



TESIS DOCTORAL

**PREPARACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS
ADSORBENTES A PARTIR DE MATERIALES POLIMÉRICOS DE
DESECHO. SU UTILIZACIÓN EN TRATAMIENTOS DE
DESCONTAMINACIÓN DEL AGUA.**

Marta Adame Pereira

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

Conformidad del director y codirectoras:

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

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 realización de la presente Tesis no habría sido posible sin la colaboración y el apoyo de muchas personas a las que quiero expresar mi más sentido agradecimiento.

En primer lugar, quisiera agradecer a mis directores de Tesis, Dr. Vicente Gómez Serrano, Dra. Carmen Fernández González y Dra. María Alexandre Franco por darme la oportunidad de investigar bajo su dirección y poder formar parte del grupo “Adsorbentes Carbonosos/Adsorción”. Sin duda, gran parte del mérito que este trabajo pueda tener les corresponde. Quiero agradecerles su dedicación, guía, consejos y motivación a lo largo de este camino, no solo en el aspecto científico sino también en lo personal. Gracias por esos desayunos en los que hablamos de todo. También, por las anécdotas sobre su docencia e investigación que siempre consiguen sacarme una sonrisa tanto en los días buenos, como en los no tan buenos. Si hay algo que os tengo que agradecer especialmente es inculcarme el gusanillo de la investigación en aquellos días en los que realizaba mi TFG para obtener el título de Grado, me abristeis un mundo que no había considerado para mi futuro.

Asimismo, gracias también a todos los miembros del área de Química Inorgánica por vuestro inestimable apoyo y colaboración a lo largo de estos años. Gracias por haberme acogido con los brazos abiertos y como no, gracias por todas las conversaciones, consejos y confidencias. No quisiera olvidarme del Dr. Álvaro Bernalte García, al que perdimos debido a la Covid-19, siempre estaba ahí con un consejo, sonrisa o detalle. Pero si hay algo que le tengo que agradecer es que siempre se dejara liar para ayudar a los doctorandos del departamento con nuestras actividades anuales del programa de doctorado.

Tampoco quisiera olvidar a mis compañeros de laboratorio, siempre dispuestos a brindar su ayuda desinteresada y defraudarse y alegrarse por los malos y por los buenos resultados de las distintas experiencias como si fueran las suyas propias. Como no decir que los buenos momentos que hemos vivido han

hecho más amenas las horas de batalla en el laboratorio. Gracias a todos, y especialmente, a Almudena y a Vanda, que han llegado a convertirse en grandes amigas y una segunda familia. Empezamos juntas este largo camino y que con la defensa de mi Tesis llega a su fin. Gracias por vuestro continuo apoyo, tardes de parque, visitas a Elvas y días de piscina y campo, que sigamos disfrutando juntas de todo lo que venga.

Extender mi agradecimiento al resto de miembros de la Torre de Química, que durante estos años me han brindado su apoyo, consejos y ánimos. Además, hemos compartido muchas horas divulgando Ciencia a todos aquellos que quisieron escucharnos.

A mis amigos, los que estaban fuera de mi burbuja científica, que siempre me han animado y motivado para seguir adelante y han sido una válvula de escape, muchas gracias a todos, en especial a Marina e Indira. Marina, por mucho tiempo que pase entre nuestras salidas, siempre me siento como si te hubiera visto ayer. Mi agradecimiento a Indira por ser mi apoyo durante todos los años de carrera.

No quisiera finalizar estas líneas sin mostrar mi agradecimiento a todos y cada uno de los profesores/as que se cruzaron en mi vida pues sus enseñanzas me han traído a donde estoy ahora. Recuerdo cuando mis profesores de instituto me preguntaban que quería estudiar y yo respondía que “Química”, pero finalmente, las Ciencias Ambientales fueron las elegidas y, al final, el destino, que es muy caprichoso, volvió a poner la Química en mi camino.

Por otro lado, me gustaría agradecer a toda mi familia por su amor incondicional y motivación para seguir investigando y creciendo como persona. Además, tampoco quisiera ni debiera olvidarme de las personas que, aunque ya no están físicamente con nosotros, sé que desde dondequiera que se encuentren allá en el cielo estarán muy orgullosos de mí. Son mis abuelos, siempre confiaron en su nieta y estuvieron ahí para darme su ayuda en todo y estoy segura de que lo seguirán haciendo. Gracias, abuelo Juan, por todos esos años juntos, por escucharme tan atentamente cuando te contaba mis batallitas y, como no, por los aperitivos de los viernes. Al resto de mi familia, gracias por estar junto a mí.

Por último, mi más profundo y sincero agradecimiento a mis padres, mis hermanos y a ti Diego, sois lo más importante para mí. Nadie conoce mejor lo que me ha costado y las numerosas horas de esfuerzo, trabajo y sacrificio que he

dedicado para llegar a donde estoy y alcanzar todas y cada una de las metas que me he ido proponiendo a lo largo de mi vida. Gracias por aguantar mis alegrías, desvaríos y frustraciones con mis experiencias de laboratorio, aunque no entenderais ni una palabra. Gracias por haberme educado para ser una buena persona. Sabéis que os quiero muchísimo. Gracias a mis hermanos, sobre todo a ti Laura, que me has sufrido más y hemos tenido nuestras “peleíllas”, por apoyarme incondicionalmente en todo y por estar siempre tan orgullosos de vuestra hermana. Todos sabéis que os quiero muchísimo y que siempre estaré ahí para lo que necesitéis. Ya no me tendréis que preguntar más ¿cuánto te queda? ¿cuándo acabas?...

ÍNDICE

| | |
|--|----------|
| ÍNDICE | i |
| CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 MATERIALES POLIMÉRICOS..... | 3 |
| 1.2. MATERIALES DE PARTIDA..... | 5 |
| 1.2.1. PET | 5 |
| 1.2.1.1. Importancia medioambiental del reciclado de PET | 6 |
| 1.2.1.2. Métodos de recuperación de PET | 7 |
| 1.2.1.3. Aplicaciones del PET reciclado | 8 |
| 1.2.2. Goma de neumático fuera de uso..... | 9 |
| 1.2.2.1. Importancia medioambiental de GN | 11 |
| 1.2.2.2. Métodos de recuperación y destrucción de GN | 12 |
| 1.2.2.3. Aplicaciones de la GN..... | 15 |
| 1.2.3. PP/EPDM..... | 16 |
| 1.3. MATERIALES CARBONOSOS ADSORBENTES..... | 18 |
| 1.3.1. Constitución química..... | 20 |
| 1.3.2. Naturaleza química de la superficie | 20 |
| 1.3.3. Textura porosa | 21 |
| 1.3.4. Precursores | 24 |
| 1.3.5. Métodos de preparación..... | 24 |
| 1.3.5.1. Etapa de carbonización | 24 |
| 1.3.5.2. Etapa de activación | 25 |
| 1.3.5.2.1. Método de activación física | 25 |
| 1.3.5.2.2. Método de activación química..... | 27 |
| 1.3.6. Caracterización de los materiales carbonosos adsorbentes..... | 30 |
| 1.3.6.1. Composición química..... | 31 |
| 1.3.6.1.1. Análisis elemental..... | 31 |

| | |
|---|----|
| 1.3.6.1.2. Análisis aproximado o inmediato | 32 |
| 1.3.6.1.3. Análisis termogravimétrico..... | 32 |
| 1.3.6.2. Caracterización estructural | 33 |
| 1.3.6.2.1. Difracción de rayos X..... | 33 |
| 1.3.6.3. Caracterización morfológica | 34 |
| 1.3.6.3.1. Microscopía electrónica de barrido | 34 |
| 1.3.6.4. Caracterización textural..... | 35 |
| 1.3.6.4.1. Adsorción física de nitrógeno a -196 °C | 36 |
| 1.3.6.4.1.1. Interpretación..... | 38 |
| 1.3.6.4.1.2. Ecuación de Brunauer-Emmett-Teller..... | 40 |
| 1.3.6.4.1.3. Ecuación de Dubinin-Radushkevich..... | 41 |
| 1.3.6.4.1.4. Método de Horvath-Kawazoe | 43 |
| 1.3.6.4.1.5. Método DFT | 44 |
| 1.3.6.4.2. Porosimetría de mercurio..... | 45 |
| 1.3.6.4.3. Densidad por desplazamiento de helio y mercurio | 46 |
| 1.3.6.4.4. Porosidad total y volumen total de poros | 46 |
| 1.3.6.5. Caracterización químico-superficial..... | 47 |
| 1.3.6.5.1. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier | 48 |
| 1.3.6.5.2. Medida del pH del punto de carga cero | 49 |
| 1.4. IMPACTO MEDIOAMBIENTAL | 49 |
| 1.5 CONTAMINACIÓN DEL AGUA..... | 51 |
| 1.5.1. Adsorbatos en disolución acuosa..... | 51 |
| 1.5.1.1. Mercurio..... | 52 |
| 1.5.1.2. Bisfenol A..... | 53 |
| 1.5.1.3. Fenol..... | 55 |
| 1.5.2. Proceso de adsorción | 56 |
| 1.5.3. Modelos cinéticos | 59 |
| 1.5.3.1. Modelo cinético de pseudo-primer orden..... | 59 |

| | |
|--|-----------|
| 1.5.3.2. Modelo cinético de pseudo-segundo orden..... | 59 |
| 1.5.4. Modelos teóricos aplicados..... | 60 |
| 1.5.4.1. Modelo teórico de Langmuir..... | 60 |
| 1.5.4.2. Modelo teórico de Freundlich..... | 61 |
| CAPÍTULO 2. OBJETIVOS | 63 |
| 2.1. PLANTEAMIENTO DE LA TESIS | 65 |
| 2.2. OBJETIVOS DE LA TESIS | 66 |
| 2.3. PLAN DE TRABAJO | 67 |
| CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS | 69 |
| 3.1. MATERIALES DE PARTIDA..... | 71 |
| 3.2. PREPARACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS ADSORBENTES..... | 72 |
| 3.2.1. Hornos..... | 72 |
| 3.2.1.1. Horno Carbolite..... | 73 |
| 3.2.1.2. Horno Iberlabo | 74 |
| 3.2.1.3. Procedimiento experimental..... | 75 |
| 3.2.2. Métodos | 76 |
| 3.2.2.1. Pirólisis..... | 76 |
| 3.2.2.2. Activación física | 76 |
| 3.2.2.2.1. Formación de grupos funcionales superficiales | 77 |
| 3.2.2.3. Activación química | 78 |
| 3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES CARBONOSOS..... | 79 |
| 3.3.1. Análisis elemental..... | 80 |
| 3.3.2. Análisis inmediato..... | 80 |
| 3.3.3. Análisis termogravimétrico..... | 81 |
| 3.3.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB) | 82 |
| 3.3.5. Difracción de rayos X..... | 83 |
| 3.3.6. Adsorción física de gases..... | 83 |
| 3.3.7. Porosimetría de mercurio | 85 |

| | |
|--|------------|
| 3.3.8. Medida de densidad de mercurio..... | 85 |
| 3.3.9. Espectroscopía FT-IR..... | 85 |
| 3.3.10. Determinación del pH del punto de carga cero | 87 |
| 3.4. ADSORCIÓN EN DISOLUCIÓN..... | 88 |
| 3.4.1. Estudio de la cinética | 89 |
| 3.4.2. Medida de la isoterma de adsorción..... | 89 |
| 3.4.3. Adsorción de ion mercúrico..... | 90 |
| 3.4.3.1. Método analítico..... | 90 |
| 3.4.3.2. Curva de calibrado | 91 |
| 3.4.4. Adsorción de cloruro de mercurio | 92 |
| 3.4.4.1. Método analítico..... | 92 |
| 3.4.4.2. Curva de calibrado | 93 |
| 3.4.5. Adsorción de bisfenol A..... | 94 |
| 3.4.5.1. Método analítico..... | 94 |
| 3.4.5.2. Curva de calibrado | 94 |
| 3.4.6. Adsorción de fenol..... | 96 |
| 3.4.6.1. Estabilidad en disolución acuosa | 96 |
| 3.4.6.2. Método analítico..... | 96 |
| 3.4.6.3. Curva de calibrado | 98 |
| 3.5. GASES Y REACTIVOS..... | 99 |
| CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN..... | 101 |
| 4.1. ESTUDIO DE LOS MATERIALES DE PARTIDA..... | 103 |
| 4.1.1. Análisis elemental e inmediato (contenido de cenizas) | 103 |
| 4.1.2. Análisis termogravimétrico | 104 |
| 4.1.3. Microscopía electrónica de barrido..... | 106 |
| 4.1.4. Difracción de rayos X..... | 107 |
| 4.1.5. Espectroscopía FT-IR..... | 108 |

| | |
|---|-----|
| 4.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS CARBONIZADOS | 109 |
| 4.2.1. Rendimiento del proceso..... | 109 |
| 4.2.2. Análisis elemental e inmediato (contenido de cenizas) | 110 |
| 4.2.3. Microscopía electrónica de barrido | 111 |
| 4.2.4. Difracción de rayos X..... | 112 |
| 4.2.5. Caracterización textural..... | 113 |
| 4.2.5.1. Adsorción de N ₂ a -196 °C | 113 |
| 4.2.5.2. Porosimetría de mercurio | 114 |
| 4.2.5.3. Densidades de mercurio. Porosidad total..... | 115 |
| 4.2.6. Caracterización químico-superficial..... | 116 |
| 4.2.6.1. Espectroscopía FT-IR..... | 116 |
| 4.2.6.2. pH del punto de carga cero | 117 |
| 4.3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS . | 118 |
| 4.3.1. Preparación a partir de PET | 118 |
| 4.3.1.1. Método de activación física..... | 118 |
| 4.3.1.1.1. Rendimientos del proceso | 118 |
| 4.3.1.1.2. Análisis elemental e inmediato (contenido de cenizas)..... | 118 |
| 4.3.1.1.3. Microscopía electrónica de barrido | 119 |
| 4.3.1.1.4. Caracterización textural..... | 120 |
| 4.3.1.1.4.1. Adsorción de N ₂ a -196 °C..... | 120 |
| 4.3.1.1.4.2. Porosimetría de mercurio | 121 |
| 4.3.1.1.4.3. Densidades de mercurio. Porosidad total | 122 |
| 4.3.1.1.5. Caracterización químico-superficial | 123 |
| 4.3.1.1.5.1. Espectroscopía FT-IR | 123 |
| 4.3.1.1.5.2. pH del punto de carga cero..... | 124 |
| 4.3.1.2. Método de activación química..... | 125 |
| 4.3.1.2.1. Rendimientos del proceso | 125 |

| | |
|---|-----|
| 4.3.1.2.2. Análisis elemental e inmediato (contenido de cenizas)..... | 126 |
| 4.3.1.2.3. Microscopía electrónica de barrido | 126 |
| 4.3.1.2.4. Caracterización textural..... | 127 |
| 4.3.1.2.4.1. Adsorción de N ₂ a -196 °C..... | 127 |
| 4.3.1.2.4.2. Porosimetría de mercurio | 129 |
| 4.3.1.2.4.3. Densidades de mercurio. Porosidad total..... | 130 |
| 4.3.1.2.5. Caracterización químico-superficial..... | 131 |
| 4.3.1.2.5.1. Espectroscopía FT-IR | 131 |
| 4.3.1.2.5.2. pH del punto de carga cero | 131 |
| 4.3.2. Preparación a partir de GN | 132 |
| 4.3.2.1. Método de activación física..... | 132 |
| 4.3.2.1.1. Rendimientos del proceso | 132 |
| 4.3.2.1.2. Análisis elemental e inmediato (contenido de cenizas)..... | 133 |
| 4.3.2.1.3. Microscopía electrónica de barrido | 133 |
| 4.3.2.1.4. Difracción de rayos X..... | 134 |
| 4.3.2.1.5. Caracterización textural..... | 135 |
| 4.3.2.1.5.1. Adsorción de N ₂ a -196 °C..... | 135 |
| 4.3.2.1.5.2. Porosimetría de mercurio | 136 |
| 4.3.2.1.5.3. Densidades de mercurio. Porosidad total..... | 137 |
| 4.3.2.1.6. Caracterización químico-superficial..... | 137 |
| 4.3.2.1.6.1. Espectroscopía FT-IR | 137 |
| 4.3.2.1.6.2. pH del punto de carga cero | 138 |
| 4.3.2.2. Método de activación química..... | 139 |
| 4.3.2.2.1. Rendimientos del proceso | 139 |
| 4.3.2.2.2. Análisis elemental e inmediato (contenido de cenizas)..... | 139 |
| 4.3.2.2.3. Microscopía electrónica de barrido | 140 |
| 4.3.2.2.4. Difracción de rayos X..... | 141 |
| 4.3.2.2.5. Caracterización textural..... | 141 |

| | |
|---|-----|
| 4.3.2.2.5.1. Adsorción física de N ₂ a -196 °C..... | 141 |
| 4.3.2.2.5.2. Porosimetría de mercurio | 143 |
| 4.3.2.2.5.3. Densidades de mercurio. Porosidad total | 144 |
| 4.3.2.2.6. Caracterización químico-superficial | 145 |
| 4.3.2.2.6.1. Espectroscopía FT-IR | 145 |
| 4.3.2.2.6.2. pH del punto de carga cero..... | 146 |
| 4.3.3. Preparación a partir de P/G | 147 |
| 4.3.3.1. Método de activación física..... | 147 |
| 4.3.3.1.1. Rendimientos del proceso | 147 |
| 4.3.3.1.2. Análisis elemental e inmediato (contenido de cenizas)..... | 148 |
| 4.3.3.1.3. Microscopía electrónica de barrido | 149 |
| 4.3.3.1.4. Caracterización textural..... | 150 |
| 4.3.3.1.4.1. Adsorción física de N ₂ a -196 °C..... | 150 |
| 4.3.3.1.4.2. Porosimetría de mercurio | 152 |
| 4.3.3.1.4.3. Densidades de mercurio. Porosidad total | 154 |
| 4.3.3.1.5. Caracterización químico-superficial | 155 |
| 4.3.3.1.5.1. Espectroscopía FT-IR | 155 |
| 4.3.3.1.5.2. pH del punto de carga cero..... | 156 |
| 4.3.3.2. Método de activación química..... | 157 |
| 4.3.3.2.1. Rendimiento del proceso | 157 |
| 4.3.3.2.2. Análisis elemental e inmediato (contenido de cenizas)..... | 158 |
| 4.3.3.2.3. Microscopía electrónica de barrido | 158 |
| 4.3.3.2.4. Caracterización textural..... | 159 |
| 4.3.3.2.4.1. Adsorción de N ₂ a -196 °C..... | 159 |
| 4.3.3.2.4.2. Porosimetría de mercurio | 159 |
| 4.3.3.2.4.3. Densidad de mercurio. Porosidad total | 160 |
| 4.3.3.2.5. Caracterización químico-superficial | 161 |
| 4.3.3.2.5.1. Espectroscopía FT-IR | 161 |

