y M. Itoh, *Gas Sep. Purif.* **7**, 241-245 (1993).
- [30] G. Skodras, T. Orfanoudaki, E. Kakaras y G.P. Sakellariopoulos, *Fuel Process. Technol.* **77-78**, 2002.
- [31] B. C. Young, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* **40**, 280-288 (1995).
- [32] A. Bagreev, J.A. Menendez, I. Dukhno, Y. Tarasenko y T. J. Bandosz, *Carbon* **42**, 469-476 (2004).
- [33] D. Lozano-Castelló, M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano, *Carbon* **39**, 741-449 (2001).
- [34] V. Gómez-Serrano, C. Valenzuela-Calahorra y J. Pator-Villegas, *Biomass Bioenerg.* **4**, 355-363, (1993).

- [35] V. Gómez-Serrano, E. M. Cuerda-Correa, M. C. Fernández-González, M. Alexandre-Franco y A. Mácias-García, *Mater. Lett.* **59**, 846-853 (2005).
- [36] A. Macías-García, M. A. Díaz-Díez, V. Gómez-Serrano, M. C. Fernández-González, *Smart Mater. Struct.* **12**, N24-N28 (2003).
- [37] M. Jagtoyen y F. Derbydhire, *Carbon* **36**, 1085-1096 (1998).
- [38] M. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk y M. Ince, *Bioresource Technol.* **96**, 1518-1521 (2005).
- [39] M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Catula y M.J. Sellés, *Carbon* **33**, 1105-1111 (1995).
- [40] F. Rodríguez-Reinoso y M. Molina-Sabio, *Carbon* **30**, 1111-1117 (1992).
- [41] B. S. Girgis y A.-N. A. El-Hendawy, *Micropor. Mesopor. Mat.* **52**, 105-112 (2002).
- [42] H. Zhonghua y M. P. Srinivasan, *Micropor. Mesopor. Mat.* **27**, 11-18 (1999).
- [43] A. Aygun, S. Yenisoy-Karakas y I. Duman, *Micropor. Mesopor. Mat.* **66**, 189-195 (2003).
- [44] T. Yang y A. C. Lua, *J. Colloid Interf. Sci.* **267**, 408-415 (2003).
- [45] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso y J. M. D. Tascón, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **63**, 283-290 (2002).
- [46] W. Feng-Chin, T. Ru-Ling y H. Chi-Chang, *Micropor. Mesopor. Mat.* **80**, 95-101 (2005).
- [47] I. Abe, T. Fukuhara, H. Tatsumoto y S. Iwasaki, *Carbon* **39**, 1069-1074, (2001).
- [48] A. P. Carvalho, M. Gomes, A. S. Mestre, J. Pires y M. Brotas de Carvalho, *Carbon* **42**, 667-673 (2004).
- [49] D. Mohan y K. P. Singh, *Water Res.* **36**, 2304-2309 (2002).
- [50] A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García y J. M. D. Tascón, *Carbon* **40**, 1507-1512 (2002).
- [51] D. Ko, E. Mui, K. Lau y G. McKay, *Waste Manage.* **24**, 875-888 (2004).
- [52] J. Hayashi, N. Yamamoto, T. Horikawa, K. Muroyama y V. Gómez-Serrano. *J. Colloid Interf. Sci.* **281**, 437-442 (2005).