| | |
|---|-----|
| 4.3.3.2.5.2. pH del punto de carga cero | 161 |
| 4.4. ADSORCIÓN DE SOLUTOS EN DISOLUCIÓN ACUOSA..... | 162 |
| 4.4.1. Adsorción de ion mercúrico..... | 162 |
| 4.4.1.1. Productos carbonizados de PET, GN y P/G..... | 162 |
| 4.4.1.1.1. Cinética de adsorción | 162 |
| 4.4.1.1.2. Isotermas de adsorción | 164 |
| 4.4.1.2. Carbones activados de PET | 166 |
| 4.4.1.2.1. Cinética de adsorción | 166 |
| 4.4.1.2.2. Isotermas de adsorción | 168 |
| 4.4.1.3. Carbones activados de GN | 171 |
| 4.4.1.3.1. Cinética de adsorción | 171 |
| 4.4.1.3.2. Isotermas de adsorción | 173 |
| 4.4.1.4. Carbones activados de P/G | 175 |
| 4.4.1.4.1. Cinética de adsorción | 175 |
| 4.4.1.4.2. Isotermas de adsorción | 177 |
| 4.4.2. Adsorción de cloruro de mercurio | 179 |
| 4.4.2.1. Productos carbonizados de PET, GN y P/G..... | 179 |
| 4.4.2.1.1. Cinética de adsorción | 179 |
| 4.4.2.1.2. Isotermas de adsorción | 180 |
| 4.4.2.2. Carbones activados de PET | 182 |
| 4.4.2.2.1. Cinética de adsorción | 182 |
| 4.4.2.2.2. Isotermas de adsorción | 185 |
| 4.4.2.3. Carbones activados de GN | 187 |
| 4.4.2.3.1. Cinética de adsorción | 187 |
| 4.4.2.3.2. Isotermas de adsorción | 189 |
| 4.4.2.4. Carbones activados de P/G | 190 |
| 4.4.2.4.1. Cinética de adsorción | 190 |
| 4.4.2.4.2. Isotermas de adsorción | 193 |

| | |
|--|-----|
| 4.4.2.5. Carbones activados de P/G tratados con HNO ₃ | 194 |
| 4.4.3. Adsorción de ion mercúrico y cloruro de mercurio. Comparación de resultados | 196 |
| 4.4.4. Adsorción de bisfenol A..... | 200 |
| 4.4.4.1. Productos carbonizados de PET, GN y P/G | 200 |
| 4.4.4.1.1. Cinética de adsorción | 200 |
| 4.4.4.1.2. Isotermas de adsorción | 201 |
| 4.4.4.2. Carbones activados de PET..... | 202 |
| 4.4.4.2.1. Cinética de adsorción | 203 |
| 4.4.4.2.2. Isotermas de adsorción | 206 |
| 4.4.4.3. Carbones activados de GN | 207 |
| 4.4.4.3.1. Cinética de adsorción | 207 |
| 4.4.4.3.2. Isotermas de adsorción | 209 |
| 4.4.4.4. Carbones activados de P/G | 210 |
| 4.4.4.4.1. Cinética de adsorción | 210 |
| 4.4.4.4.2. Isotermas de adsorción | 212 |
| 4.4.5. Adsorción de fenol | 214 |
| 4.4.5.1. Productos carbonizados de PET, GN y P/G | 214 |
| 4.4.5.1.1. Cinética de adsorción | 214 |
| 4.4.5.1.2. Isotermas de adsorción | 216 |
| 4.4.5.2. Carbones activados de PET..... | 217 |
| 4.4.5.2.1. Cinética de adsorción | 217 |
| 4.4.5.2.2. Isotermas de adsorción | 219 |
| 4.4.5.3. Carbones activados de GN | 221 |
| 4.4.5.3.1. Cinética de adsorción | 221 |
| 4.4.5.3.2. Isotermas de adsorción | 223 |
| 4.4.5.4. Carbones activados de P/G | 224 |
| 4.4.5.4.1. Cinética de adsorción | 224 |

| | |
|--|------------|
| 4.4.5.4.2. Isothermas de adsorción | 226 |
| CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES..... | 229 |
| CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA..... | 239 |

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 MATERIALES POLIMÉRICOS

Los polímeros son sustancias químicas de origen natural o sintético compuestas por una o varias unidades químicas, denominadas monómeros, unidas mediante enlace covalente en un patrón de repetición.

Los polímeros se encuentran presentes en nuestro día a día. De hecho, juegan un papel esencial en nuestras vidas. Los seres humanos se han beneficiado del uso de polímeros desde la antigüedad. Primero procesando polímeros naturales como el caucho natural, ceras y resinas, y posteriormente, desarrollando los termoplásticos modernos como el caucho vulcanizado o el poliestireno (1).

El término polímero engloba a los polímeros naturales y a los sintéticos, pudiendo ser tanto orgánicos como inorgánicos. Los polímeros orgánicos constituyen estructuras básicas como proteínas y ácidos nucleicos y participan en los procesos vitales de la vida. Por ejemplo, las partes sólidas de las plantas están constituidas por polímeros entre los que se incluyen la celulosa, la lignina y diversas resinas. Los polímeros inorgánicos también se encuentran en la naturaleza, los podemos observar formando minerales como el diamante y el grafito. Además, son la base de materiales artificiales como el hormigón, vidrio, papel, plásticos y cauchos (2).

Los polímeros tienen diversas propiedades en función de su estructura química, tamaño, masa molecular y grado de entrecruzamiento de las cadenas. Esta gran versatilidad hace que haya múltiples formas de clasificarlos, por ejemplo:

- **Según su origen:** naturales y sintéticos
- **Según el número de monómeros:** homopolímero y copolímero
- **Según la estructura de la cadena:** lineales, ramificados y entrecruzados
- **Según su respuesta termo-mecánica:** elastómeros, termoplásticos y termoestables

De las anteriores clasificaciones, resulta de mayor utilidad, dadas las características de este trabajo la clasificación en base a su respuesta termo-mecánica. Los elastómeros (o cauchos o hules) se caracterizan por una extensibilidad de largo alcance que es casi completamente reversible a

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

temperatura ambiente. Los termoplásticos cuya formación a temperaturas elevadas es reversible y los termoestables que se someten a cambios irreversibles cuando se calientan.

Los polímeros termoplásticos están formados por cadenas sencillas o ramificadas, que pueden deslizarse unas sobre otras cuando se calientan, por lo que se ablandan, se funden, pueden ser inyectadas en moldes para obtener piezas de la forma deseada y posteriormente pueden volver a fundirse para ser utilizados nuevamente.

Los polímeros termoestables están constituidos por cadenas unidas entre sí por una gran cantidad de enlaces entrecruzados, conformando una red tridimensional que se extiende por toda la pieza del material, aportando gran rigidez a la estructura. El producto enfriado no experimenta ya cambios de forma y puede incluso arder.

La amplia gama de propiedades de estos materiales junto con su bajo coste ha hecho que, en el último siglo, el consumo de polímeros a nivel mundial haya ido aumentando constantemente debido al aumento de la población y al hecho de mejorar las condiciones de vida de las personas.

El campo de aplicaciones de los polímeros es amplio y diverso, va desde envases, tejidos, muebles, útiles y enseres de hogar, hasta piezas técnicas para la industria de la construcción, la automoción, la farmacéutica y la electrónica, pasando por elementos de altísimas exigencias utilizados en la industria aeronáutica (3).

Desde el punto de vista comercial, por su gran relevancia es importante destacar dos materiales poliméricos como la goma y el plástico. Así, la producción global de estos tipos de materiales (en millones de toneladas métricas, TM) ascendió, de acuerdo con el International Rubber Study Group, a 29,4 TM de caucho en 2021 (4). De esta cantidad, 13,8 MT fueron de caucho natural y 15,6 MT fueron caucho sintético. Y a 367 MT para el plástico en 2020 según el último informe elaborado por PlasticsEurope (5). La goma se utiliza principalmente en la fabricación de los neumáticos de los vehículos. Los plásticos, en general, son utilizados en envases, edificios y construcciones, automóviles, etc. (1). Específicamente, a partir de un plástico como el politereftalato de etileno (PET) se producen principalmente fibras sintéticas para ropa (> 60%) y botellas de plástico

($\approx 30\%$) (6). Por otra parte, también tienen gran importancia comercial, debido a la amplia gama de aplicaciones industriales, por ejemplo, la automoción, las mezclas formadas por un plástico como el polipropileno (PP) y una goma como el monómero de metileno propileno dieno (EPDM) (7). El EPDM es un copolímero que está formado de unidades de etileno y propileno como partes de la cadena principal del polímero. La producción mundial en 2020 se estimó en 30,8 MT para el PET y 72,3 MT para PP (5), para el EPDM la producción mundial fue de 1,4 MT en 2020, según Market Research Experts (8).

Al final de la vida útil, el PET, las gomas de neumáticos fuera de uso (GN) y las mezclas de PP/EPDM (P/G) terminan siendo desechados y, de acuerdo con su consumo, se generan grandes cantidades de materiales de desecho, cuyo destino final depende, de entre otros factores, del nivel de desarrollo económico y tecnológico de cada país. El PET, la GN y el P/G desechados pueden ser abandonados por doquier o recogidos y apilados en vertederos y en desguaces de coches. Debido a que los termoplásticos de poliolefinas no son materiales biodegradables (9,10), tienen un prolongado impacto medioambiental con posibles efectos dañinos sobre la salud humana. De hecho, la naturaleza tarda más de 500 años en descomponer un neumático en el mejor de los casos.

1.2. MATERIALES DE PARTIDA

1.2.1. PET

PET es la abreviatura de Tereftalato de Polietileno, del inglés “Polietilen Tereftalato”. También es nombrado como politereftalato de etileno, polietilentereftalato o polietileno tereftalato. Es un polímero termoplástico de alta calidad y de cadena lineal cuya unidad estructural es mostrada en la Fig. 1.1. Su fórmula es $(C_{10}H_8O_4)_n$ correspondiendo a la de un poliéster aromático.

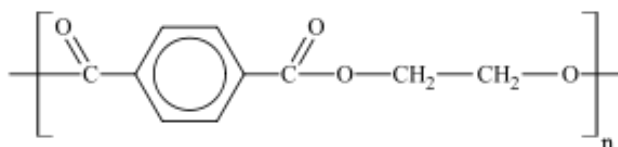


Figura 1.1. Unidad estructural del PET.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El PET fue producido por primera vez en Alemania en el año 1941 por los científicos británicos J.R. Whinfield y J.T. Dickson, quienes lo patentaron como polímero para la fabricación de fibras. Los dos científicos junto con W.K. Birtwhistle y C.G. Ritchie they prepararon la primera fibra de poliéster, conocida como Terileno, en 1941. La segunda fibra de poliéster fue el Dacrón de DuPont. A partir de 1946 se empezó a utilizar industrialmente como fibra y su uso textil ha continuado hasta la actualidad. En 1952 se comenzó a emplear en forma de film para envasar alimentos. La producción comercial de fibra de poliéster comenzó en el año 1955. Este hecho propició el crecimiento de la demanda del producto a escala mundial y la diversificación de sus posibles usos. De forma paralela, se continuó con el desarrollo de la tecnología del PET hasta lograr un alto nivel de sofisticación. Pero la principal aplicación que significó su introducción en el mercado fue su uso en envases rígidos, a partir de 1976. El PET pudo abrirse camino gracias a su aptitud para la fabricación de envases, transparentes y resistentes, como son las botellas para bebidas como por ejemplo el agua mineral y los refrescos carbonatados. Sin embargo, el PET ha tenido un desarrollo extraordinario para embalajes. Desde entonces, el PET se ha diversificado en múltiples sectores sustituyendo a materiales tradicionalmente implantados o planteando nuevas alternativas de envasado que eran impensables hasta el momento. Esta diversificación tan importante ha originado que el PET haya experimentado un gran crecimiento en su consumo y que siga siendo el material de embalaje que mayores expectativas de crecimiento presenta en la actualidad a nivel mundial. Datos recientes indican que el consumo mundial de PET es de aproximadamente 25 MT al año. De esta cantidad, el 71% se destina a la obtención de botellas para agua mineral, bebidas carbonatadas y de otro tipo. Se espera que los envases de PET crezcan en los próximos años, dado que se utilizan cada vez más como sustitutos de los envases de vidrio y metal. El factor que impulsa el uso de envases de PET en los países en desarrollo es el aumento de los ingresos disponibles y el cambio de estilo de vida. El cambio de tendencia de las botellas de PET se debe a que la generación joven reclama más envases para llevar, que sean livianos, fáciles de usar y de una porción más pequeña (11).

1.2.1.1. Importancia medioambiental del reciclado de PET

El PET es uno de los materiales de envasado que más ha aumentado su consumo en los últimos años y que debido a sus características es interesante

reciclar, existiendo una gran demanda del producto reciclado para distintas aplicaciones como la producción de piezas de automóviles, nuevos envases PET, equipaje, ropa, etc.

El reciclado del envase de PET es una medida viable tanto desde el punto de vista técnico como desde el punto de vista del Medio Ambiente, ya que da lugar a un producto de importante valor añadido y que contribuye a disminuir la producción de residuos que persisten en el Medio Ambiente. De hecho, los residuos plásticos no son susceptibles de asimilarse de nuevo en la naturaleza. Debido a esto, se ha establecido el reciclado de dichos productos plásticos, que consiste de forma básica en recolectarlos, limpiarlos, seleccionarlos por tipo de material y fundirlos de nuevo para usarlos como materia prima adicional, alternativa o sustituta para el modelado de otros productos. En definitiva, el reciclaje de PET puede ser útil para el desarrollo sostenible, ayudando a lograr un equilibrio entre la producción de plástico y el ecosistema que se ve perturbado por el exceso de su producción. El reciclaje de PET puede ayudar a reducir la dependencia del petróleo y gas natural, reducir los residuos oceánicos y de vertedero y las emisiones de gases de efecto invernadero a la atmósfera.

Algunos plásticos como el poliestireno no son recuperables, y una práctica frecuente que tiene efectos perjudiciales para el Medio Ambiente es la incineración de los mismos. El proceso tiene lugar con liberación de calor, consumo de aire y desprendimientos de compuestos volátiles. En el caso de la incineración de fibras de poliéster se emite HCN (ácido cianhídrico) en los gases de combustión y en el caso del PVC, se genera HCl. Cuando la combustión de los plásticos es incompleta el resultado es la obtención de un hollín. Otros plásticos contienen aditivos que en el proceso de incineración generan cenizas que son perjudiciales para el suelo, debido a que modifican su composición y pH. Como consecuencia de la combustión de los plásticos, la parte del Medio Ambiente que más se ve afectada es la atmósfera, ya que se liberan gases (dióxido de azufre, ácidos orgánicos, etc.) que son perjudiciales para la misma.

1.2.1.2. Métodos de recuperación de PET

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

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

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

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

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

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

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

1.2.1.3. Aplicaciones del PET reciclado

Uno de los factores que más está contribuyendo al desarrollo del reciclado del PET es la gran variedad de sus aplicaciones, lo que determina que exista una importante demanda de este producto. Entre las más relevantes está la fibra textil, las láminas para fabricación de blísteres y cajas, los flejes para productos

voluminosos, los envases para productos no alimentarios, los envases multicapa para alimentos y los envases para alimentos. Una aplicación no por reciente y novedosa menos importante es el uso del PET como materia prima para la fabricación de materiales carbonosos adsorbentes.

La demanda de PET reciclado ha hecho que se incremente de forma importante la capacidad y el número de las plantas de reciclado. Según la Asociación de Resinas de PET (PETRA) la tasa de reciclaje de PET en la UE es del 52% (12). En 2019 se reciclaron a nivel mundial casi 1,8 MT de PET (13) y se espera que estos valores aumenten progresivamente en los próximos años.

Como en el caso de otros materiales, el principal problema que limita un mayor crecimiento de la producción de PET reciclado radica en la recuperación de los envases posconsumo. Desafortunadamente, el reciclaje de residuos sigue siendo una tarea pendiente. Esto significa que muchos de los residuos terminan en vertederos en lugar de ser reciclados para nuevos usos. Una mayor incidencia en este tema se traduciría en un aumento significativo de las cantidades recuperadas, que servirían para abastecer a la industria recicladora, y en consecuencia incrementar la producción del producto reciclado.

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

1.2.2. Goma de neumático fuera de uso

Los neumáticos fuera de uso (GN) son aquellos que se han convertido en residuos, es decir, que han sido desechados bien porque la superficie de caucho se haya desgastado por su uso o su estructura interna haya perdido total o parcialmente sus características y no cumpla con los requisitos de la normativa vigente, o bien porque hayan sido sustituidos por neumáticos nuevos.

En España se generan unas 300.000 toneladas de neumáticos usados al año (14). De esta cantidad, unas 200.000 toneladas se reciclan anualmente (15) gestionándose de la siguiente forma: un 12% se prepara para ser reutilizados (segunda mano y recauchutado), un 52,8% se destina a reciclaje y valorización

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

material y el 35,2% restante para valorización energética (16). En el 2019, se recogieron en Extremadura 8.102,75 toneladas de neumáticos fuera de uso (17). Por último, se debe tener en cuenta la fracción de GN generados anualmente y que no se reciclan, así como, el gran volumen de neumáticos acumulados en los vertederos.

Los neumáticos están compuestos fundamentalmente por cuatro materiales: caucho/goma (60-65% en peso), negro de carbón (25-35% en peso) y gran cantidad de aceleradores y cargas que se añaden en el proceso de fabricación.

Los neumáticos de vehículos son principalmente de caucho natural y caucho sintético tales como la goma de caucho natural y el copolímero de estireno-butadieno. El primero se extrae del árbol Hevea y posee propiedades elásticas, mientras que el segundo generalmente es derivado de productos del petróleo (18).

El negro de carbón tiene una estructura de carbón amorfo y es producido principalmente por combustión parcial de hidrocarburos fósiles. Actúa principalmente para fortalecer y dar resistencia a la abrasión al caucho.

El porcentaje restante del neumático se debe a orgánico (aproximadamente 7% en peso) y cargas inorgánicas (alrededor del 3% en peso) debido a la adición de un aceite extendedor (una mezcla de compuestos aromáticos, hidrocarburos nafténicos y parafínicos) para suavizar el caucho y mejorar su trabajabilidad. De forma general, se puede decir que dependiendo de la marca comercial y el uso específico del neumático se pueden agregar más de cien compuestos diferentes a este (19,20). Los aceleradores se agregan generalmente hacia el fin del ciclo de mezclado cuando la temperatura del mezclador está disminuyendo (21).

La obtención de neumáticos implica un proceso de vulcanización donde tiene lugar una reacción irreversible entre el elastómero, el azufre y otros productos químicos que da lugar a enlaces cruzados entre las cadenas moleculares de elastómeros y la formación de una red química tridimensional. Son materiales termoestables sólidos, insolubles e infusibles (22), lo que da como resultado una alta resistencia y elasticidad que hace difícil la descomposición del neumático. Por lo general, el contenido de azufre del caucho del neumático está alrededor de 1,5% en peso (20). Un acelerador, compuesto de azufre orgánico, se agrega junto con ZnO y ácido esteárico, como catalizador, para controlar el proceso de vulcanización y también para mejorar las propiedades del caucho (19,20,23,24). Otros compuestos

inorgánicos incluyen rellenos de arcilla, calcio y carbonatos de magnesio y silicatos, así como una variedad de materiales de pigmentos inorgánicos (25).

1.2.2.1. Importancia medioambiental de GN

En la actualidad se produce un gran volumen de neumáticos cada año. Los datos más recientes estiman que en 2018 las ventas de neumáticos en todo el mundo han superado los 3,5 billones de unidades (26). Esta masiva fabricación de neumáticos y la dificultad para eliminarlos una vez usados, constituye uno de los problemas medioambientales más graves de los últimos años en todo el mundo. Los neumáticos usados como residuo es un problema real al que debe encontrarse una solución urgente y tal vez definitiva, no perjudicial para el medio ambiente.

Esta problemática ha ocasionado que gobiernos de todo el mundo modifiquen sus normativas con vistas a ofrecer una solución a este problema. En lo que respecta a la legislación española, ha sido aprobado el Real Decreto 731/2020, de 4 de agosto, por el que se modifica el Real Decreto 1619/2005, de 30 de diciembre, sobre la gestión de neumáticos fuera de uso. El objetivo de esta nueva normativa es pasar a un modelo de economía circular en la gestión de los GN. Entre las novedades incorporadas con este Real Decreto 731/2020, se encuentra la obligatoriedad de reutilizar y reciclar los neumáticos fuera de uso siempre que sea posible hasta que finalmente sean valorizados. Además, los neumáticos de gran tamaño (diámetro superior a 1.400 mm) ya no se pueden depositar en vertedero como ocurría con la legislación anterior. Con ello, todos los neumáticos, excepto los de bicicleta, deben ser reutilizados y reciclados dando en todo caso prioridad a la reutilización.