## CAPÍTULO 6.- BIBLIOGRAFÍA

- [53] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso y J. M. D. Tascón, *Micropor. Mesopor. Mat.* **75**, 73-81 (2004).
- [54] P. J. M. Carrott, J. M. V. Nabais, M. M. L. Ribeiro Carrot y J. A. Pajares, *Carbon* **39**, 1543-1551 (2001).
- [55] A. C. Pastor, F. Rodríguez-Reinoso, H. Marsh y M.A. Martínez, *Carbon* **37**, 1275-1282 (1999).
- [56] H. Zhonghua y M. Srinivasan, *Micropor. Mesopor. Mat.* **43**, 267 (2001).
- [57] J. Hunter, *J Chem. Soc. London.*18, 285-297(1865).
- [58] J. Laine y S. Yunes, *Carbon* **30**, 601-604 (1992).
- [59] B. S. Girgis, L. B. Khalil y T. A. M. Tawfik, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **61**, 87-92 (1994).
- [60] M. M. Dubinin y E. D. Zaverina y, *Dolk. Akad. Nauk. SSSR* 65, 295-301 (1949).
- [61] M. Jagtoyen y F. Derbyshire, *Carbon* **38**, 1085-1100 (1998).
- [62] T. Vernersson, P. R. Bonelli, E. G. Cerrella y A. L. Cukierman, *Bioresource Technol.* **83**, 95-104 (2002).
- [63] F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso y J. M. D. Tascón, *Polym. Degrad. Stab.* **75**, 375-383 (2002).
- [64] F. Cartula, M. Molina-Sabio y F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon.* **29**, 999-1007 (1991)
- [65] N.R. Khalili, M. Campbell, G. Sandi y J. Golás, *Carbon* 38,1905-1915 (2000).
- [66] R. Torregrosa y J.M. Martín-Martínez, *Fuel* **70**, 1173-1180 (1991).
- [67] F. Rodríguez-Reinoso y M. Molina-Sabio, *Carbon* **30**, 1111-1117 (1992).
- [68] M. Molina-Sabio y F. Rodríguez-Reinoso, *Colloid. Surface. A.* **41**,1555-1600 (2004).
- [69] Y. P. Guo, S. P. Yang, J. Z. Zhao, Z. C. Wang y M.J. Zhao, *Chem. J. Chinese Universities* **21**, 335-350 (2000).
- [70] T. Otawa, M. Yamada, R. Tanibata e M. Kawakami, en: Ev.F. Vansant y R. Dewolfs (Eds.), *Gas Separation Technology*, Elsevier, Amsterdam, (1990), pp. 263-275

- [71] Z. Hu y E.F. Vansant., Micropor. Mesopor. Mater. **3**, 603-612 (1995).
- [72] P. Ehrburger, A. Addoun, A. Addoun y J. B. Donnet, Fuel 65, 1447-1449 (1986).
- [73] Z. Hu y E. F. Vasant., Micropor. Micropor. Mat. **3**, 603-612 (1995).
- [74] J. Díaz-Terán, D. M. Nevskaja, A. J. López-Peinado y A. Jerez, Colloids Surf. A **187-188**, 167-175 (2001).
- [75] M. A. Lillo-Ródenas, J. P. Marco-Lozar, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano, J. Anal. Appl. Pyrol. **80**, 166-174 (2007).
- [76] M. A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós y A. Linares-Solano, Carbon **41**, 267-275 (2003).
- [77] N. Nor, L. Chung, L. Teong y A. Mohamed, J. Environ. Chem. Eng. **1**, 658-666 (2013).
- [78] G. Busca, Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behavior, Oxford, Elsevier, 2014.
- [79] C. Valenzuela-Calahorra y A. Bernalte-García, Boletín Geológico y Minero **96**, 58-61 (1985).
- [80] ASTM D 2866-70, Total Ash Content of Activated Carbon, Annual Book of ASTM Standards.
- [81] J. Rouquérol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing y K. K. Unger, Pure & Appl. Chem. **66**, 1739-1758 (1991).
- [82] M. Behrens. R. Schlögl, en: M. Che, J.C. Vedrine (eds.), Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity, Vol. 1, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2012, pp. 611-654.
- [83] Ç. Sentorum-Shalaby, M.G. Uçak-Astarlioglu, L. Artok y Ç. Sarici, Micropor. Mesopor. Mat. **88** (126-132) 2006.
- [84] R.-L. Tseng y S.-K Tseng, J. Colloid Interf. Sci. **287**, 428-433 (2005).
- [85] M. L. Martínez, M. M. Torres, C. A. Guzmán y D. M. Maestri, Ind. Crop. Prod. **23**, 23-32 (2006).
- [86] A. Ruiz Paniego, Grupo Especializado de Adsorción. Conferencias. Introducción a la Caracterización de Adsorbentes y Catalizadores, Jarandilla de la Vera, Cáceres, Junio, 2004.