La acumulación incontrolada de GN en vertederos, que pueden incluso no ser autorizados, es una fuente de emisión de sustancias tóxicas por descomposición, incineración o incendios accidentales, que pueden contaminar el aire, el suelo y el agua (27). En la incineración de GN se generan contaminantes ambientales que son perjudiciales para la salud humana. Destacan por su peligrosidad el hollín, sustancias inorgánicas (óxidos de carbono, óxidos nitrógeno, dióxido de azufre, óxidos de cinc, óxidos de plomo, etc.) y sustancias orgánicas (xileno, benceno, fenoles, etc.); además de partículas sólidas y aceite tóxico (28,29). El hollín contiene cantidades importantes de hidrocarburos aromáticos policíclicos,

considerados como sustancias altamente cancerígenas. En la incineración de los GN, a partir de la materia inorgánica presente en los mismos se generan cenizas que pueden ser también peligrosas (30). Muchas especies químicas son solubles en agua, pasando a la cadena trófica y de ahí a los seres humanos. El cinc es particularmente tóxico para la fauna acuática. Otros efectos potencialmente nocivos de este tipo de materiales suelen estar relacionados con el uso de aditivos químicos durante su producción. Tales aditivos incluyen plastificantes de ftalato, retardantes de llama bromados, dioxinas, bifenilos policlorados (PCB), bisfenol A (BPA), que son disruptores endocrinos (31–33). Por otra parte, la acumulación de neumáticos hace que proliferen mosquitos, roedores y otros animales dañinos. Los mosquitos por picadura transmiten fiebres y encefalitis, y su población puede llegar a ser 4.000 veces mayor en el agua estancada de un neumático que en la naturaleza. Por último, los neumáticos son piezas excesivamente grandes y pesadas para que puedan ser tratadas en instalaciones de tratamiento de basuras, en las que producen distorsiones debido a su tamaño y composición.

1.2.2.2. Métodos de recuperación y destrucción de GN

En la actualidad existen diferentes métodos para la recuperación de neumáticos y la destrucción de sus componentes peligrosos. Entre los diversos métodos de recuperación destacan (34):

- Trituración mecánica: Proceso mecánico en el que los productos resultantes son de alta calidad y limpios de todo tipo de impurezas, lo que facilita el uso de estos materiales en nuevos procesos y aplicaciones. La trituración mecánica es el paso previo a los distintos métodos de recuperación y valorización de los residuos de neumáticos.
- Termólisis: los materiales de residuos de neumáticos son sometidos a un calentamiento en un medio que carece de oxígeno. Las elevadas temperaturas y la ausencia de oxígeno dan lugar a la destrucción de los enlaces químicos, apareciendo entonces las cadenas de hidrocarburos. Con este proceso, se obtienen nuevamente los componentes originales del neumático, es decir, se consigue la completa recuperación de los componentes del neumático. Se obtienen metales, carbones e hidrocarburos gaseosos, que pueden volver a las cadenas industriales, ya sea en la producción de neumáticos u otras actividades.

- Pirólisis: Poco extendido, debido principalmente a los problemas técnicos de separación de los compuestos carbonatados que se producen en el proceso y al alto coste. De acuerdo con los datos facilitados por la empresa Chemysis SA, este procedimiento (etapa piloto) está operativo en Taiwán desde 2002 con cuatro líneas de pirólisis que permiten reciclar 9.000 toneladas/año. En la actualidad el procedimiento ha sido mejorado y es capaz de tratar 28.000 toneladas de neumáticos usados/año, a través de una sola línea.
- Incineración: Proceso por el que tiene lugar la combustión de los materiales orgánicos del neumático a altas temperaturas en hornos con materiales refractarios de alta calidad. Es un proceso costoso que presenta el inconveniente de la diferente velocidad de combustión de los distintos componentes y la necesidad de depuración de los residuos, por lo que no resulta fácil de controlar y además es contaminante. En este proceso exotérmico se genera calor que puede ser usado como energía. Con este método, los productos contaminantes que se producen, comentados en el apartado anterior, son muy perjudiciales para la salud humana y el medioambiente.
- Neumáticos convertidos en energía eléctrica: Los residuos de neumáticos una vez preparados, son convertidos en energía eléctrica que puede utilizarse en la propia planta de reciclaje o conducirse a otras instalaciones distribuidoras. Los residuos se introducen en una caldera donde tiene lugar su combustión. El calor liberado provoca que el agua existente en la caldera se convierta en vapor de alta temperatura y presión que se conduce hasta una turbina. Al expandirse mueve la turbina y el generador acoplado a ella produce la electricidad, que tendrá que ser transformada posteriormente para su uso directo.

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

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

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

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

Ahora bien, la recuperación del caucho no es la única posibilidad de reciclaje que permite la goma de neumático. Así, en las Tablas 1.1. y 1.2. se encuentran los datos de composición.

Tabla 1.1. Composición de un neumático (elementos).

| Componentes | Automóviles/% en peso | Camiones/% en peso |
|--------------------|------------------------------|---------------------------|
| Peso (medio)/kg | 7-8 | 16-20 |
| Carbono | 70-75 | 68-72 |
| Hidrógeno | 6-7 | 5-6 |
| Azufre | 1-2 | 1-2 |
| Inertes (relleno) | 3-4 | 2-3 |
| Hierro | 10-12 | 20-22 |

Tabla 1.2. Composición de un neumático (componentes).

| Material | Automóvil | Camión |
|-----------------|------------------|---------------|
| Hidrocarburo | 48,0 | 45,0 |
| Negro de humo | 22,0 | 22,0 |
| Acero | 15,0 | 25,0 |
| Textil | 5,0 | - |
| Óxido de cinc | 1,2 | 2,1 |
| Azufre | 1,0 | 1,0 |
| Varios | 8,0 | 6,0 |

A la vista de estos datos de composición se deduce que el neumático es de por sí un residuo complejo desde el punto de vista de la composición química. Es de hacer notar el hecho de que el elemento químico más abundante en los

neumáticos sea con mucha diferencia el carbono, cuyo contenido es del 70-75% para los automóviles y del 68-72% en el caso de los camiones.

1.2.2.3. Aplicaciones de la GN

Durante el proceso de granulación, el acero es retirado mediante separadores magnéticos y reciclado como materia prima para la fabricación de acero por parte de la industria siderúrgica debido a su elevada calidad. Por otro lado, la fracción textil del neumático es separada mediante mesas densimétricas o sistemas de aspiración, siendo el principal destino la valorización energética (16). Desde el punto de vista térmico, los neumáticos tienen un poder calorífico (35 MJ/Kg) similar al del carbón (30 MJ/Kg). Sin duda, el mayor mercado de la goma es su utilización como combustible sólido en sustitución del carbón, principalmente en fábricas de cemento, ladrillo, papel, acerías, etc. y en centrales de producción de vapor y energía eléctrica (35).

Los materiales que se obtienen tras el tratamiento de los residuos del neumático, una vez separados los restos aprovechables en la industria, pueden ser usados como parte de los componentes de las capas asfálticas que se usan en la construcción de carreteras (36) con lo que se consigue disminuir la extracción de áridos en canteras. También se utilizan en elementos de seguridad vial y pantallas antirruido (35). Actualmente, la goma de neumáticos es utilizada también en pavimentos de patios o campos de recreo, tejados con cubiertas de goma, sistemas de drenaje, esteras y felpudos para el recubrimiento de suelos. Dado que el neumático es un material muy complejo, en lo que a su composición química se refiere, el número de posibles aplicaciones es muy elevado y va creciendo continuamente, como en usos deportivos, aislantes, cables de freno, compuestos de goma, suelas de zapato, bandas de retención de tráfico, compuestos para navegación o modificaciones del betún (16,18,37). En cualquier caso, se ha de señalar que el número de aplicaciones de la GN se encuentra limitado, entre otros factores, por la estructura química irreversible del producto vulcanizado, ya que los enlaces cruzados C-S y S-S existentes entre las cadenas poliméricas tan solo permiten que el material pueda ser reutilizado una o dos veces.

1.2.3. PP/EPDM

El PP/EPDM es una mezcla de un plástico y de una goma compuesta por polipropileno (PP) y un copolímero de etileno, propileno y una pequeña cantidad de monómeros de dienos no conjugados, los cuales proporcionan las posiciones para los enlaces cruzados en el proceso de vulcanización (EPDM). El PP/EPDM (P/G) es un polímero con viscoelasticidad (conocido elastómero), es decir, un material que al mismo tiempo posee viscosidad y elasticidad. Los elastómeros pueden ser termoestables o termoplásticos, según que el entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas tenga lugar mediante un enlace químico covalente fuerte o mediante un enlace físico intermolecular muy débil por fuerzas de van der Waals o enlace de hidrógeno; este último entrecruzamiento es reversible, al contrario de lo que sucede con el primero de ellos. Las mezclas de P/G son productos vulcanizados pertenecientes a la familia de los elastómeros termoplásticos. Éstos son una clase de polímeros o una mezcla física de polímeros (en general, un plástico y una goma). Son compuestos poliméricos que presentan un comportamiento termoplástico en estado fundido y propiedades elastoméricas en un intervalo amplio de temperaturas. En las citadas mezclas, las partículas de EPDM se encuentran dispersas en una matriz continua de PP, siendo el sistema de carácter multifásico. Normalmente, las partículas de EPDM están presentes en una cantidad relativamente alta del 50-70% en peso (38). El PP es uno de los elastómeros termoplásticos más utilizados (1), mientras que el EPDM ocupa el tercer lugar en el consumo mundial de caucho sintético después del caucho de estireno-butadieno y butadieno (39).

Los elastómeros termoplásticos son polímeros que poseen un gran número de aplicaciones, como en electrodomésticos, automóviles, edificios y construcciones, alambres y cables, superficies de suave contacto (pistas de nieve), catéteres, etc. La mayor ventaja de estos polímeros es la facilidad con la que pueden ser reutilizados y reciclados. Como para cualquier otra goma, la mejor forma de reciclado del EPDM es efectuando primero la desvulcanización del producto, lo cual puede realizarse mediante procesos químicos, térmicos, termomecánicos y ultrasónicos; sin embargo, todos ellos son bastante costosos e inapropiados para aplicaciones comerciales. La mejor alternativa consiste precisamente en mezclar la goma con un material que sea capaz de flotar bajo los efectos del calor y la presión, de tal manera que pueda ser formateado en objetos

que sean de utilidad y baratos; lo cual puede conseguirse mezclando la goma finamente dividida con plásticos, junto con los aditivos necesarios.

El Environmental Working Group clasifica el PP como una sustancia moderadamente peligrosa. El PP presenta alta tolerancia al calor y como tal no parece lixiviar muchos de los productos químicos como sucede con otros productos plásticos (33). Sin embargo, mediante el calentamiento lento y bajo la exposición a los productos de degradación térmica, el PP es un polímero altamente tóxico (40). El EPDM, como otras gomas, no es peligroso para la salud, salvo cuando se calienta.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, cualquier escenario futuro en el que los materiales poliméricos no jueguen un papel cada vez más importante en la vida humana es poco realista. Ello hace necesario la búsqueda de soluciones encaminadas a la gestión de los grandes volúmenes de estos residuos.

Como se ha indicado anteriormente, los tres materiales de desecho de origen industrial derivados de polímeros tienen un impacto perjudicial fuerte y duradero en el medio ambiente, que puede mitigarse en cierta medida con una gestión adecuada en el uso de los materiales.

Hoy en día, la eliminación de residuos de caucho y plástico representa un problema ambiental importante en todo el mundo porque para su reducción, el desarrollo de tecnologías ambientalmente aceptables y rentables es un desafío difícil debido a las complejidades inherentes a la reutilización de polímeros (41). Como la mejor alternativa, se incentivó el reciclaje hace aproximadamente una década (42–45). De hecho, desde el punto de vista del consumo de energía y las cuestiones ambientales, el reciclaje de polímeros es la forma más eficiente de gestionar estos materiales de desecho (46). Los métodos de reciclaje de neumáticos y desechos plásticos se han revisado con frecuencia anteriormente (46–55). En la actualidad, sin embargo, los desechos plásticos en una medida mucho mayor todavía no se reciclan en absoluto, sino que se incineran, se depositan en vertederos o ingresan al medio ambiente natural (56,57). En el caso del reciclaje de caucho, como opción, el caucho de desecho se puede mezclar con resinas termoplásticas para producir compuestos de elastómero termoplástico, pero, sin embargo, estos materiales muestran un rendimiento mecánico deficiente (46).

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Un método de reciclado de materiales poliméricos se basa en su conversión en adsorbentes carbonosos de valor añadido, como el carbón activado (58–60). Aunque el proceso de preparación de este material de carbono poroso es un procedimiento que consume energía, ofrece ventajosamente la posibilidad de convertir materiales poliméricos en productos respetuosos con el medio ambiente con propiedades ajustadas para una gama más amplia de usos de laboratorio y aplicaciones industriales. Además, tales productos pueden ser modificados químicamente y regenerados térmicamente para el beneficio de una vida útil renovada más prolongada. Posteriormente, dado que el reciclaje retrasa en lugar de evitar la disposición final, los materiales sobrantes al final de la vida útil pueden eliminarse en última instancia de forma permanente solo mediante métodos térmicos destructivos de pirólisis o combustión, como se sugirió anteriormente para los desechos plásticos (56). Sin embargo, el caucho de neumáticos y el plástico de tereftalato de polietileno como tales no parecen ser materiales adecuados o muy atractivos para la pirólisis (53). En el caso de los carbones activados, en comparación con sus precursores de caucho y plástico antes mencionados, la incineración en términos relativos sería un proceso más amigable y aceptable debido a la emisión mitigada de contaminantes ambientales. Además, las cenizas de partículas peligrosas que surgen del proceso de incineración de los carbones activados podrían utilizarse más, por ejemplo, como fuente de compuestos químicos inorgánicos.

Por ende, el interés de este trabajo reside en el aprovechamiento de las botellas de plástico PET, la GN y las mezclas de P/G para la obtención de materiales carbonosos adsorbentes (MCA) mediante distintos métodos físicos y químicos, que se describen más adelante en esta memoria.

1.3. MATERIALES CARBONOSOS ADSORBENTES

El término carbón activado (CA) está indicado para materiales porosos constituidos mayoritariamente por carbono y que poseen una gran superficie interna. Prácticamente, cualquier material orgánico con una proporción alta de carbono es susceptible de ser transformado en CA. Este material, debido a sus propiedades texturales y químico superficiales, es capaz de adsorber especies químicas tanto de naturaleza inorgánica como orgánica en fase gaseosa y en fase líquida (61).

Los MCA tienen un gran número de aplicaciones, utilizándose en procesos de separación y almacenamiento de gases, catálisis y tratamientos de descontaminación de agua.

La creciente demanda de productos altamente purificados requiere el desarrollo tecnológico de métodos de separación cada vez más selectivos y el entendimiento de los procesos físicos y químicos que tienen lugar. Actualmente, los materiales que se usan principalmente en los métodos de separación y purificación son los adsorbentes porosos basados en zeolitas y los de naturaleza carbonosa. En ambos casos, su estructura microporosa permite la separación basada en el tamaño y/o forma de las moléculas de los componentes que se pretenden separar, aunque los materiales carbonosos presentan ventajas como selectividad por la forma (moléculas planas), alta hidrofobicidad, alta resistencia en medios alcalinos y ácidos y estabilidad térmica a temperaturas más altas en atmósferas inertes.

Algunas de las características más importantes que tiene que reunir un adsorbente carbonoso son:

- Elevada capacidad de adsorción
- Fácil obtención de la materia prima y bajo coste del proceso de fabricación
- Alta resistencia en medios alcalinos y ácidos
- Propiedades físicas y tamaños de partícula adecuados para garantizar la facilidad de manejo y la resistencia mecánica
- Fácil regeneración

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

1.3.1. Constitución química

Los materiales carbonosos adsorbentes como el CA no están constituidos exclusivamente de carbono, si bien, este es el elemento químico más abundante en los mismos constituyendo hasta aproximadamente un 90% en peso de la composición del material. El CA contiene también otros elementos químicos, los cuales pueden encontrarse dispersos en su parte material o enlazados a átomos de carbono. En relación con la constitución química del CA se suele distinguir entre las dos fracciones siguientes:

- Una fracción inorgánica, que por oxidación en aire a altas temperaturas durante un cierto tiempo da lugar a la formación de cenizas constituidas por óxidos metálicos y pequeñas cantidades de sulfatos, carbonatos, etc.
- Y una fracción orgánica, que es la más importante y abundante de las dos, constituida principalmente por carbono y otros elementos químicos como H, N, O, S, etc., conocidos generalmente como heteroátomos, en proporciones variables, los cuales se enlazan a átomos de carbono sobre todo superficiales y forman diferentes grupos funcionales.

La constitución química y la proporción de ambas fracciones dependen tanto del material precursor como del método y condiciones de preparación del carbón y/o modificaciones posteriores a las que pueda ser sometido éste (62–64).

1.3.2. Naturaleza química de la superficie

En términos generales, la superficie de un CA 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 (Fig. 1.2.). Dichos grupos influyen en el carácter ácido-base del carbón, en una medida según su naturaleza química, concentración y su fortaleza ácido-base.

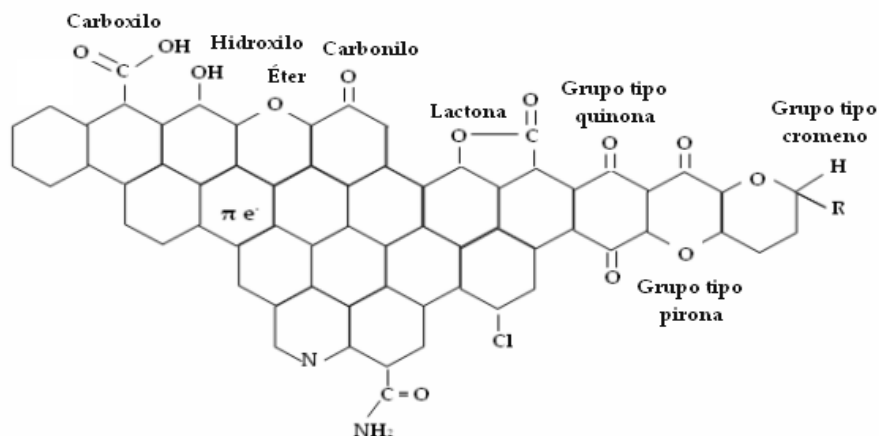


Figura 1.2. Representación esquemática de los principales grupos superficiales que pueden encontrarse en un carbón activado.

Los grupos funcionales presentes en el CA 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) 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 superficiales (64). 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 del carbón (65,66). Otros autores (67–69), sin embargo, identifican también la basicidad de los CAs con los centros básicos de Lewis originados por los electrones tipo π deslocalizados de los anillos aromáticos, lo que justificaría el carácter básico de algunos carbonos libres de oxígeno.

1.3.3. Textura porosa

Las unidades estructurales que componen un CA presentan un orden de corto alcance, de unos pocos nanómetros. Estas unidades no se encuentran apiladas de forma ordenada, sino que tridimensionalmente se encuentran orientadas al azar; formando lo que se conoce como estructura turbostrática, término acuñado por Biscoe y Warren (70). Este desorden tridimensional, tanto de las capas como de las unidades estructurales, da lugar a huecos o espacios que constituyen los poros del CA (64). En la Fig. 1.3. se observa uno de los modelos propuestos para la estructura del CA.



Figura 1.3. Esquema de la microestructura de un carbón activado.

El contorno de difracción de un CA exhibe picos anchos y ausencia de picos pronunciados que revelan una estructura predominantemente amorfa (71,72).

Los CAs son materiales muy porosos debido a los espacios existentes entre los microcristales grafiticos. Los microcristales grafiticos suelen presentar como dimensiones más frecuentes un grosor de 9 ($10 \text{ \AA} = 1 \text{ nm}$) a 12 \AA y una anchura comprendida entre 20 y 23 \AA . Dado el gran número de imperfecciones de la estructura del CA, 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 presentes en el sólido) que puede haber en un CA y en general en cualquier material poroso, fueron clasificados primero por M.M. Dubinin (73) según su anchura en microporos (d , distancia entre dos paredes opuestas de poros con forma de rendija $< 20 \text{ \AA}$), mesoporos ($20 < d < 500 \text{ \AA}$) y macroporos ($d > 500 \text{ \AA}$). Esta clasificación, que está relacionada con el mecanismo de adsorción, fue aceptada posteriormente por la IUPAC (74). En el caso de los microporos, M.M. Dubinin fue más lejos e hizo la distinción entre microporos propiamente dichos ($d < 7-8 \text{ \AA}$) y supermicroporos ($8 < d < 15-20 \text{ \AA}$), siendo estos últimos poros intermedios entre los microporos y los mesoporos (75).

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. Por tanto, los poros más pequeños no suelen desembocar al exterior y 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 (Fig. 1.4.). En el CA se pueden encontrar poros con forma cilíndrica, de cuello de botella, etc. El volumen de poros se evalúa como el espacio vacío o hueco presente en el sólido (76). La distribución de la porosidad se refiere a la distribución de los poros presentes en un sólido por tamaños (micro-, meso- y macroporos). Los microporos son los responsables de las grandes superficies internas que poseen los CAs, que en algunos casos llegan a los $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (77). En las paredes de estos poros es donde se produce la mayor adsorción de moléculas tanto en fase gas como en fase líquida. Los mesoporos y macroporos constituyen los canales que permiten el acceso de las moléculas o iones de adsorbato desde el exterior hasta el interior del sólido. En definitiva, los microporos determinan la termodinámica del proceso de adsorción y los poros de mayor tamaño su cinética.

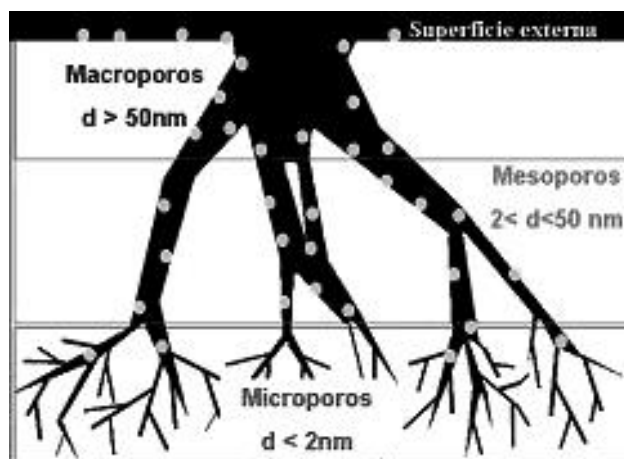


Figura 1.4. Representación de la estructura porosa de un carbón activado y clasificación de los poros según su tamaño.

Se puede pensar que a mayor superficie específica mejor son las características adsorbentes del CA, debido a que hay más centros activos disponibles para la adsorción del adsorbato. Sin embargo, esto no es siempre así, ya que se puede producir el “efecto de tamiz molecular”. Es decir, puede ocurrir que el tamaño de las moléculas del adsorbato sea más grande que el tamaño del poro del adsorbente y por tanto no toda la superficie es accesible para las moléculas.

1.3.4. Precursores

En principio, cualquier material orgánico con proporciones relativamente altas de carbono es susceptible de ser transformado en CA. Los CAs obtenidos industrialmente pueden provenir de madera y residuos forestales u otros tipos de biomasa (turba, lignito y otros carbones minerales) así como de diferentes polímeros y fibras naturales o sintéticas. Existen, no obstante, algunas limitaciones. No serán adecuados para preparar CAs aquellos materiales carbonosos que pasen por un estado fluido o pseudo-fluido durante su carbonización, dado que durante la resolidificación de esta fase suelen formarse estructuras ordenadas en los carbones resultantes. No resultan adecuados, por tanto, los carbones coquizables, salvo que se eliminen sus propiedades coquizantes mediante una oxidación previa, por ejemplo. Los factores que hay que tener en cuenta para elegir un precursor adecuado son: buena disponibilidad y bajo coste, bajo contenido en materia mineral y que el carbón resultante posea unas buenas propiedades mecánicas y capacidad de adsorción. Los residuos de madera, las cáscaras de coco y frutos secos, así como las semillas de algunas frutas junto con los carbones minerales y el coque de petróleo, son los precursores más usados.

1.3.5. Métodos de preparación

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

1.3.5.1. Etapa de carbonización

La carbonización del precursor consiste en un proceso de pirólisis, es decir un tratamiento térmico a elevada temperatura en ausencia de oxígeno. Durante este proceso se desprenden sustancias volátiles, entre las que se encuentran el vapor de agua, el hidrógeno o el metano, mientras que el residuo sólido resultante incrementa su contenido en carbono.

La estructura del producto carbonizado está formada fundamentalmente por anillos aromáticos, los cuales se agrupan constituyendo láminas o capas

grafénicas más o menos paralelas, en una disposición similar a la del grafito. No obstante, existen diferencias significativas entre la estructura del carbonizado y la del grafito, principalmente en lo referente al tamaño y ordenamiento espacial de las capas. En el carbonizado las capas grafénicas exhiben un orden de corto alcance, en torno a unos pocos nm, junto con un ordenamiento tridimensional al azar de las mismas. El desorden de semejante estructura es el responsable directo de los poros, intersticios y espacios libres de materia existentes en el producto carbonizado. En consecuencia, este último posee una porosidad incipiente, escasamente desarrollada y bloqueada por alquitranes resultantes de una pirólisis incompleta del precursor. Para obtener un producto final con un buen desarrollo de la porosidad es necesario un proceso de activación.

1.3.5.2. Etapa de activación

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 (78). Es preciso destacar que en los últimos años también se ha procedido a la preparación de carbones activados a partir de diversos precursores lignocelulósicos por vías alternativas, como por ejemplo la combinación de una activación química previa con una física posterior (78,79) o la realización conjunta de la pirólisis y activación física con vapor de agua en una única etapa (80–82).

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

1.3.5.2.1. Método de activación física

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

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

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

Los agentes activantes físicos más empleados son gases oxidantes como oxígeno, aire, dióxido de carbono, vapor de agua o sus mezclas, los cuales son capaces de reaccionar químicamente con átomos de carbono del material carbonizado, eliminando algunos de ellos e induciendo de este modo el desarrollo de la porosidad. Entre ellos, probablemente el más utilizado es el dióxido de carbono, ya que se trata de un gas limpio, fácil de manejar y que permite un mejor control del proceso de activación debido a la baja velocidad de reacción a temperaturas en torno a 800 °C (83). En este sentido, la temperatura de activación es un parámetro experimental de vital importancia en la preparación de carbón activado, dependiendo tanto del agente activante como del carbonizado a activar. En concreto, el rango de temperaturas de activación suele oscilar entre 350 y 550 °C cuando se activa con oxígeno o aire, mientras que la activación con dióxido de carbono y vapor de agua requiere normalmente temperaturas comprendidas entre 750 y 950 °C.

De acuerdo con los estudios realizados por M.M. Dubinin y E.D. Zaverina (84,85) sobre el proceso de activación física de carbonizados, pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Para grados de quemado (burn-off) inferiores al 50%, el principal efecto de la activación es la gasificación del alquitrán que se encuentra bloqueando los poros del carbonizado, lo que provoca el consiguiente desarrollo de la microporosidad.
- Para grados de quemado superiores al 75%, el efecto más significativo es el quemado y destrucción de las paredes de poros adyacentes, lo que se traduce en un ensanchamiento de los mismos y, en consecuencia, en un desarrollo de la meso- y macroporosidad a costa de una reducción de la microporosidad.

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

Por ello, el porcentaje de quemado del carbón activado suele considerarse a menudo como una estimación aproximada del grado de activación alcanzado (86), el cual depende tanto del agente activante como de la temperatura de activación.

1.3.5.2.2. Método de activación química

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

La característica común a los diversos agentes activantes químicos es su comportamiento deshidratante y/u oxidante (87), capaz de modificar el mecanismo de degradación pirolítica del precursor y reducir así la formación de alquitranes. Entre los compuestos químicos más empleados como agentes activantes en la producción de carbón activado a escala industrial destacan el cloruro de cinc ($ZnCl_2$), el ácido (orto) fosfórico (H_3PO_4) y el hidróxido de potasio o potasa cáustica (KOH). Además de los anteriores, en la bibliografía se recoge un amplio abanico de agentes activantes químicos que han sido ensayados en la preparación de carbón activado a nivel experimental, tales como hidróxido de sodio o sosa cáustica (NaOH), carbonato de potasio (K_2CO_3) y de sodio (Na_2CO_3), tricloruro de aluminio ($AlCl_3$), cloruro de hierro (III) ($FeCl_3$), hidrógenofosfato de amonio ($(NH_4)_2HPO_4$), etc. A continuación, se analizan brevemente los aspectos

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

más significativos concernientes a los agentes activantes empleados con mayor profusión en la preparación de carbón activado mediante la vía de activación química.

La activación química con ZnCl_2 ha sido el método industrial de preparación de carbón activado a partir de residuos de madera más empleado a nivel mundial hasta la década de 1970. Desde entonces su aplicación se ha visto enormemente restringida como resultado de la contaminación de las aguas asociada al empleo de esta sustancia química. A pesar de ello, este tipo de activación química continúa aplicándose en la actualidad en países con una legislación medioambiental menos restrictiva, como es el caso de China. El ZnCl_2 modifica el proceso de pirólisis del precursor lignocelulósico favoreciendo su deshidratación y aromatización a temperaturas inferiores en comparación con las requeridas cuando el proceso se desarrolla en ausencia de este agente químico (88–90), e inhibiendo al mismo tiempo la indeseable formación de alquitranes durante la etapa de carbonización/activación. Varias investigaciones han revelado que su mecanismo de actuación consiste en la eliminación de átomos de oxígeno e hidrógeno del material precursor en forma de agua, en lugar de como hidrocarburos o compuestos orgánicos oxigenados de baja masa molecular.

El H_3PO_4 ha ido desplazando paulatinamente al ZnCl_2 como agente activante en la preparación de carbón activado a escala industrial a partir de múltiples residuos agroindustriales, entre los que se incluyen madera de olivo, higuera o eucalipto, cáscaras de coco, cacahuete, nuez y almendra, huesos de aceituna y cereza, mazorcas de maíz, etc. Estudios realizados por Jagtoyen y Derbyshire (91) sugieren que el H_3PO_4 podría actuar como un catalizador ácido favoreciendo la ruptura y formación de enlaces a través de reacciones de ciclación y condensación, además de combinarse con determinados grupos funcionales de los biopolímeros constituyentes del precursor, principalmente celulosa y lignina, para formar ésteres fosfato y puentes polifosfato entre ellos. El análisis térmico del material precursor impregnado con H_3PO_4 revela que la velocidad del proceso de pirólisis es menor y que la pérdida de masa se extiende a un intervalo de temperaturas notablemente más amplio en comparación con la carbonización directa del precursor (92,93).

La activación con KOH comenzó a aplicarse en la década de 1970 para obtener los denominados "carbones superactivados", caracterizados por poseer

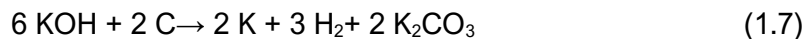
elevados valores de área superficial específica, llegando a alcanzar incluso los $3000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Los precursores más adecuados para emplear este tipo de activación química son materiales con bajo contenido en materia volátil y elevada proporción en carbono, tales como carbones minerales de alto rango, carbonizados o coque de petróleo. El mecanismo de activación con KOH todavía no ha sido completamente elucidado, por lo que continúa siendo una incógnita en lo referente a muchos de sus aspectos. Sin embargo, varios autores coinciden en señalar que, tras la impregnación del material precursor y durante su tratamiento térmico, se produce la formación de diversos compuestos de intercalación entre las láminas gráficas, provocando la separación de estas y estabilizando térmicamente la estructura carbonosa (94–96). Díaz-Terán y col. (96) han propuesto que el KOH pudiera reaccionar con el CO_2 desprendido durante el proceso térmico, transformándose así en K_2CO_3 e incrementando la separación entre las láminas gráficas y, en consecuencia, la porosidad del carbón activado final. Por su parte, Otowa y col. (94) también han sugerido que la mayor parte del consumo de átomos de carbono durante la activación se debe a la conversión del K_2O en K_2CO_3 por reacción con el CO_2 generado. Este K_2O , a su vez, se origina por deshidratación del KOH original, mientras que el CO_2 se libera a través de reacciones del carbonizado con vapor de agua, de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



A temperaturas de carbonización/activación superiores a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ también se ha detectado la formación de cantidades significativas de potasio elemental, probablemente generado a partir de la reducción del K_2O por hidrógeno o carbono bajo tales condiciones, según las siguientes reacciones:



Por el contrario, Lillo-Ródenas y col. (97,98), propusieron la siguiente reacción para el proceso de activación con KOH de acuerdo con consideraciones de tipo termodinámico:



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

Por último, las principales ventajas de los métodos de activación química frente a los de activación física son la menor temperatura y tiempo requeridos durante la etapa de carbonización/activación, lo que da lugar a un mejor desarrollo de la textura porosa y del área superficial, una microporosidad mejor controlada en el rango de los microporos más estrechos y un mayor rendimiento (87). Quizás 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.

1.3.6. Caracterización de los materiales carbonosos adsorbentes

La caracterización completa de los materiales carbonosos adsorbentes 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 estos materiales y con sus aplicaciones. Para ello, se hace con relación a los siguientes niveles:

- Composición química
- Estructura
- Morfología
- Textura
- Química superficial

1.3.6.1. 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 (99). 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.

1.3.6.1.1. Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono, hidrógeno, nitrógeno, azufre y oxígeno en un amplio abanico de muestras de naturaleza tanto orgánica como inorgánica. En la actualidad se trata de una técnica completamente automatizada cuyo fundamento se basa en la combustión total de la muestra en condiciones óptimas, es decir, a una temperatura comprendida entre 950 y 1100 °C y en atmósfera de oxígeno puro. Bajo tales condiciones, los elementos anteriormente mencionados se transforman en sustancias gaseosas simples como dióxido de carbono (CO₂), vapor de agua (H₂O),

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

nitrógeno (N_2) y dióxido de azufre (SO_2). A continuación, estos gases son transportados mediante una corriente de helio para su detección y cuantificación, existiendo dos modalidades o variantes. En la primera de ellas, los gases se presurizan y separan mediante una columna cromatográfica para, finalmente, determinar la cantidad de cada uno de ellos en función de sus diferentes conductividades térmicas mediante un detector TCD. Por el contrario, la segunda variante consiste en detectar y cuantificar los diferentes productos de combustión (CO_2 , H_2O y SO_2) mediante un detector infrarrojo (IR) y, en último lugar, el N_2 una vez eliminado del resto de gases. La cantidad de oxígeno suele determinarse generalmente por diferencia o, en menor medida, mediante pirólisis de la muestra a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera inerte.

1.3.6.1.2. Análisis aproximado o inmediato

Se trata de un método de análisis muy sencillo destinado a la determinación de los contenidos de humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas en el material carbonoso en cuestión. Actualmente se dispone de una gran variedad de procedimientos estándar para la obtención del análisis aproximado en muestras carbonosas. Uno de los más ampliamente difundidos es el método termogravimétrico propuesto por C. Valenzuela y Á. Bernalte (100), ya que permite la determinación simultánea de los contenidos de humedad, materia volátil y carbono fijo sobre la misma muestra. Por su parte, el contenido de cenizas suele determinarse por calcinación en aire a $650\text{ }^\circ\text{C}$ 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 (101).

1.3.6.1.3. Análisis termogravimétrico

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

1.3.6.2. Caracterización estructural

La estructura de cualquier sólido puede definirse como la “ordenada” o cristalina, o bien como “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.

1.3.6.2.1. Difracción de rayos X

Un experimento típico 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 pueden estimarse las cantidades relativas de dichas fases cristalinas y algunos parámetros microestructurales como el tamaño promedio de los cristales (102).

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 expresa 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), θ y λ son el ángulo de incidencia y la longitud de onda del haz de rayos X, respectivamente, y n representa un número entero.

Básicamente existen dos modalidades principales de la técnica de DRX, denominadas método de polvo y método de monocristal. De ellas, la única aplicable a la caracterización estructural de sólidos porosos y catalizadores heterogéneos es el método de polvo.

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

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

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 (101).

1.3.6.3. Caracterización morfológica

La caracterización morfológica de los adsorbentes carbonosos preparados en el presente estudio se ha llevado a cabo mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido.

1.3.6.3.1. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (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 complementaria para la caracterización microestructural de materiales carbonosos porosos (103–105).

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) que 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.

1.3.6.4. 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. 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 1.3. se resumen algunos de dichos métodos.

Tabla 1.3. Métodos de caracterización textural de sólidos porosos.

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

Seguidamente se describen en detalle aquellas técnicas y métodos que son aplicados, en general, a la caracterización textural de los adsorbentes:

- Adsorción física de nitrógeno a -196 °C
- Porosimetría de mercurio
- Medida de densidades por desplazamiento de helio y de mercurio

1.3.6.4.1. Adsorción física de nitrógeno a -196 °C

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

Si para un sistema de adsorción gas-sólido dado aumenta progresivamente la presión del gas en el sistema a temperatura constante y para cada dosis introducida de gas se mide la cantidad adsorbida de éste (V) en función de la presión de equilibrio (p), se obtienen los datos de $V = f(p)$; esto es, la isoterma de adsorción, que suele presentarse representada gráficamente.

El gas más utilizado como adsorbato es el N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, ya que es la sustancia que parece cumplir mejor los requisitos (a saber, relacionados con la estructura molecular, propiedades físicas, inercia química, etc.) exigidos al adsorbato para ser considerado como ideal (106). Asimismo, el método de medida del área superficial de un sólido basado en la obtención primero de la isoterma de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ y en la posterior aplicación de la ecuación de BET a los datos de adsorción es aceptado como un método prácticamente estándar (107). Otro adsorbato complementario al N_2 , que es muy utilizado y recomendado para el estudio de la microporosidad de sólidos porosos (108,109) es el CO_2 . Esta sustancia presenta como principal ventaja respecto al N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ que, debido a la mayor temperatura a la que se realizan las medidas (0 o $25\text{ }^\circ\text{C}$), se difunde mejor en los microporos estrechos (si bien los diámetros cinéticos de las moléculas de N_2 y CO_2 son muy parecidas, $3,0$ y $2,8\text{ \AA}$, respectivamente).

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

- El mecanismo de adsorción
- El área superficial del sólido
- La porosidad
- La 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 (106,110–113).