## CAPÍTULO 6.- BIBLIOGRAFÍA

- [87] S.J. Gregg y K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, 1982.
- [88] ASTM D 4820, ASTM Annual Book of Standards 9.01, 764-771, 1990.
- [89] H. Marsh, Fuel 44, 253-260 (1965).
- [90] H. Marsh y B. Rand, J. Colloid Inter. Sci. **23**, 557-565 (1967).
- [91] W. Rudzinski y D.H. Everett, Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces, Academic Press, San Diego, 1992.
- [92] S. Lowell y J. Shields, Powder Surface Area and Porosity, Chapman and Hall, New York, 1991.
- [93] M.M. Dubinin, Chem. Rev. **60**, 235-243 (1960).
- [94] M. M. Dubinin, en: P. L. Jr. Walker (Ed.), Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 2, Marcell Dekker, New York, 1996, pp. 51-120.
- [95] D. Dollimore, P. Spooner y A. Turner, Surf. Technol. **4**, 121-129 (1976).
- [96] J. W. Sutherland, en: R. L. Bond (Ed.), Porous Carbon Solids, Academic Press, New York, 1967, pp. 225-250.
- [97] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming y E. Teller, J. Am. Chem. **62**, 1723-1732 (1940).
- [98] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. **40**, 1361-1369 (1918).
- [99] S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60**, 309-317 (1938).
- [100] K. S. W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti y J. Rouquérol, Pure Appl. Chem. **57**, 603-610 (1985).
- [101] D. Dollimore, P. Spooner y A. Turner, Thermochim. Acta **38**, 15-21 (1980).
- [102] M. M. Dubinin, Zh. Fiz. Khimii 39, 1305-1311 (1965).
- [103] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina y L. V. Radushkevich y Zh. Fiz. Khimii **21**, 1351-1360 (1947).
- [104] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina y Zh. Fiz., Khimii **23**, 1129-1137 (1949).
- [105] H.F. Stoeckli y F. Kraehenbuehl, Carbon **19**, 1129-1137 (1981).



- [106] ISO/WD 15901-3, Pore size distribution and porosity of solid materials. Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption.
- [107] H. Marsh y B. Rand, *J. Colloid Interf. Sci.* **33**, 101-109 (1970).
- [108] H. F. Stoekli, P. Rebstein y L. Ballerini, *Carbon* **28**, 907-1008 (1990).
- [109] B. Girgis, S. Yunes y A. Soliman, *Mater. Lett.* **57**, 164-172, (2002).
- [110] K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike y H. Kuwabara, *Carbon* **30**, 1075-1083 (1998).
- [111] N. Setoyama, T. Suzuki y K. Kaneko, *Carbon* **36**, 1459-1466 (1998).
- [112] G. Horvath y K. Kawazoe, *J. Chem. Eng. Jpn.* **16**, 470-479 (1983).
- [113] G. Horvath, *Colloid. Surface. A* **141**, 295-302 (1998).
- [114] R. Evans, U.M.B. Marconi y P. Tarazona, *J. Chem. Phys.* **84**, 2376-2382 (1986).
- [115] C. Lastoskie, K.E. Gubbins y N. Quirke, *J. Phys. Chem.* **97**, 4786-4793 (1993).
- [116] N. A. Seaton, J. P. R. B. Walton y N. Quirke, *Carbon* **27**, 853-860 (1979).
- [117] B. P. Russel y M. D. Levan, *Carbon* **32**, 845-852 (1994).
- [118] P. L. Walker Jr. y O.P. Mahajan, en : C. Karr Jr. ( Ed.), *Analytical Methods for Coals and Coal Products*, vol. 1, Academic Press, London , 1978, pp. 125-142.
- [119] C. P. Huang, en: P. N. Cheremisinoff, F. Ellerbusch (Eds), *Carbon Adsorption Handbook*. Ann Arbor Sci., Ann Arbor, Mi, 1980, pp. 281-329.
- [120] V. Gómez-Serrano, F. Piriz-Almeida, C. J. Durán-Valle y J. Pastor-Villegas, *Carbon* **37**, 1517-152 (1999).
- [121] T. J. Bandoz, C. O. Ania, en: T.J. Bandoz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp. 159-229.
- L. R. Radovic, C. Moreno-Castilla y J. Rivera-Utrilla, en : L. R. Radovic (Ed.),
- [122] *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 27, Marcel Dekker, New York, 2000, pp. 227-405.
- [123] L. R. Radovic y F. Rodriguez-Reinoso, en : P.A. Thrower (Ed.), *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 25, Marcel Dekker, New York, 1997, pp. 243-358.
- [124] A. G. Pandolfo y A. F. Hollenkamp, *J. Power Sources* **157**, 11-27 (2006).

## CAPÍTULO 6.- BIBLIOGRAFÍA

- [125] H. Skelton, *Rev. Prog. Coloration.*, 29-43 (1999).
- [126] F. Brunello, *The Art of Dyeing in the History of Making*, Neri, Pozza, Vicenza, 1973.
- [127] E. Knecht, C. Rawson y R. Loewenthal, *A manual of dyeing: for use of practical dyers, manufacturers, students and all interested in art of dyeing*, 4th, vol. 1, Charles Giffin and Company Ltd., London, 1983.
- [128] J. Hofenk de Graaff, *The Colourful Past, Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs*, Archetype Publications Ltd., Riggisberg, Switzerland 2004.
- [129] D. Cardon, *Natural Dyes: Sources, Tradition, Technology and Science*, Archetype Publications, London, 2007.
- [130] H. Schweppe, *Handbuch der Naturfarbstoffe*, N. Verlag, Berlin, 1993.
- [131] A. Ferreira, A. Hulme, H. McNab y A. Ouye, *Chem. Soc. Rev.* **33**, 326-339 (2004)
- [132] T. Bechtold y R. Mussak, *Handbook of Natural Colorants*, Josh Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2009.
- [133] *Colour Index International*, 4<sup>th</sup> Ed., Society of Dyers and Colorists, 2006.
- [134] J. Griffiths, *Colour and Constitution of Organic Molecules*, Academic Press, London, 1976.
- [135] Y. Anjaneyulu, N. Sreedhara-Chary y S. Suman-Raj, *Rev. Environ. Sci. Bio.* **4**, 245-273 (2005).
- [136] A. Dias, A. Sampaio y R. Bezerra, *Environmental Bioremediation Technologies*, Springer-Verlag, Heidelberg, 2007.
- [137] S. Lagergren y B. Svenska, *Vetenskapsakad Handl* **24**, 1-39 (1988).
- [138] G. McKay y Y. Ho, *Process. Biochem.* **34**, 451-459 (1999).
- [139] D. Kavitha y C. Namasivayam, *Bioresour. Technol.* **98**, 14-21 (2007).
- [140] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361-1370 (1918).
- [141] T. W. Weber, R. K. Chakravorti, *AIChE J.* **20**, 228-233 (1974).
- [142] H. J. Freundlich, *Phys. Chem* **57**, 387-397 (1985).