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.3.6.4.1.1. Interpretación

Normalmente, la isoterma de adsorción física de gases por sólidos porosos como el carbón activado presentan una forma diferente, ya que suelen ser apreciables las diferencias existentes en los calores para cada sistema de adsorción dado. La forma de la isoterma no sólo depende notablemente del adsorbato y adsorbente, sino también de otras variables como la temperatura de adsorción. Por esta razón, fundamentalmente, la forma de la isoterma de adsorción tiene un gran valor, ya que a simple vista proporciona una información muy valiosa sobre el mecanismo del proceso de adsorción que tiene lugar en la interfase gas/sólido, el cual está estrechamente relacionado con las propiedades texturales del sólido objeto de estudio. Hasta la fecha se han propuesto numerosas clasificaciones de las isotermas de adsorción según su forma (114,115), 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 ochenta años (116), 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^0 . A valores más altos de P/P^0 , como los poros se encuentran ya llenos por el adsorbato, apenas hay cambios en la cantidad adsorbida, lo que justifica la aparición de un “plateau” en la isoterma.

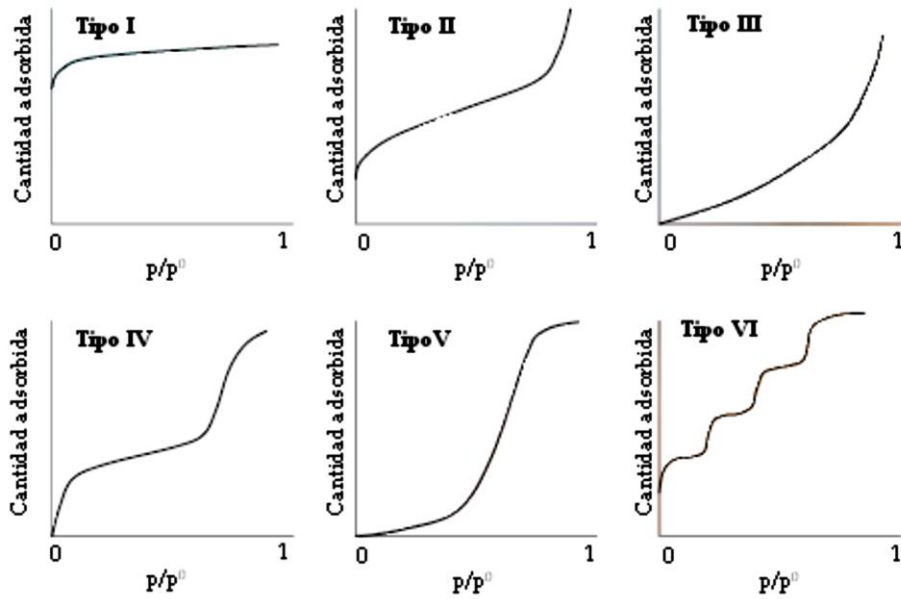


Figura 1.5. Representación esquemática de los seis tipos de isothermas de adsorción.

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^0 , continúa la adsorción en multicapa, formándose la segunda capa y capas superiores. Cuando se alcanza la saturación, el número de capas adsorbidas es igual a infinito.

La isoterma tipo III se caracteriza porque el calor de adsorción es inferior al calor de licuefacción del adsorbato. Así, conforme avanza la adsorción, el proceso se encuentra favorecido debido a que la interacción del adsorbato con una capa ya adsorbida es mayor que la interacción del adsorbato con la superficie del adsorbente.

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

La isoterma tipo V resulta cuando es débil el potencial de interacción entre el adsorbato y el adsorbente, como en el caso de la isoterma tipo III. Sin embargo,

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

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.

1.3.6.4.1.2. 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 (117). 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) (118), 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 (119).

De los datos que se obtienen al efectuar el ajuste por mínimos cuadrados de la recta resultante al representar $P/P^0 / [V(1 - P/P^0)]$ frente a P/P^0 (esto es, de la pendiente y ordenada en origen) se derivan con facilidad los valores de los parámetros V_m (el volumen o capacidad de la monocapa) y la constante C de la ecuación de BET. Esta ecuación suele aplicarse en el intervalo de valores de P/P^0 comprendidos entre 0,05 y 0,30 (106,119) o 0,35 (114,120). 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 mono-multicapa (isotermas tipo II (116)). 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) (106):

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

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

1.3.6.4.1.3. Ecuación de Dubinin-Radushkevich

La aplicación de la ecuación de BET para describir el fenómeno de adsorción física de gases a baja temperatura en sólidos esencialmente microporosos, como el carbón activado, ha sido y continúa siendo bastante cuestionada. La razón radica en que, para sólidos constituidos por microporos muy estrechos, la formación de una monocapa de adsorbato dentro de los mismos resulta poco factible, y menos aún la adsorción en multicapas. Además, existe la posibilidad de que se produzca el llenado de los microporos del sólido por el adsorbato en estado líquido. Estas circunstancias provocan que el valor de área superficial deducido para un sólido microporoso por aplicación de la ecuación de BET carezca de un significado físico concreto y definido.

Por este motivo, el químico M.M. Dubinin y el matemático L.V. Radushkevich desarrollaron en 1935 una teoría de adsorción aplicable a sólidos microporosos. Esta teoría se fundamenta en que, en el interior de los microporos estrechos, se produce un incremento del potencial de adsorción debido al solapamiento de los potenciales de las paredes opuestas del poro. Este aumento del potencial de adsorción en el centro del poro es capaz de provocar la condensación del adsorbato gaseoso, y su posterior adsorción en estado líquido llenando el volumen vacío del poro (112,113). Las medidas experimentales de entalpía de adsorción realizadas en el caso de fisisorción de gases sobre adsorbentes microporosos apoyan estas hipótesis. Así, se ha comprobado que los valores promedios de entalpía de fisisorción oscilan entre -4 y -40 kJ mol^{-1} , valores semejantes a los de entalpía de condensación de un gas (121).

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Dubinin y Radushkevich (D-R) propusieron una ecuación para describir el grado de llenado de los microporos por el adsorbato (84,85,122), 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 β un factor de escala característico de cada adsorbato ($\beta = 1$ para el benceno) y E_0 es la energía característica del sólido (kJ mol^{-1}).

Combinando las ecuaciones (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: $E_0 = 0,01915/B^{1/2}$ (123). 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 $0,1$ (124). 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 (124) a 0°C y $1,546 \cdot 10^{-3}$ para el nitrógeno (109,124) a -196°C .

Cuantitativamente, para microporos con forma de rendija y a partir del conocimiento de la energía característica (E_0) de la ecuación de D-R, es posible obtener el valor del tamaño medio de los microporos, L (nm). Así, y sobre la base de recientes investigaciones, Stoeckli y col. (125) 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 (82).

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

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 α_s (126–128).

1.3.6.4.1.4. Método de Horvath-Kawazoe

El método de Horvath-Kawazoe (HK) (129,130), 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,

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

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

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

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

$(l - d_s)$ 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.

1.3.6.4.1.5. Método DFT

A la hora de interpretar los datos de adsorción una alternativa al método de HK es el método DFT (Density Functional Theory) (131), que también proporciona una distribución de la porosidad del sólido objeto de estudio en las zonas de los microporos y los mesoporos estrechos. Este segundo método tiene en cuenta el hecho de que las moléculas que se encuentran adsorbidas en los poros tienden a empaquetarse de acuerdo con las fuerzas de ambas superficies y las interacciones que tienen lugar con otras moléculas. Es decir, las moléculas adsorbidas dentro de los poros pequeños no pueden condensar tan eficazmente como aquéllas que se encuentran dentro de los poros grandes. Como resultado, su densidad molar varía en función del tamaño del poro. Aprovechando esta variación, la isoterma experimental de un sólido poroso puede ser interpretada en términos de la ecuación de una isoterma de adsorción generalizada (IAG):

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

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 isothermas “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 isothermas $N(P/P^0, W)$ usando una aproximación de densidad molar del campo medio local (132). La función de distribución del tamaño de poro $f(W)$ puede obtenerse resolviendo la ecuación de la IAG numéricamente. El método DFT ha sido ampliamente aplicado para la caracterización de sólidos microporosos y mesoporosos vía adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (132,133).

1.3.6.4.2. 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) (134):

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

donde σ representa la tensión superficial del mercurio ($0,484\text{ N m}^{-1}$, generalmente) y θ es el ángulo de contacto de este líquido con la superficie del sólido. Se ha encontrado que para carbones activados y otros muchos materiales, el ángulo típico de contacto del mercurio es aproximadamente 140° . La porosimetría de mercurio proporciona información sobre la distribución de porosidad del sólido y sobre otras propiedades, texturales o no, como el espacio existente entre las partículas, la porosidad de sólido debida a los mesoporos y los macroporos, la tortuosidad del poro, la permeabilidad y la dimensión fractal, entre otras (134).

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 (106), el V_{ma} se considera como el volumen acumulado de poros (V_{ac}) para r igual a 250 \AA , 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 \AA , menos el V_{ma} .

1.3.6.4.3. Densidad por desplazamiento de helio y mercurio

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

La densidad de mercurio (ρ_{Hg}), o densidad aparente, de un sólido (62) 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 el presente trabajo, 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 (62). Dicha densidad se obtiene por desplazamiento de helio, que es el fluido picnométrico que posee un tamaño atómico más que pequeño y que puede acceder por tanto a poros de menores dimensiones. La densidad de helio (ρ_{He}) será tanto más alta cuanto menor sea la fracción de poros presentes en el sólido que es inaccesible al helio. En este sentido se ha de hacer notar que el diámetro de la molécula de helio, que es monoatómica, es de 2,3 Å (135).

1.3.6.4.4. Porosidad total y volumen total de poros

La porosidad total (ε) de un sólido se evalúa frecuentemente a partir de los valores de las densidades medidas por desplazamiento de mercurio (ρ_{Hg}) y de helio (ρ_{He}) utilizando la expresión (1.22):

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

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

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

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 1.3.6.4.1.3.) y V_{me} y V_{ma} son los volúmenes de meso- y macroporos (determinados por porosimetría de mercurio, apartado 1.3.6.4.2.), respectivamente.

1.3.6.5. Caracterización químico-superficial

En la actualidad se dispone de un amplio abanico de métodos experimentales y técnicas instrumentales que permiten estudiar la química superficial de materiales carbonosos. Estas técnicas y métodos pueden clasificarse en dos grandes grupos: húmedos y secos (136). Entre los primeros cabría destacar el método de valoración química de Boehm (137), el de valoración potenciométrica y la determinación del pH del punto de carga cero (pH_{pcc}), las cuales constituyen técnicas cuantitativas muy útiles, aunque frecuentemente poco precisas y reproducibles. Dentro de los métodos secos se incluyen la desorción térmica programada (DTP) y los métodos espectroscópicos como la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) y la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Además, técnicas de análisis electroquímicas como la voltamperometría y la polarografía pueden ser usadas para estudiar grupos activos electroquímicamente presentes en la superficie de los materiales carbonosos desde un punto de vista cualitativo (138). Cada una de estas técnicas y métodos posee una serie de ventajas o puntos fuertes y de limitaciones o punto débiles, por lo que se hace necesaria la combinación de varios métodos de análisis para obtener información precisa sobre la química superficial del sólido carbonoso en cuestión. A continuación, se recogen algunos de los principales métodos experimentales y técnicas instrumentales aplicados habitualmente en la caracterización químico-superficial de materiales carbonosos:

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

- Técnicas espectroscópicas:
 - Espectroscopía infrarroja (FT-IR)
 - Espectroscopía fototoelectrónica de Rayos-X (XPS)
 - Resonancia magnética nuclear de estado sólido (RMN)
- Análisis térmico:
 - Desorción térmica programada (DTP)
 - Estabilidad térmica TGA y DTA
- Métodos de titulación:
 - Determinación del pH del punto de carga cero (pH_{pcc})
 - Método de Boehm
- Medidas de acidez
- Calorimetría de inmersión
- Adsorción de vapor de agua

1.3.6.5.1. Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier

La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FT-IR) es una técnica instrumental que ha sido ampliamente aplicada al estudio de los grupos funcionales y estructuras presentes en la superficie de materiales carbonosos (139) debido a la combinación de una serie de ventajas. Entre ellas, destacan su facilidad de aplicación, extraordinaria sensibilidad, metodología relativamente directa e instrumentación asequible desde el punto de vista económico, además de tratarse de una técnica no destructiva. Asimismo, permite estudiar la evolución de los grupos funcionales y estructuras superficiales del carbón activado en las distintas etapas de su preparación y posterior modificación, generalmente mediante su oxidación con algún agente químico (140).

Uno de los principales inconvenientes de esta técnica es que los espectros correspondientes a materiales carbonosos son muy difíciles de interpretar, debido al hecho de que los picos y bandas observados corresponden normalmente a la suma de vibraciones de frecuencias muy próximas de enlaces pertenecientes a distintos grupos funcionales y estructuras superficiales (141). Además, la espectroscopía infrarroja tampoco proporciona información cuantitativa sobre los grupos funcionales individuales presentes en la superficie del carbón activado (139).

1.3.6.5.2. Medida del pH del punto de carga cero

Cuando un sólido, como el carbón activado, se introduce en una disolución acuosa, la superficie de este en contacto directo con la disolución adquiere una carga superficial neta que puede ser positiva, negativa o neutra. Esta carga superficial del carbón es función, entre otras variables, de los grupos superficiales del mismo y del pH de la disolución (142). El signo de la carga superficial del carbón tiene una gran influencia sobre el comportamiento del mismo en procesos de adsorción. Si la carga superficial neta es positiva, el carbón tenderá a adsorber especies aniónicas sobre su superficie, mientras que si es negativa se verá favorecida la adsorción de cationes. El pH del punto de carga cero (pH_{pcc}) se define como el valor de pH para el cual la carga superficial del carbón activado es cero (142), o también como el valor de pH por encima del cual toda la superficie de las partículas del carbón se encuentra negativamente cargada (67).

El método más utilizado en la determinación del pH_{pcc} consiste en dispersar el sólido en agua a distintos valores de pH, para aplicar posteriormente un campo eléctrico. A continuación, se efectúan medidas del potencial en función del pH para determinar el valor exacto de pH al que se produce la inversión en la migración de las partículas. Este valor de pH, para el cual no se produce migración de partículas bajo el campo eléctrico aplicado, corresponde al pH_{pcc} .

1.4. IMPACTO MEDIOAMBIENTAL

Hoy en día, los polímeros son uno de los materiales más usados en todo el mundo. El principal motivo se debe a su bajo coste, lo que ha provocado que, hasta la fecha, se haya priorizado la fabricación de nuevos polímeros antes que su reutilización y reciclaje. Dependiendo del tipo de polímero que se desee reutilizar y/o reciclar, o de los aditivos que contiene, se debe recurrir a un proceso de recuperación u otro. Las principales dificultades que surgen a la hora de aplicar estos procesos provienen de la diversidad de materiales poliméricos y su clasificación. Por ejemplo, una botella fabricada con PET se parece mucho a una botella hecha de PVC, pero a nivel químico son muy diferentes. Es importante señalar que no todos los polímeros son fáciles de reciclar, sin embargo, cada vez se conocen y se ponen en práctica mejores técnicas de transformación para dar una nueva oportunidad a este tipo de residuo.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales que no se reciclan vuelven al ecosistema. Generalmente, los polímeros son benignos, pero los colorantes, plastificadores u otros aditivos en los mismos pueden contener toxinas, cadmio, plomo, etc.

El aprovechamiento de los materiales poliméricos para la obtención de materiales carbonosos adsorbentes genera un producto de alto valor añadido para multitud de aplicaciones tales como el tratamiento de aguas. Se trata, por tanto, de materiales eficientes y sostenibles ya que provienen de residuos por lo que se reduce su impacto medioambiental a través de su valorización.

Actualmente, las líneas de valorización de residuos por orden de prioridad son:

- Reutilización del residuo: el residuo es directamente reutilizado en otro proceso. No es necesario la transformación del residuo para adaptarlo al nuevo proceso o uso. Con esta vía se reduce el impacto medioambiental, económico y energético.
- Valorización material del residuo: obtención de nuevos materiales o compuestos de interés a partir del residuo generado. Los materiales se recuperan para ser reincorporados a un nuevo proceso en sustitución de una materia prima virgen. Mediante este tipo de valorización se reduce principalmente el impacto medioambiental. El impacto económico y energético depende de las necesidades de transformación del residuo.
- Valorización energética del residuo: el principal objetivo es la obtención de energía mediante la incineración del residuo. Esta energía, en ocasiones, es comparable a la energía obtenida de los combustibles tradicionales. Al final del proceso se obtiene una pequeña cantidad de residuos (cenizas).

Para algunos polímeros la valorización energética proporciona una alternativa debido a que el calor generado durante la incineración se utiliza para generar vapor. Los hidrocarburos se queman bien y, con control y una purificación adecuada, generan solo dióxido de carbono y agua como productos intermedios.

En los últimos años, los materiales carbonosos adsorbentes han adquirido un gran interés debido a la gran versatilidad del carbono, que le confieren propiedades específicas y lo convierten en un material interesante para multitud de aplicaciones.

Los materiales de carbono han pasado de un uso tradicional en la producción de acero, purificación de gases y líquidos o componentes de sistemas en la industria del automóvil y la aeronáutica, a campos relacionados con el medioambiente, las comunicaciones y de la energía, donde se requieren unas prestaciones más avanzadas.

1.5 CONTAMINACIÓN DEL AGUA

El agua es un recurso imprescindible no solo para los seres vivos, sino también para el desarrollo socioeconómico, la producción de energía o la adaptación al cambio climático. En la actualidad, nos enfrentamos a un enorme reto: la contaminación de ríos, mares, océanos, etc.

El agua es el medio receptor de contaminantes por excelencia. Estos contaminantes pueden proceder de los residuos urbanos e industriales, la atmósfera o el suelo. El agua contaminada puede ser definida como aquella agua que sufre cambios en su composición hasta quedar inservible. Es decir, es agua que no se puede ni beber ni destinar a actividades esenciales como la agricultura.

Los principales contaminantes del agua incluyen bacterias, virus, fertilizantes, pesticidas, fármacos, nitratos, fosfatos, plásticos y metales pesados entre otros. Estos elementos no siempre tiñen el agua, haciendo que la contaminación hídrica resulte invisible en muchas ocasiones.

La contaminación de las aguas puede deberse a factores naturales como la filtración del mercurio presente en la corteza terrestre. Sin embargo, es el factor humano el gran responsable del deterioro de las aguas. Las principales causas de contaminación antropogénica de las aguas son: desechos industriales, aumento de las temperaturas, uso de pesticidas, fungicidas... en la agricultura, deforestación y vertidos de petróleo.

1.5.1. Adsorbatos en disolución acuosa

En los últimos años se han publicado una amplia variedad de trabajos científicos relativos al tratamiento de aguas residuales tanto de origen industrial como urbano. Dichos estudios abarcan un amplio abanico en cuanto a los contaminantes objeto de estudio. Estos contaminantes pueden ser divididos por su naturaleza en contaminantes orgánicos, entre los que destacan compuestos

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

responsables del color de las aguas, como tintes y colorantes, compuestos farmacéuticos y sus metabolitos, y otro gran grupo de contaminantes de naturaleza inorgánica, entre los que se encuentran los metales pesados.

1.5.1.1. Mercurio

La contaminación ambiental provocada por iones de metales pesados se ha convertido en un problema mundial no solo por sus efectos adversos sobre el medio ambiente, sino también, sobre la salud de los seres humanos. La liberación de iones metálicos en disolución al medio tiene una incidencia directa en los ecosistemas acuáticos, pero debido a su elevada toxicidad, persistencia, potencial de transporte a largo plazo y bioacumulación (143), su efecto tóxico se ve multiplicado al subir en la cadena trófica, llegando a constituir un serio riesgo para la salud humana.