- [143] J. Laine y A. Calafat, Carbon **29**, 949-953 (1991).
- [144] J. Laine, A. Calafat y M. Labady, Carbon **27**, 191-195 (1989).
- [145] Z. Hu y M.P. Srinivasan, Micropor. Mesopor. Mat. **27**, 11-18 (1999)
- [146] N. Yoshizawa, K. Maruyama, Y. Yamada y M. Zielinska-Blajet, Fuel **79**, 1461-1466 (2000).
- [147] W. Su y L. Z. Y. Zhou, Carbon **41**, 861-863 (2003).
- [148] W. Su, L. Zhou y Y. Zhou, Chim. J. Chem. Eng. **14**, 266-269 (2006).
- [149] D. C. S. Azevedo., J. C. S. Araújo, M. B. Bastos-Neto, A. E. B. Torres, E. Jaguarribe y C. Cavalcante, Micropor. Mesopor. Mat. **100**, 361-364 (2007).
- [150] W. Li, K. Yang, J. Peng, L. Zang, S. Guo y H. Xia, Ind. Crop. Prod. **28**, 190-198 (2008).
- [151] G. Afrane y O.-W. Achaw, Bioresour. Technol. **99**, 6678-6682 (2008).
- [152] S. Guo, J. Peng, W. Li, K. Yang, L. Zhang, S. Zhan y H. Xia, Appl. Surf. Sci. **255**, 8443-8449 (2009).
- [153] A. T. Mohd-Din, B. Hameed y A. Ahmad, J. Hazard Mater. **161**, 1522-1529 (2009).
- [154] K. Yang, J. Peng, J., H. Xia, L. Zhang, C. Srinivasakannan y S. Guo, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. **41**, 367-372 (2010).
- [155] K. Yang, J. Peng, C. Srinivasakannan, L. Zhang, H. Xia y X. Duan, Bioresour. Technol. **101**, 6163-6169 (2011).
- [156] A. Cazetta, A. M. M. Vargas, E. M. Nogami, M. H. Kunita, M. R. Guilherme, A. C. Martins, T. L. Silvia, J. C. G. Morais y V. C. Almeida, Chem. Eng. J. **174**, 117-125 (2011).
- [157] A. Sartape, Chin. J. Chem. Eng. **20**, 768-775 (2012).
- [158] M. J. Prauchner y F. Rodríguez-Reinoso, Micropor. Mesopor. Mat. **152**, 163-171 (2012).
- [159] A. Ahmadpour, A. Okhovat y M. J. Darabi Mahboub, J. Phys. Chem. Solids **74**, 886-891 (2013).
- [160] X. Geng, L. Li, M. Zhang, B. An y X. Zhu, J. Environ. Sci. **25**, 110-117 (2013).

## CAPÍTULO 6.- BIBLIOGRAFÍA

- [161] S. Ouyang, S. Xu, N. Song y J. Shili, *Fuel* **113**, 420-425 (2013).
- [162] A. S. Ello, L. de Souza, A. Trokourey y M. Jaroniec, *Micropor. Mesopor. Mat.* **118**, 280-283 (2013).
- [163] V. O. Njoku, M. A. Islam, M. Asif y B. H. Hameed, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **110**, 172 -180 (2014).
- [164] K.G. Raj y P.A. Joy, *J. Environ. Chem. Eng.* **3**, 2068-2075 (2015).
- [165] A. C. Sophia y V. M. Bhalambaal, *J. Environ. Chem. Eng.* **3**, 2768-2776 (2015).
- [166] J. Mohammed, N. S. Nasri, M. A. A Zaini, U. D. Hamza y F. N. Ani, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* **102**, 245-255 (2015).
- [167] N. Singh y C. Balomajumder, *J. Water Process. Eng.* **9**, 233-345 (2016).
- [168] Y. Zhu y P. Kolar, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **68**,138-146 (2016).
- [169] A. R. Hidayu y N. Muda, *Procedia Eng.* **148**,106-113 (2016).
- [170] A. Endut, S. H. Y. S. Abdullah, N. H. M. Hanapi, S. H. A. Hamid, F. Lananan, M. K. A. Kamarudin, R. Umar, H. Juahir y H. Khatoo, *Int. Biodeterior Biodegrad* **124**, 250-257 (2017).
- [171] M. D. Azharul Islam, M. J. Ahmed, W. A. Khanday, M. Asif y B. H. Hameed, *J. Environ. Manage.* **203**, 237-244 (2017).
- [172] S. Jayaraman, A. Jain, M. Ulaganathan, E. Edison, M. P. Srinivasan, R. Balasubramanian, V. Aravindan, Y. S. Madhavi, *Chem. Eng. J.* **316**, 506-513 (2017).
- [173] A. K. Thakur, R.B. Choudhary, M. Majumder y G. Gupta, *Electrochim. Acta* **251**, 532-545 (2017).
- [174] A. M. Aljeboree, A.N. Alshirifi y A.F. Alkaim, *Arabian J Chem* **10**, 3381-3393 (2017).
- [175] K. Sun, C.. Leng, J. Jiang, Q. Bu, G. Lin, X. Lu y G. Zhu *Carbon* **32**, 451-459 (2017).
- [176] M. Talat, S. Mohan, V. Dixit, D.K. Singh, S.H. Hasan y O.N.Srivastava, *Groundwater Sustain. Dev.* **7**, 48-55 (2018).
- [177] L. Yue, Q. Xia, L. Wang, L. Wang, H. Dacosta, J. Yang y X. Hu *J. Colloid Interf. Sci.* **511**, 259-267 (2018).

- [178] C. W. Purnomo, E. P. Kesuma, I. Perdana y M. Aziz, *Waste Manage.* **79**, 454-461 (2018).
- [179] R. Fang, H. Haibao, J. Jian, H. Miao, F. Qiuyu y Z. Yujiie, *Chem. Eng. J.* **334**, 2050-2057 (2018).
- [180] T. Sesuk, P. Tammawat, P. Jivaganont, K. Somton, Limthongkul y W. Kobsiriphat, *J. Energy Sto.* **25**,100-110 (2019).
- [181] R. Siddique, *Waste Materials and By- Products in Concrete*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [182] N. Mohd Yunos, M. Zahara, K. Ahmad, D. Nath, M. Iwase y V. Sahajwalla, *ISIJ International* **51**,1185-1193 (2011).
- [183] P. E. Stutzman, P. Feng y J. Bullard, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **21**, 47-107 (2016).
- [184] S. Sarkar y S. K. Das, *Int. J. Eng.* **5**, 370-377 (2000).
- [185] H. W. Van der Marel y H. Beutelspacher, *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals their Admixtures*, Amsterdam, Elsevier, 1976.
- [186] H. Yang, R. Yan, H Chen, D. Lee y C. Zheng, *Fuel* **86**, 1781-1788 (2007).
- [187] C. de la Macorra García, *Tratamiento de impregnación con álcali y peróxido de hidrógeno para reducir el consumo energético en la producción de pasta mecánicas: modificaciones estructurales de la molécula de lignina.*, Departamento de Ingeniería Química, 2004.
- [188] Q. Liu, Z. Zhong, S. Wang y Z. Luo, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **90**, 213-218 (2011).
- [189] V. Gomez-Serrano, J. Pastor-Villegas, A. Perez-Florindo, C. Duran-Valle y Valenzuela-Calahorro, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **36**, 71-80 (1996).
- [190] O.-W. Achaw, *Scanning Electron. Microsc.*, 2012. <https://doi.org/10.5772/36337>.
- [191] J. Sandía-Manchado, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González y V. Gómez-Serrano, *Bol. Grupo Español Carbón* **45**, 2017, 8-15 (2017).
- [192] S. Brunauer, L. S. Deming, W. S. Deming y E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723-1732 (1940).

## CAPÍTULO 6.- BIBLIOGRAFÍA

- [193] A. D. F. Toy, en: J. C. Bailar Jr., H. J. Emeléus, R. Nyholm y A. F. Trotman-Dickenson (eds.), *Comprehensive Inorganic Chemistry*, vol. 2, Pergamon Press, Oxford, pp. 389-545 (1973).
- [194] H. Jankowska, A. Swiatkowski y J. Choma, *Active Carbon*, Ellis Horwood, New York, 1991.
- [195] J.J. Kipling y R.B. Wilson, *J. Appl. Chem.* **10**, 109-113 (1960).
- [196] L. Ramírez Llamas, J. Azuara, A. y J. Martínez Rosales, "Adsorción de naranja de metilo en solución acuosa sobre hidróxidos dobles laminares," *Acta Universitaria* **25**, 25-34 (2015).
- [197] S. S Imam, A. Muhammand, H. Babamale y Z. Zango, *J. Environ. Treat. Tech.* **9**, 318-327 (2021).
- [198] M. Desta, *J. Thermodynamics*, 375830 (2013).
- [199] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, y D. Smith, *J. Chem. Soc.* 3979-3993 (1960).
- [200] J. Fernandes y C.R. Gattass, *J. Med. Chem.* **52**, 1214-1218 (2009).
- [201] G. Caron y G. Ermondi, *Futere Med. Chem.* **8**, 2013-2016 (2016).