Las mayores fuentes de emisión de mercurio al medio natural son las actividades humanas tales como la combustión y la gasificación del carbón, las actividades mineras, la producción de cloro-álcali, la producción de oro, plata, cobre, cinc, acero y otros metales y la eliminación de productos que contienen mercurio. También se libera al medio ambiente a través de fenómenos naturales como erupciones volcánicas y oceánicas y degradación de minerales (144). La minería de oro artesanal genera la mayor fracción de mercurio al medio ambiente, con aproximadamente 727 t/año, alcanzando una descarga de Hg^{2+} en agua dulce de 880 t/año. El mercurio elemental es utilizado para separar el oro de los desechos de roca, generalmente en condiciones mal controladas o no controladas en absoluto. El balance entre el mercurio utilizado en esta industria y el oro generado es de aproximadamente 1,3 kg de Hg por cada 1 kg de Au (145).

El mercurio se puede encontrar en el medio ambiente en tres formas: mercurio elemental (Hg^0), ion mercúrico (Hg^{2+}) y mercurio gaseoso. Se considera poco peligroso en su forma metálica y en sales minerales, pero su toxicidad se multiplica cuando se encuentra formando compuestos organometálicos (146). Los iones de mercurio existen en el medio ambiente como complejos con ligandos orgánicos e inorgánicos o estabilizados con iones sulfuro que forman el cinabrio. Aunque el mercurio inorgánico resulta menos tóxico que el metilmercurio o dimetilmercurio, es necesario que su concentración en sedimentos y aguas se mantenga baja dado que el mercurio inorgánico disuelto neutro puede ser transformado por bacterias reductoras de sulfato en dichos compuestos que son

tóxicos y tienden a bioacumularse (147). Según la Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA), el límite máximo aceptable de Hg^{2+} en la vida acuática es de 12 ng/L (146) y la concentración límite máxima de iones Hg^{2+} en el agua potable es de 2 ppb (144).

Existe una grave contaminación del medio ambiente, especialmente de los suelos y aguas subterráneas. El HgCl_2 es tóxico y altamente soluble y puede transformarse fácilmente, por ejemplo, reducirse a Hg^0 , constituyendo un gran riesgo (148). Una vez depositado en el suelo, el mercurio puede sufrir procesos de transformación química y biológica, como la oxidación del Hg^0 y la reducción del Hg^{2+} , según el pH, la temperatura y el contenido húmico del suelo. Es conocido que la formación de complejos de Hg^{2+} es el proceso dominante, que se debe en gran parte a la afinidad del Hg^{2+} y sus compuestos inorgánicos por los grupos funcionales que contienen azufre. En suelos con bajo contenido de materia orgánica, la mayor parte del Hg puede encontrarse como especies de Hg iónico reactivo, por ejemplo, HgCl_2 o $\text{Hg}(\text{OH})_2$ que se pueden transformar fácilmente en formas más tóxicas como el metilmercurio o Hg^0 . Las formas de unión del mercurio y el comportamiento de transporte en el suelo influyen en la liberación a otras matrices ambientales como las aguas subterráneas o la atmósfera (148).

La exposición a mercurio provoca daños en el sistema nervioso central con efectos adversos que incluyen desde irritabilidad, dolores de cabeza, pérdida auditiva y cognitiva hasta la muerte. Además, puede llegar a provocar la disminución de la fertilidad y malformaciones congénitas.

1.5.1.2. Bisfenol A

El bisfenol A (4,4'-(propano-2,2diil)difenol, BPA) es un compuesto orgánico aromático constituido por dos grupos hidroxifenilo. Se trata de un disruptor endocrino ampliamente conocido que resulta sumamente tóxico para los seres vivos. BPA es uno de los productos químicos que más se consumen a nivel global, con un volumen de producción mundial de ≈ 7 MT (149–152).

El BPA se obtiene mediante una reacción de condensación de dos moléculas de fenol y una de acetona en presencia de ácido clorhídrico, empleando cloruro de cinc como catalizador (153,154) o una resina de poliestireno sulfonado. Este método es eficiente y el único producto derivado es el agua.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

El químico ruso Aleksandr Dianin sintetizó por primera vez el BPA en 1891, pero no fue hasta la década de 1950 que se utilizó comercialmente (149). El BPA se emplea ampliamente en la fabricación de plásticos de policarbonato, resinas epoxi y retardadores de llama (151,155). Además, es usado como intermedio en la producción de adhesivos, en recubrimientos protectores, pinturas, acristalamientos y materiales de construcción (156). También se emplea en selladores dentales, bebidas y comidas enlatadas, dispensadores de agua de policarbonato, dispositivos médicos en unidades de cuidados intensivos neonatales, lentes ópticos, cortinas de ducha de vinilo, protectores de almohadas, limpiadores de baño, detergentes para loza y ropa, azulejos, papel térmico, productos para el cuidado e higiene personal (cremas solares, esmalte de uñas, gel y lociones de baño, champú, acondicionadores, cremas y lociones de afeitarse y limpiadores faciales) y juguetes (151).

La exposición humana al BPA, cuya fuente principal es a través de la dieta, tiene efectos adversos en la función de reproducción masculina y femenina, la función tiroidea, enfermedades cardiovasculares, diversos síndromes metabólicos tales como la hipertensión, diabetes y obesidad, así como el desarrollo de cáncer de mama, próstata y testicular (151,156,157). El límite específico de migración referente a los productos alimentarios para BPA establecido en Europa por el Reglamento (UE) 2018/213 de la Comisión es de 0,05 mg de BPA/kg de alimento (158). Además, la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA) en su borrador del proyecto de reevaluación de BPA en los alimentos propone reducir la ingesta diaria tolerable (IDT) a 0,04 ng/kg pc/día en 2022. Este valor, resulta 100.000 veces menor en comparación con la cantidad establecida en su evaluación de riesgo asociado al BPA de 2015, donde estableció una IDT de 4 µg/ kg pc/día (159).

Debido a los hechos anteriormente expuestos, muchos países han prohibido el uso de BPA en algunos tipos de productos de consumo. Uno de los casos con mayor impacto fue la prohibición del uso de BPA en los biberones de policarbonato para bebés. En 1993, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) determinó que un nivel seguro de exposición al BPA para niños y adultos era de 50 mg/kg por peso corporal (155).

BPA es antioxidante, no biodegradable y altamente resistente a la degradación química (155). El BPA ingresa al medioambiente a través de las descargas de

plantas de tratamiento de aguas residuales industriales, plásticos, procesamiento de BPA en la fabricación, pinturas de aerosol y lixiviación de los productos finales. En consecuencia, el BPA se ha detectado en diversas matrices ambientales como suelo, sedimentos, aire y agua. Como ejemplo, el BPA resulta sumamente tóxico para los organismos acuáticos en el rango de 1000 – 10000 µg/L (155).

Hoy en día, uno de los contaminantes que mayor preocupación generan son los derivados clorados del BPA (Cl-BPA), dado que, son más citotóxicos y presentan una actividad estrogénica mayor que el BPA solo. Cuando el BPA está presente en las aguas tratadas, puede reaccionar con el cloro residual usado en origen como desinfectante, produciendo derivados clorados del BPA dependiendo del pH del medio (152,156,160).

1.5.1.3. Fenol

El fenol es una sustancia natural y un producto sintético. Se encuentra presente en la madera y en las agujas de pino, en la orina (fenolsulfato) y en el alquitrán de la hulla. También forma parte de ciertos alimentos, desechos humanos y animales y materia orgánica en descomposición (161).

A escala industrial puede ser preparado destilando el alquitrán de carbón mineral (162) por fusión o calentamiento a alta presión de benzosulfonato de sodio con hidróxido de sodio. O bien, se prepara por disociación del hidroperóxido de cumeno, obteniéndose acetona como producto secundario. El producto comercial puede tener una pureza de al menos el 98%, pudiendo contener impurezas de agua y cresol.

El fenol fue ampliamente utilizado en el siglo XIX para el tratamiento de heridas y como antiséptico y anestésico local. Actualmente presenta un gran número de aplicaciones. Es muy utilizado en la industria química, farmacéutica y clínica, como un potente fungicida, bactericida, antiséptico y desinfectante o en la producción de productos agroquímicos y policarbonatos. También se emplea en la fabricación de explosivos, fertilizantes, pinturas, plásticos, caucho, fibras textiles, adhesivos, drogas, papel, jabones, inmunizantes para madera, quitaesmaltes, lacas, tinta, perfumes y juguetes. Su principal aplicación es la producción de resinas fenólicas y la síntesis orgánica (163).

Los niveles ambientales de fenol pueden aumentar como consecuencia de la quema de bosques. Sin embargo, la mayor contribución ambiental del fenol tiene lugar debido a la producción y usos de este compuesto y de sus productos. Una fuente de exposición bastante común al fenol es el humo del tabaco. El tiempo de permanencia del fenol varía según: agua > suelo > aire (164).

Es un contaminante refractario que, por sus numerosas aplicaciones, suele encontrarse presente con bastante frecuencia en las aguas residuales de ciertas industrias, principalmente las carboníferas y petroquímicas. Una vez en el agua, puede reaccionar con cloro (utilizado para su tratamiento y acondicionamiento para el consumo humano) con formación de compuestos fenilclorados, que son muy solubles y citotóxicos por su facilidad para atravesar las membranas celulares. La presencia de fenol se ha detectado en el aire en concentraciones que oscilan entre 0,03 – 44 ppb, en sedimentos en concentraciones > 10 ppb y en el agua (superficial y subterránea) a partir de 2 ppb (164). Las características de toxicidad de este compuesto se resumen en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4. Toxicidad del fenol en función de su concentración.

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

1.5.2. Proceso de adsorción

Como se ha expuesto con anterioridad, existen una enorme variedad de compuestos cuya presencia en el medio acuático constituye una seria amenaza para la salud de los seres vivos y el equilibrio medioambiental. Por tanto, se hace necesario disponer de estrategias encaminadas a evitar los vertidos de dichas sustancias o que eliminen del medio acuoso estos compuestos una vez se ha producido el vertido. Entre dichas estrategias hay que destacar los procesos de oxidación avanzada, la ósmosis inversa, la nanofiltración y la adsorción. Cualquiera que sea la técnica elegida se tiende a disminuir costes y maximizar la eficiencia. De todas las opciones que existen la adsorción se destaca como la opción ideal frente al resto, dado que es posible obtener adsorbentes a partir de materias primas

abundantes o residuos de diversa índole mediante procesos que no resultan excesivamente costosos. Además, permite retener contaminantes de diversa naturaleza que, en general, se encuentran presentes en el medio acuoso en bajas concentraciones, dificultando su eliminación por otros procedimientos (165).

Los adsorbentes más utilizados son gel de sílice, alúmina, cenizas volantes, zeolitas y, sobre todo, el carbón activado. El carbón activado es el más utilizado para este propósito, por su elevada capacidad de adsorción, aunque esta depende de muchos factores, tales como la interacción adsorbato/adsorbente, área superficial específica, tamaño de partícula, grupos activos superficiales, temperatura, pH y tiempo de contacto.

El término “adsorción”, propuesto por Bois-Reymond, aparece por primera vez en la bibliografía en 1881, debido a Kayser (166). Actualmente, la adsorción es el proceso mediante el cual un sólido poroso es capaz de retener partículas de un fluido en su superficie tras entrar en contacto con éste. El fluido, líquido o gas, que se concentra en la superficie adsorbiéndose se denomina “adsorbato” y el material poroso se denomina “adsorbente” (106).

En general, la adsorción, desde una disolución a un sólido, ocurre como consecuencia del carácter liofóbico (no afinidad) del soluto respecto al disolvente particular, o debido a una afinidad elevada del soluto por el sólido o por una acción combinada de estas dos fuerzas.

Si el adsorbente es un sólido poroso se pueden presentar una serie de situaciones diferentes dependiendo del tamaño relativo del poro y la molécula de adsorbato:

- Si este tamaño es parecido, todo el perímetro molecular estará en contacto con la superficie del adsorbente.
- Si el poro es mucho más grande, entonces podrá haber adsorción en monocapa (las moléculas del adsorbato están unidas directamente a la superficie del sólido) o en multicapa (se forma una segunda y sucesivas capas de adsorbato, las cuales no están unidas directamente a la superficie del sólido, sino entre sí).

En cualquiera de los casos, la energía de las uniones entre el adsorbato y el adsorbente pueden ser de tipo físico o químico.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los procesos de adsorción suelen clasificarse según el tipo de fases que constituyen la interfase y según la naturaleza de las fuerzas de adsorción. En el primer caso, los sistemas de adsorción pueden ser: líquido/líquido, líquido/gas, sólido/líquido, sólido/gas; refiriéndose el primer término al adsorbente y el segundo al adsorbato. Los dos últimos sistemas son los más comunes, y en los mismos el adsorbente se encuentra en fase sólida y la transferencia de materia se produce a través de una interfase fija en el espacio. En el sistema sólido/gas, el sólido es expuesto a un gas o vapor a una presión dada y dicho sólido comienza a adsorber, produciéndose un incremento de peso y una disminución de presión hasta que, transcurrido un cierto tiempo, la presión y la concentración permanecen constantes. En el caso del sistema sólido/líquido sucede algo parecido. El sólido se enriquece sucesivamente del adsorbato que se encuentra presente en una disolución. La adsorción continúa hasta que se alcanza el equilibrio, igualándose entonces las velocidades de los procesos de desorción y adsorción. Para evaluar la cantidad adsorbida, generalmente se establece la diferencia de concentraciones de adsorbato en la disolución inicial y la residual en el equilibrio (167).

Según la naturaleza de las fuerzas de adsorción se distingue entre procesos de adsorción física (fisorción) y procesos de adsorción química (quimisorción).

La adsorción física o fisorción es un fenómeno de adsorción de tipo físico en el que las fuerzas que están implicadas son de igual naturaleza que las responsables de la tensión superficial y de la condensación de los líquidos. Son débiles y se denominan fuerzas de Van der Waals. Las moléculas se liberan de la superficie del sólido (o se desorben) con relativa facilidad. Además, las moléculas retenidas pueden disponerse en varias capas alrededor del adsorbente si las condiciones son las adecuadas. Las capas se desorben bien reduciendo la presión o la concentración, según el tipo de sistema que se trate, o bien aumentando la temperatura (168).

La *Quimisorción* se caracteriza por la intervención de fuerzas de tipo químico que interactúan entre el adsorbente y el adsorbato. Son más intensas que las fuerzas físicas. Este fenómeno sólo tiene lugar si el adsorbato es capaz de formar verdaderos enlaces químicos con el sólido; esto es, si se produce un cambio en su composición química. En general, las moléculas retenidas se disponen en la superficie del sólido en forma de una monocapa. Para llevar a cabo la desorción

se requiere calentar a temperaturas elevadas, ya que solamente de esta forma es posible romper los enlaces químicos formados.

1.5.3. Modelos cinéticos

1.5.3.1. Modelo cinético de pseudo-primer orden

Para describir la cinética del proceso de adsorción de solutos en disolución se puede emplear la ecuación de velocidad de pseudo-primer orden propuesta hace ya bastante tiempo por Lagergren y Svenska (169), 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 (mol g^{-1}) a un tiempo dado t y en condiciones de equilibrio, respectivamente, y k_1 es la constante de velocidad (h^{-1}). Los valores de q_t pueden estimarse efectuando el balance de masas siguiente:

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

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.

1.5.3.2. Modelo cinético de pseudo-segundo orden

El modelo cinético de pseudo-segundo orden propuesto mucho más recientemente por McKay y Ho (170) viene dado por la expresión (1.28):

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

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

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 (1.28) 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 (171).

1.5.4. Modelos teóricos aplicados

1.5.4.1. Modelo teórico de Langmuir

Éste es el ajuste que tal vez se haga con más frecuencia en el caso de la adsorción de solutos en disolución. La ecuación de la isoterma de Langmuir (117) 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 (mol g^{-1}), C_e la concentración de equilibrio de la disolución de adsorbato en contacto con el adsorbente (mol L^{-1}), Q^0 la capacidad de adsorción correspondiente a la formación de la monocapa (mol g^{-1}) y b una constante relacionada con la energía de adsorción ($b \propto e^{-\Delta H/RT}$). Frecuentemente, la ecuación (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 (g L^{-1}) frente a C_e (mol L^{-1}), al menos en un cierto intervalo de valores de C_e , suele definirse una línea recta de pendiente $1/Q^0$ y ordenada en el origen $1/Q^0 b$.

Las características esenciales de la isoterma de adsorción de Langmuir pueden expresarse en términos de un factor de separación constante adimensional (R_L), o parámetro de equilibrio, definido por Weber y Chakkravorti (172) 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.

1.5.4.2. Modelo teórico de Freundlich

La isoterma de Freundlich (173) 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 (mol g^{-1}) en condiciones de equilibrio, C_e es la concentración de equilibrio (mol 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. OBJETIVOS

2.1. PLANTEAMIENTO DE LA TESIS

En la actualidad, uno de los problemas medioambientales más graves a nivel mundial es la eliminación de grandes cantidades de materiales de desecho, tales como PET, GN y P/G. Esto se debe principalmente a la complejidad inherente a los polímeros para su reutilización y al desarrollo de nuevas tecnologías que sean viables tanto desde el punto de vista medioambiental como económico (174). La estrategia que se ha venido siguiendo en los últimos años se ha basado en la jerarquía de prevención y gestión de residuos, consistente en *reducir* su generación y en su *reutilización, reciclado, recuperación, valorización energética* y, como último recurso, el *almacenamiento en vertedero*. El reciclado de residuos ha demostrado ser la mejor alternativa para el aprovechamiento de la goma y el plástico de desecho. Sobre ello, se han escrito diversos artículos, los cuales muestran los avances conseguidos en los últimos años en la aplicación de la citada tecnología (3,175,176). En España, en concreto, la demanda de plásticos fue de ≈ 4 MT en 2018. De esta cantidad, como residuos plásticos posconsumo, se recogieron 2,5 MT, que fueron después en parte recicladas (41,9%), utilizadas en la recuperación de energía (19,3%) o depositadas en vertedero (38,8%). En Europa, los porcentajes fueron del 32,5%, el 42,6% y el 24,9%, respectivamente (177). En el caso de la GN, la cantidad recogida en España fue de ≈ 177 T en 2020, cuyo destino fue el recauchutado (12%) y sobre todo la valorización material y energética (88%) (16).

El plástico reciclado tiene prácticamente las mismas aplicaciones que el plástico de primera calidad y, por ejemplo, puede utilizarse en envases, como material de construcción y en componentes de automóviles (178). Sin embargo, el reciclado del PET se ve afectado negativamente por el hecho de que los plásticos solo permiten una única reutilización, a diferencia del vidrio, el papel y el cartón o las latas (179). Por otra parte, el reciclado de la GN es motivo de preocupación debido a la gran presencia en este material de sustancias peligrosas, como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) y el Zn, que se liberan al medio ambiente bien como gases o como especies químicas lixiviadas (180–183). Debido a todo ello y dado que el PET, la GN y el P/G poseen altos contenidos de carbono (184–186) (en la GN, por ejemplo, el contenido de negro de carbón es del 30 - 31% (187,188)), se pensó que una alternativa factible de reciclaje para la valorización de dichos materiales podría basarse en su conversión en materiales de alto valor añadido como los materiales

carbonosos adsorbentes (189–191). De hecho, un MCA típico como el carbón activado puede prepararse a partir de una amplia variedad de materiales de partida de origen tan diferente como la madera, el carbón mineral, la cáscara de coco y otros (192–194), incluyendo materiales de desecho como el PET (175,195–199) y la GN (3,174,176,178). Y tiene un gran número de aplicaciones como adsorbente de gases y solutos en disolución, catalizadores y soporte de catalizadores (63,64). Además, el empleo de mezclas de varios componentes en la preparación de MCA podría facilitar la recogida y abaratar el transporte de las materias primas, lo que es muy importante con fines prácticos y comerciales, dada la baja densidad de los materiales poliméricos seleccionados, así como el control de la composición química y de las propiedades como la textura y la química superficial en productos finales, simplemente variando la composición de la mezcla de partida. De la composición química del producto final dependerá el carácter hidrofílico/hidrofóbico del adsorbente y su comportamiento como tal en la adsorción de solutos iónico/moleculares en disolución acuosa.

2.2. OBJETIVOS DE LA TESIS

El objetivo principal de la presente Tesis Doctoral es proponer métodos experimentales que permitan el reciclado de materiales poliméricos de desecho (PET, plástico; GN, goma; P/G, plástico/goma) mediante su utilización como materiales de partida en la preparación de MCA para su empleo en la adsorción de solutos inorgánicos y orgánicos en disolución acuosa. En el desarrollo del trabajo, la preparación de los MCA se ha llevado a cabo por carbonización, activación física y química. En el caso de la carbonización y activación física, los tratamientos térmicos se han efectuado en atmósfera inerte de N_2 y en las atmósferas gasificantes de aire, dióxido de carbono y vapor de agua y, en el caso de la activación química, se ha utilizado una base como el KOH. Los MCA, todos o tan solo algunas muestras seleccionadas, han sido caracterizados en términos de la composición química, textura porosa y química superficial. Como adsorbatos en disolución acuosa se han utilizado sustancias inorgánicas (Hg^{2+} y $HgCl_2$) y también orgánicas (bisfenol A y fenol) de gran importancia medioambiental. Además, se ha de hacer notar que los adsorbatos utilizados en el estudio son especies químicas las cuales difieren en su naturaleza química, carácter iónico/covalente y estructura molecular, que son unas propiedades de especial relevancia en relación con el proceso de adsorción de solutos en disolución acuosa.

2.3. PLAN DE TRABAJO

El plan propuesto para el desarrollo del presente estudio es:

1. Recogida y acondicionamiento de los materiales poliméricos usados.
2. Preparación de los materiales adsorbentes carbonosos.
3. Caracterización físico-química de dichos adsorbentes.
4. Obtención de los datos de cinética (concentración de la disolución de adsorbato en contacto con el adsorbente en función del tiempo de adsorción).
5. Medida de las isothermas de adsorción (cantidad retenida por el adsorbente en función de la concentración de equilibrio de la disolución).

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. MATERIALES DE PARTIDA

En el presente trabajo como materiales de partida en la preparación de los MCA se han empleado los tres materiales poliméricos siguientes: un plástico de botellas de agua mineral (PET), la goma de neumáticos fuera de uso (GN) y una mezcla de PP (plástico)/EPDM (goma) (P/G); todos ellos materiales de desecho de origen industrial. Estos materiales, tras la recepción, fueron en primer lugar reducidos de tamaño para su homogenización, antes de ser sometidos a cualquier tratamiento físico o químico en la posterior etapa de preparación de las muestras.

Para la provisión de una cantidad suficiente de PET, se emplearon botellas de agua mineral de 5 L de capacidad de la marca “Los Riscos”. La GN fue proporcionada por la Universidad Politécnica de Ingenieros Industriales de Alcoy (Alicante). La mezcla P/G fue suministrada por la empresa Catelsa Cáceres, S.A., dedicada a la fabricación de componentes de automóviles destinados a varias firmas de prestigio europeas. La reducción del tamaño de las botellas se efectuó con unas tijeras de laboratorio hasta conseguir unos trozos de tamaño más o menos uniforme, de 0,5 x 0,5 cm, pero de forma irregular. El tamaño de partícula seleccionado para GN y P/G fue el comprendido entre 1 y 3 mm.

Tras la selección de los materiales según el tamaño, se procedió a la determinación de los análisis elemental (C, H, N, S) e inmediato (contenido de cenizas) de los mismos, habiéndose obtenido los datos de la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Datos de los análisis elemental e inmediato (%) para PET, GN y P/G.

| Muestra | C | H | N | S | O | Cenizas |
|---------|-------|-------|------|------|-------|---------|
| PET | 62,91 | 4,27 | 0,00 | 0,00 | 32,82 | 0,00 |
| GN | 85,11 | 7,41 | 0,33 | 1,81 | 5,34 | 7,10 |
| P/G | 87,97 | 11,82 | 0,00 | 0,37 | 0,00 | 0,93 |

A la vista de los datos de los citados análisis presentes en la Tabla 3.1. se desprende que todos los materiales de partida utilizados en el presente estudio poseen un contenido elevado de carbono y unos contenidos bajos de azufre y cenizas, excepto en el caso de GN. En la preparación de los MCA, un factor importante a tener en cuenta es la composición química del material de partida ya que puede influir en el campo de aplicación de los productos finales. Aunque el

contenido de cenizas sea relativamente elevado en el caso de GN, en carbones activados típicos puede llegar a ser hasta del 15% (200).

3.2. PREPARACIÓN DE MATERIALES CARBONOSOS ADSORBENTES

La preparación de los MCA a partir de los materiales de partida se llevó a cabo por métodos térmicos de pirólisis, activación física y activación química como se muestra en el esquema general de la Fig. 3.1. Los sistemas de calefacción empleados y los procedimientos y métodos experimentales seguidos en los tratamientos de preparación de las muestras se describen con detalle a continuación.

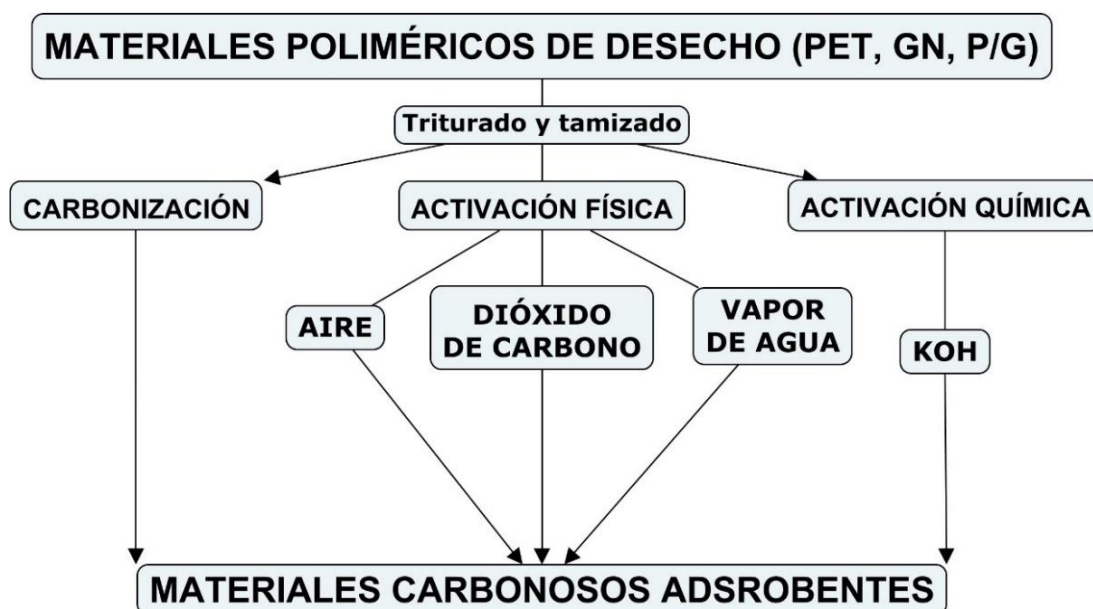


Figura 3.1. Métodos de preparación de materiales carbonos adsorbentes.

3.2.1. Hornos

Los tratamientos térmicos en atmósfera controlada de los materiales poliméricos de partida se llevaron a cabo utilizando dos sistemas de calentamiento diferentes, dependiendo de la atmósfera gasificante. Ambos sistemas poseen los siguientes elementos comunes:

- Un dispositivo de reserva, suministro y control del flujo de gases.
- Un programador de temperatura que permite fijar la velocidad de calentamiento del horno hasta que se alcanza la temperatura máxima de

tratamiento térmico y el tiempo de tratamiento isotérmico a esta temperatura.

- Una trampa fría colocada a la salida del reactor para condensar y retener, al menos en parte, los productos gaseosos que se desprenden durante el proceso de pirólisis y que dan lugar a la formación de productos alquitranosos.

3.2.1.1. Horno Carbolite

Los tratamientos térmicos de desvolatilización en N_2 y de activación en las atmósferas de aire y CO_2 se llevaron a cabo en un horno cilíndrico horizontal, CARBOLITE (Carbolite, modelo HCA). 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. 3.2.

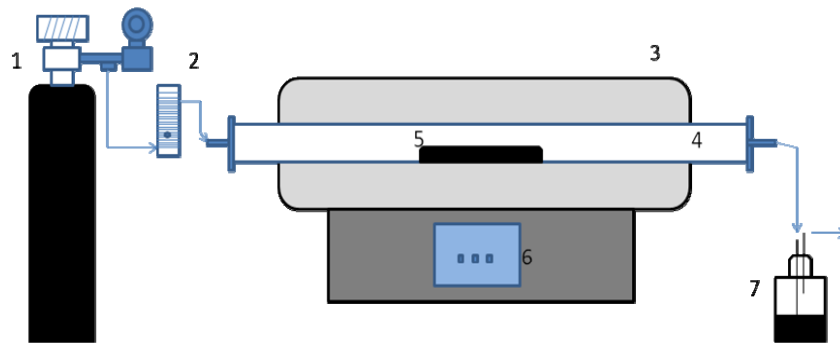


Figura 3.2. Esquema del sistema experimental utilizado en la carbonización y activación física: 1) N_2 /Aire/ CO_2 ; 2) Rotámetro; 3) Horno; 4) Reactor; 5) Portamuestras; 6) Programador de temperatura/tiempo; 7) Sistema de condensación de gases.

El flujo continuo de N_2 , aire o CO_2 (1) es suministrado al sistema solo después de que se haya ajustado su caudal volumétrico mediante el rotámetro (2). El horno (3) es cilíndrico horizontal (CARBOLITE) de diámetro interior 60 mm y longitud total 65 cm. El reactor tubular (4), de diámetro compatible con el diámetro interior del horno y longitud de 80 cm, es de acero (si la atmósfera es de N_2 o CO_2) o cerámico (en el caso de la atmósfera de aire), se encuentra abierto por sus dos extremos, lo que permite la entrada del gas (N_2 , aire o CO_2 , sintéticos) y la colocación y extracción de la muestra por uno de los extremos y la salida de gases por el otro. El portamuestras (5) tiene las siguientes dimensiones 31,5 x 3,3 x 1,5 cm o 10,0 x 3,0 x 2,8 según que se utilizara el reactor de acero o cerámico,

respectivamente. Con ayuda de una varilla de hierro que dispone de un pequeño gancho en uno de sus extremos, siempre se sitúa la navecilla 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. 3.3. El mismo consta de dos hornos cilíndricos horizontales conectados en serie (IBERLABO, HV). 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. Cada uno de ellos funciona de forma independiente y con su propio sistema de control de la temperatura. El dispositivo completo consta de las partes siguientes: (1, 2) dispositivo para el suministro y control del flujo de N_2 , (3) depósito de agua destilada, (4) bomba peristáltica para el control del caudal de agua, (5) horno de vaporización del agua, (6) horno de activación donde se sitúa el portamuestras (7) con el producto carbonizado, (8) programadores de temperatura y (9) trampa fría para atrapar los gases de salida.

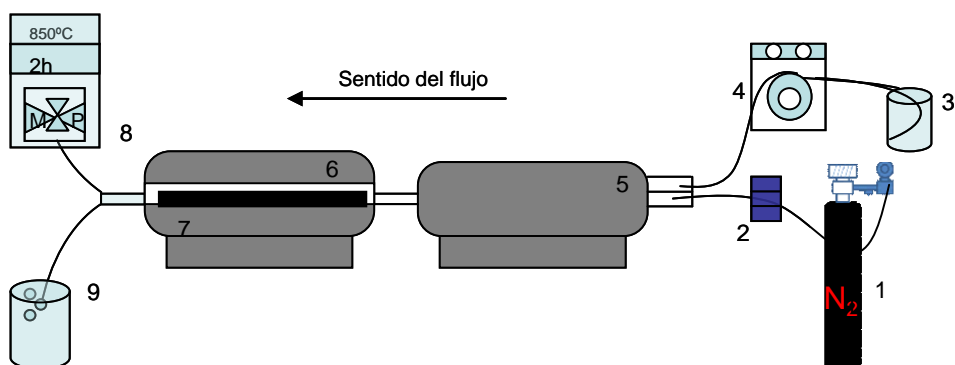


Figura 3.3. Esquema del sistema experimental utilizado en la activación física con vapor de agua: 1) N_2 (g); 2) Rotámetro; 3) Depósito de agua destilada; 4) Bomba peristáltica; 5) Horno de vaporización; 6) Horno de activación; 7) Portamuestras; 8) Programadores de temperatura/tiempo; 9) Sistema de condensación.

3.2.1.3. Procedimiento experimental

Una navecilla de cuarzo o acero, una vez que se ha agregado una cantidad perfectamente pesada de muestra (≈ 5 g), se coloca en el centro del horno, descansado sobre la pared interior del reactor. El tamaño de la navecilla en el sentido longitudinal es igual o algo menor que el de la zona de calentamiento uniforme del horno.

En el caso de las activaciones en vapor de agua, la navecilla (dimensiones de 18,0 cm x 3,0 cm x 1,5 cm) con la muestra se ubica en el horno de activación, al que llega la corriente de vapor de agua procedente del horno de vaporización. A este horno se inyecta una corriente de agua líquida, regulada mediante una bomba peristáltica, al mismo tiempo que entra un flujo de N_2 (g) de 100 mL min^{-1} , que es necesario para el transporte del vapor de agua. Antes de comenzar a calentar, primero se pasa una corriente del gas inerte por los hornos durante unos 15 min para eliminar el aire de su interior y después se pone en funcionamiento en primer lugar el horno de activación y después el horno de vaporización. Con la suficiente antelación y antes de que, en el horno de activación, a la velocidad de calentamiento programada, se alcance la temperatura máxima de tratamiento térmico (TMTT), se activa el horno de vaporización. Dado que en este horno la temperatura es mucho más baja que en el horno de activación ($250 \text{ }^\circ\text{C}$ y $750\text{-}900 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente), el tiempo requerido de calentamiento para que se alcance la temperatura programada es también mucho menor que en el horno de activación. Posteriormente, cuando se alcanza la TMTT deseada en el horno de activación, se activa la bomba peristáltica para que empiece a fluir el agua y su suministro al horno de vaporización.

Tanto en una atmósfera como en las otras, la velocidad de calentamiento de los hornos desde temperatura ambiente hasta la temperatura máxima de carbonización y activación siempre fue de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Una vez alcanzada esta temperatura, se prolonga el tratamiento durante un cierto tiempo (condiciones isotérmicas). Una vez transcurrido este tiempo, se deja enfriar el horno hasta temperatura ambiente, manteniéndose la misma atmósfera. Después, se extrae el portamuestras del horno y se pesa en una balanza Sartorius CP323S. Por último, se almacena el producto en una serie de envases de plástico con forma de vaso, provistos de rosca en su parte más ancha para su cierre hermético con una tapa, que es también de plástico, hasta que es utilizado después bien para su caracterización o para el estudio de su posible aplicación.

3.2.2. Métodos

A continuación, se muestran los diferentes métodos de preparación de los materiales carbonosos adsorbentes empleados.

3.2.2.1. Pirólisis

Los tratamientos térmicos de pirólisis a partir de PET, GN y P/G se llevaron a cabo en atmósfera de N₂ y bajo las condiciones de calentamiento (T, temperatura máxima de tratamiento térmico; t, tiempo de tratamiento isotérmico a dicha temperatura) que se indican en la Tabla 3.2. En esta tabla se incluyen asimismo las notaciones de las muestras.

Tabla 3.2. Tratamiento térmico de carbonización de PET, GN y P/G. Notación de las muestras.

| Material de partida | Tratamiento | Flujo/ mL min ⁻¹ | T/°C | t/h | Notación |
|---------------------|----------------|--------------------------------|------|-----|----------|
| PET | N ₂ | 100 | 850 | 2 | PET-C |
| GN | | | 850 | 2 | GN-C |
| P/G | | | 400 | 1 | P/G-C |

3.2.2.2. Activación física

Los tratamientos térmicos por el método de activación física a partir de los materiales de partida se llevaron a cabo en las atmósferas de aire, CO₂ y vapor de agua, operando en las condiciones de calentamiento (T, temperatura máxima de tratamiento térmico; t, tiempo de tratamiento isotérmico a dicha temperatura) que se indican en la Tabla 3.3. En esta tabla se incluyen asimismo las notaciones de las muestras.

Tabla 3.3. Tratamiento térmico de activación física de PET, GN y P/G. Notación de las muestras.

| Material de partida | Tratamiento | Flujo/ mL min ⁻¹ | T/°C | t/h | Notación |
|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------|-------------|-------------|
| PET | Aire | 100 | 400 | 2 | PET-A-400 |
| | CO ₂ | 100 | 850 | 2 | PET-DC-850 |
| | H ₂ O _v | 40 | 850 | 1 | PET-V-850 |
| | H ₂ O _v | 40 | 900 | 1 | PET-V-900 |
| GNFU | Aire | 100 | 400 | 2 | GN-A-400 |
| | CO ₂ | 100 | 850 | 2 | GN-DC-850 |
| | H ₂ O _v | 40 | 850 | 2 | GN-V-850 |
| | H ₂ O _v | 40 | 900 | 1 | GN-V-900 |
| P/G | Aire | 100 | 350 | 2 | P/G-A-350 |
| | Aire | 100 | 400 | 2 | P/G-A-400 |
| | CO ₂ | 100 | 750 | 2 | P/G-DC-750 |
| | CO ₂ | 100 | 850 | 2 | P/G-DC-850 |
| | H ₂ O _v | 40 | 750 | 2 | P/G-V-750 |
| | H ₂ O _v | 40 | 850 | 2 | P/G-V-850 |
| | H ₂ O _v | 40 | 850 | 4 | P/G-V-850-4 |
| | H ₂ O _v | 40 | 900 | 1 | P/G-V-900-1 |
| H ₂ O _v | 40 | 900 | 2 | P/G-V-900-2 | |

3.2.2.2.1. Formación de grupos funcionales superficiales

Los productos activados físicamente en atmósfera de aire a partir de P/G han sido tratados posteriormente con HNO₃ en proporción 1:1 durante 48 horas a temperatura ambiente.

A un vaso de precipitados de 600 mL de capacidad se añaden, por este orden, ≈ 5 g de P/G-A-350 o P/G-A-400, la cantidad correspondiente de agua y el volumen apropiado de HNO₃ comercial. El tratamiento se realiza a temperatura ambiente durante 48 h. Durante todo este tiempo se mantiene la mezcla heterogénea líquido/sólido ininterrumpidamente en agitación mecánica continua. Después, se separan ambas fases por filtración utilizando una placa porosa junto con un kitasato conectado a una trompa de vacío. A continuación, se efectúa el lavado del material carbonoso para eliminar el exceso de HNO₃ remanente. El producto se lava repetidamente con agua desionizada en el sistema de extracción Soxhelt hasta obtener un pH neutro en las aguas de lavado. Entonces, se seca el producto a 120 °C durante 24 h en una estufa Selecta. Después, se deja enfriar

(ya sin agua adsorbida) hasta temperatura ambiente para que se establezca la masa de muestra en un desecador que contiene cloruro cálcico. Por último, se pesa en una balanza Sartorius CP323S y almacena en un recipiente de plástico, el cual se mantiene cerrado hasta su posterior utilización.

La Tabla 3.4. recoge tanto las condiciones de operación como las notaciones de las muestras.

Tabla 3.4. Tratamiento para la formación de grupos funcionales superficiales.
Notación de las muestras.

| Material de partida | Ácido | Concentración | t/h | Notación |
|---------------------|------------------|---------------|-----|-----------|
| P/G-A-350 | HNO ₃ | 1:1 | 48 | P/G-350-N |
| P/G-A-400 | | | | P/G-400-N |

3.2.2.3. Activación química

La preparación de los MCA por el método de activación química se lleva a cabo utilizando como agente activante hidróxido de potasio (KOH). El sistema de calentamiento empleado se encuentra descrito en el apartado 3.2.1.1. La preparación de los MCA se ha realizado en una serie de etapas sucesivas, las cuales se describen a continuación.

En la etapa de carbonización, en una navecilla de acero se deposita el PET, la GN o el P/G y el KOH en una proporción 1:5 (en total, 2 g de PET, GN o P/G y 10 g de KOH). Entonces, dentro de lo que fue posible, primero se homogeniza bien la mezcla y se distribuye de forma uniforme y después se coloca la navecilla en el interior del reactor.

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. En un vaso de precipitados, se pone el carbonizado en contacto con una disolución de HCl 5 N durante 30 min. En este lavado, se mantiene el sistema en agitación continua durante el tiempo de operación. Por último, tras el lavado con HCl, se lava de nuevo el producto repetidas veces con agua destilada en el sistema de extracción Soxhelt hasta obtener un pH neutro en las aguas de lavado.

El secado de los productos lavados se efectúa en una estufa Selecta a 120 °C durante 24 h. Después, se dejan enfriar los productos hasta temperatura ambiente

para que se establezca la masa de muestra en un desecador que contiene cloruro cálcico. Una vez que se ha conseguido esto, se pesa el producto en una balanza Sartorius CP323S. Tras esta operación, se puede estimar el rendimiento del proceso de preparación de los MCA. Las muestras preparadas se guardan en unos recipientes de plástico con forma de vaso, lo cuales disponen de rosca en su parte más ancha para su cierre hermético con una tapa, que es también de plástico, hasta que son utilizadas bien para su caracterización o para el estudio de su posible aplicación.

Los tratamientos de activación química de los materiales de partida con KOH se llevaron a cabo en atmósfera de N₂, operando en las condiciones de calentamiento (T, temperatura máxima de tratamiento térmico; t, tiempo de tratamiento isotérmico a dicha temperatura) que se indican en la Tabla 3.5. En esta tabla se incluyen asimismo las notaciones de las muestras.

Tabla 3.5. Tratamiento térmico de activación química de PET, GN y P/G.
Notación de las muestras.

| Material de partida | Tratamiento | Flujo/ mL min ⁻¹ | T/°C | t/h | Notación |
|---------------------|-------------|--------------------------------|------|-----|-----------|
| PET | KOH | 100 | 750 | 2 | PET-K-750 |
| | | | 800 | | PET-K-800 |
| | | | 850 | | PET-K-850 |
| GN | KOH | 100 | 750 | 2 | GN-K-750 |
| | | | 800 | | GN-K-800 |
| | | | 850 | | GN-K-850 |
| P/G | KOH | 100 | 400 | 1 | P/G-K-400 |

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS ADSORBENTES CARBONOSOS

Los materiales de partida y las distintas muestras preparadas descritas en el apartado anterior, en su conjunto o solamente una parte de ellas, fueron caracterizadas 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 su superficie. El estudio de estas propiedades es esencial para poder explicar después el comportamiento mostrado por los adsorbentes carbonosos en procesos de adsorción. Con dichas

miras se siguieron los métodos experimentales y se utilizaron las técnicas que se describen brevemente a continuación.

3.3.1. Análisis elemental

El análisis elemental de los materiales de partida y los MCA preparados se llevó a cabo en el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Extremadura (SAIUEx). Se utilizó un microanalizador LECO CHNS-932. El análisis se efectúa por combustión a 1000 °C (C, H, N y S), mientras que el contenido de oxígeno se calculó por diferencia. Los sistemas de detección empleados fueron el infrarrojo para C, H y S y conductividad térmica (TCD) para el N. En la Fig. 3.4. se muestra una fotografía del citado equipo de análisis elemental LECO.



Figura 3.4. Equipo de análisis elemental LECO® CHNS-932.

3.3.2. Análisis inmediato

El análisis aproximado se ha efectuado siguiendo el método termogravimétrico propuesto por Valenzuela y Bernalte (201), que permite la determinación simultánea de los contenidos en humedad, materia volátil y carbono fijo en la misma muestra de carbón.

De los datos del análisis inmediato (humedad, materia volátil, carbono fijo y cenizas), por su interés en el presente trabajo se ha determinado el contenido de cenizas de los materiales de partida (PET, GN y P/G) y los MCA preparados. Para ello, se pesaron sobre 0,5 g de muestra, que eran colocados en una placa de porcelana y ésta introducida en un horno mufla donde se mantuvo a 650 °C durante 12 h, siendo estas unas condiciones de calentamiento apropiadas para conseguir la completa incineración de la muestra con la consiguiente

transformación de materia inorgánica presente en la misma en cenizas. Después de dicho tiempo, se pesa la muestra para poder conocer la masa de cenizas. El análisis de cada muestra se realizó por triplicado, promediándose después los valores obtenidos en las distintas determinaciones. A partir de este dato y de la masa inicial de muestra, se estima el contenido de cenizas, el cual se expresa como tanto por ciento en peso.

3.3.3. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se realizó en el SAIUEx tan sólo para PET, GN y P/G. El equipo empleado en este análisis fue un sistema termogravimétrico SETSYS Evolution-16 (Fig. 3.5.), SETARAM-Scientific&Industrial Equipment, al que se encuentra acoplado un espectrómetro de masas, que permite la detección de los gases liberados durante el calentamiento de la muestra. 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⁻¹. La resolución de la balanza varía entre 0,4 µg y 0,04 µg para las masas de muestra de ± 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 curva TG no es más que la representación gráfica de estos datos, indicando la pérdida producida en el peso de muestra con respecto a la temperatura que hay en ese instante en el sistema. La curva DTG es una forma de expresar los resultados de TG por medio de la primera derivada. La curva DTG representa por tanto la derivada de la masa con respecto a la temperatura.

Las condiciones de calentamiento son:

- Tratamiento en atmósfera y temperatura controlada: Oxidante/Reductor: Inerte (Helio)
- Flujo total: 100 mL min⁻¹
- Rampa de temperatura: 10 °C min⁻¹
- Temperatura de isoterma: 20 °C
- Tiempo mantenimiento de temperatura: 20 min
- Temperatura de consigna: 900 °C



Figura 3.5. Equipo de análisis termogravimétrico SETSYS Evolution-16.

3.3.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La microscopía electrónica de barrido 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, llevado a cabo en el SAIUEx, se efectuó con un microscopio de presión variable Quanta 3D FEG/FEI Company como el que se muestra en la Fig. 3.6. Para determinar la morfología de las partículas de los polvos se examinaron micrografías de diferentes regiones de la muestra.



Figura 3.6. Microscopio Quanta 3D FEG.

3.3.5. Difracción de rayos X

En este estudio tan solo se ha empleado esta técnica con fines cualitativos. Los experimentos de difracción de rayos X fueron realizados a temperatura ambiente mediante un difractómetro Bruker D8 ADVANCE (Fig. 3.7.), operando bajo una geometría Bragg-Brentano y empleando la radiación $K\alpha_1$ del Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). El equipo dispone de un detector lineal VANTEC con apertura de 12° . Los patrones de difracción fueron registrados en el rango de medida (2θ) comprendido entre 10 y 100° , con un incremento de 2θ de $0,2^\circ$. El equipo de rayos X se encuentra disponible en SAIUEx, siendo en este lugar donde se registraron los difractogramas de las muestras.



Figura 3.7. Difractómetro de polvo Bruker D8 Advance.

3.3.6. Adsorción física de gases

La medida de la isoterma de adsorción física de gases a bajas temperaturas es la técnica más utilizada en estudios de caracterización de sólidos porosos. La cantidad adsorbida de gas por una muestra dada depende de la temperatura T , la presión P y la naturaleza del gas y sólido. La isoterma de adsorción es la representación de la cantidad de gas adsorbido por un sólido a presión de equilibrio y a temperatura constante. El adsorbato más utilizado es el N_2 (g) a la temperatura de cambio de estado de $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. En general, el estudio de la adsorción de un gas por un sólido se lleva a cabo para obtener información sobre la superficie específica y la estructura porosa del sólido (porosidad y distribución de porosidad).

CAPÍTULO 3. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la interpretación y estudio de la isoterma de adsorción, la IUPAC recomienda la utilización de la ecuación de Brunauer, Emmet y Teller (abreviada BET) (118,119,202).

El tramo de bajas presiones de la isoterma (correspondiente a la formación de la primera capa o monocapa) permite calcular el área superficial del adsorbente, la distribución de tamaño de los microporos y el volumen de estos poros. También se puede obtener el volumen de mesoporos.

En nuestro caso, las isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ fueron medidas en un aparato semiautomático Quadrasorb Evo (Quantachrome Instruments). 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 $120\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h, 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 desciende 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.

3.3.7. Porosimetría de mercurio

La porosimetría de mercurio es una técnica ampliamente empleada también en estudios de caracterización textural de sólidos porosos.

Este método proporciona información relativa sobre la porosidad y la distribución de porosidad del sólido en las zonas de meso- y macroporos.

En las experiencias de intrusión de mercurio se ha utilizado un porosímetro PoroMaster 60 (Quantachrome). Para ello, se empleó una masa aproximada de muestra de 0,15 - 0,20 g, mientras que el ángulo de contacto del mercurio fue de 140° y su tensión superficial de 480 erg cm^{-2} . Con este porosímetro es posible estudiar diferentes intervalos de radio de poro al disponer de varios rangos opcionales de presión. Aplicando presiones comprendidas entre 20 y $6 \cdot 10^4$ psi (0,10 - 414 MPa), se analizan las zonas de porosidad del sólido en el intervalo de diámetros de poro comprendido entre 54000 y 18 \AA , que corresponde por tanto a los meso- y macroporos.

3.3.8. Medida de densidad de mercurio

La densidad de mercurio, o densidad aparente, de un sólido es el peso de un mililitro de partículas de sólido, excluyendo del mismo volumen el espacio intersticial existente entre dichas partículas. 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.

3.3.9. Espectroscopía FT-IR

El análisis de las muestras preparadas por espectroscopía FT-IR se realizó utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer, Spectrum 100 (Fig. 3.8.). Los espectros se registran en el rango de números de ondas comprendido entre 400 y 4000 cm^{-1} con una resolución de 2 cm^{-1} , efectuando 8 barridos para cada registro. Las pastillas se preparan utilizando KBr como agente dispersante y

aglomerante. Antes, sin embargo, se dejan la muestra y el KBr en estufa (marca 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 materiales carbonosos en general son buenos adsorbentes, y de aquí su capacidad inherente para adsorber gases, vapores y solutos en disolución. Después, se deja enfriar la pastilla en un desecador de CaCl₂, 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 (203). 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, y de acuerdo con nuestra propia experiencia previa (204), se procede a la pesada de las cantidades de muestra y KBr en la proporción de KBr a muestra de 1903:1, 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 Mettler AE 100. Ambos productos se mezclan íntimamente en un mortero de ágata durante unos 10 min para que la masa formada sea lo más homogénea posible. 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 (Fig. 3.8.), aplicando una carga de 10 Tm cm⁻² durante un tiempo comprendido entre 2 y 3 min. Transcurrido este tiempo, haciendo uso de una espátula de acero, 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 automática por el equipo de infrarrojos como espectro de fondo a la hora de registrar el espectro de la muestra objeto de estudio. Cada espectro obtenido fue analizado empleando el software Perkin Elmer Spectrum para sistema Windows (205).

De acuerdo con lo antes expuesto es obvio que la espectroscopía FT-IR aporta 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 para los distintos productos objeto de comparación a la hora de preparar la pastilla mediante mezcla con el KBr. En ocasiones, sin embargo, esto último no es factible ya que la sensibilidad del método depende de la cantidad utilizada de carbón.



Figura 3.8. Espectrómetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100 (izquierda); Prensa hidráulica manual Perkin Elmer modelo Specac (derecha).

3.3.10. Determinación del pH del punto de carga cero

Cuando un sólido heterogéneo se introduce en una disolución acuosa, la superficie del mismo en contacto directo con la disolución adquiere una carga superficial neta que puede ser positiva, negativa o neutra. Esta carga superficial es función, entre otros factores, de los grupos superficiales del mismo y del pH de la disolución (142). El signo de la carga superficial tiene una gran influencia sobre el comportamiento en procesos de adsorción. Si la carga superficial neta es positiva, el sólido tenderá a adsorber especies aniónicas sobre su superficie, mientras que si es negativa se verá favorecida la adsorción de cationes. El pH del punto de carga cero (pH_{pcc}) se define como el valor de pH al cual es cero la carga superficial de un sólido (142) o también como el valor de pH por encima del cual toda la superficie de las partículas del sólido se encuentra cargada negativamente (67).

Para la determinación del pH_{pcc} de las muestras estudiadas se aplicó el método propuesto por López-Ramón (68). Para ello, se prepararon tres disoluciones acuosas de NaCl 0,01 M, NaOH 0,1 M y HCl 0,1 M. A continuación,

se añadieron 5 mL de la disolución de NaCl en una serie de seis tubos de ensayo provistos de cierre roscado. Después, a cada tubo se adicionó el volumen de disolución de NaOH o HCl necesario para alcanzar los siguientes valores de pH: 2, 4, 6, 8, 10 y 12. La determinación del pH exacto de cada una de estas disoluciones se realizó mediante un pH-metro Mettler Toledo modelo SevenCompact S220 equipado con un electrodo Mettler Toledo, modelo InLab Expert Pro, previamente calibrado a tres pH diferentes. Por último, se añadió una determinada cantidad de adsorbente (en este caso 0,1 g) y se cerraron 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-OR C, programado a una velocidad de agitación de 50 rpm y a una temperatura del agua del baño 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 $\text{pH final} = \text{pH inicial}$) 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 del presente trabajo se ha investigado no solo la preparación de adsorbentes carbonosos a partir de PET, GN y P/G, sino también el empleo de dichos adsorbentes en algunas de sus aplicaciones más importantes como es la adsorción de solutos en disolución.

En los estudios realizados al efecto se han seguido los métodos experimentales y se han utilizado las técnicas que se detallan a continuación. Las experiencias de adsorción de solutos en disolución acuosa se llevaron a cabo empleando dos especies químicas de naturaleza inorgánica, una catiónica como el ion mercúrico (Hg^{2+}) y otra molecular como el cloruro de mercurio (HgCl_2), y otras dos sustancias de naturaleza orgánica, como bisfenol A y fenol. El método experimental seguido fue el habitual, que a grandes rasgos consiste simplemente en mantener en contacto una determinada cantidad de adsorbente 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. En nuestro caso, con las muestras de adsorbentes carbonosos seleccionadas, 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 una serie de tubos de ensayo de 30 mL de capacidad, provistos de tapón de rosca, primero se coloca una cantidad de adsorbente de $\approx 0,01$ g y se añaden 25 mL de la disolución de adsorbato. Seguidamente, se ubican los tubos con el sistema de adsorción en el baño termostático, que se encuentra ya en agitación continua (50 oscilaciones min^{-1}) y con el agua a una temperatura prefijada (25 °C). Cada tubo se deja en el baño termostático un tiempo diferente en el intervalo de $0 - 300$ h. Al principio, la diferencia entre cada dos tiempos consecutivos es pequeña, aumentando la misma progresivamente en consonancia con la disminución que se produce en la extensión del proceso de adsorción. Al final, se suele observar que la concentración de la disolución permanece prácticamente constante, lo que indica que se ha alcanzado ya el equilibrio de adsorción/desorción. Después de cada tiempo, en varios pasos sucesivos se extrae el tubo del baño, se filtra su contenido por gravedad empleando un filtro hecho de papel y se toma una muestra del líquido residual para su posterior análisis.

3.4.2. Medida de la isoterma de adsorción

Las isothermas de adsorción fueron determinadas utilizando los mismos tubos de ensayo que en las experiencias realizadas previamente sobre la cinética, en los que se introduce una cantidad creciente (entre $0,001$ y $0,5$ g) de cada uno de los adsorbentes por separado y se añaden 25 mL de la disolución de adsorbato. Entonces se colocan los tubos en el baño termostático, que se encuentra funcionando en régimen estacionario de agitación y temperatura del baño de agua,

y se mantienen en el mismo hasta que se alcanza el equilibrio de adsorción-desorción, el cual será diferente para cada sistema de adsorción. Después, se efectúa el filtrado y se procede al análisis del líquido residual.

3.4.3. Adsorción de ion mercúrico

El reactivo de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ utilizado en este estudio fue suministrado por la casa comercial Sigma-Aldrich en calidad de reactivo técnico. La concentración de la disolución empleada fue de $2,7 \cdot 10^{-4}$ M (54,4 ppm) de Hg^{2+} .

3.4.3.1. Método analítico

La determinación del ion Hg^{2+} se llevó a cabo mediante espectroscopía de absorción atómica, utilizando un equipo de la casa Thermo Fisher Scientific modelo Solaar S4. Esta técnica analítica se basa en la absorción de radiación generada en una lámpara, en la que un cátodo de forma cilíndrica contiene el propio analito a estudiar, cuando atraviesa una llama en la que se halla pulverizada la disolución problema. El espectrómetro empleado dispone de un nebulizador pre-quemador para crear una niebla de muestra y un quemador con forma de ranura que genera una llama. En este caso, el tipo de llama adecuada es la oxidante. La temperatura de la llama es lo bastante baja para no excitar los átomos de la muestra de su estado fundamental. La excitación de los átomos del analito se produce por el uso de lámparas que brillan a través de la llama a diferentes longitudes de onda para cada tipo de analito. La cantidad de luz absorbida después de pasar a través de la llama determina la cantidad de analito presente en la muestra. La disolución de la muestra es nebulizada mediante un flujo de gas oxidante (aire) mezclado con el gas combustible (acetileno) y se transforma en una llama donde se produce la atomización. Aplicando un potencial de varios cientos de voltios a los electrodos de la lámpara se produce una emisión catódica de radiación característica del material del cátodo. Este haz se hace pasar a través de la muestra vaporizada, interpuesta entre la fuente de radiación y la rendija de un monocromador dispuesto para seleccionar la línea espectral que interese. Así se podrá determinar la fracción de energía de dicha línea absorbida por la muestra. La intensidad de la línea espectral se mide por un tubo fotomultiplicador y un amplificador (primero sin muestra y después con la muestra vaporizada interpuesta en el camino óptico). El descenso de intensidad observada es proporcional al número de átomos del analito que se encuentra en el camino del haz.

3.4.3.2. Curva de calibrado

Para cuantificar la concentración de los iones en disolución es necesario realizar una calibración previa del equipo. Con estas miras, se preparan disoluciones patrones de diferentes concentraciones y se efectúan las medidas de absorbancia (A) a la longitud de onda ($\lambda = 253,7$ nm) correspondiente al analito (Tabla 3.6.). El blanco empleado en este caso es agua desionizada.

La representación gráfica de la absorbancia (A) de las disoluciones de Hg^{2+} a λ_{max} en función de la concentración (C) permite obtener la correspondiente recta de calibrado (Fig. 3.9.).

Tabla 3.6. Determinación espectrofotométrica de Hg^{2+} .

| $C \cdot 10^4 / \text{mol L}^{-1}$ | A |
|------------------------------------|-------|
| 0,0 | 0,000 |
| 0,5 | 0,010 |
| 1,0 | 0,021 |
| 1,5 | 0,030 |
| 2,7 | 0,052 |
| 3,7 | 0,072 |
| 5,0 | 0,097 |
| 12,5 | 0,232 |

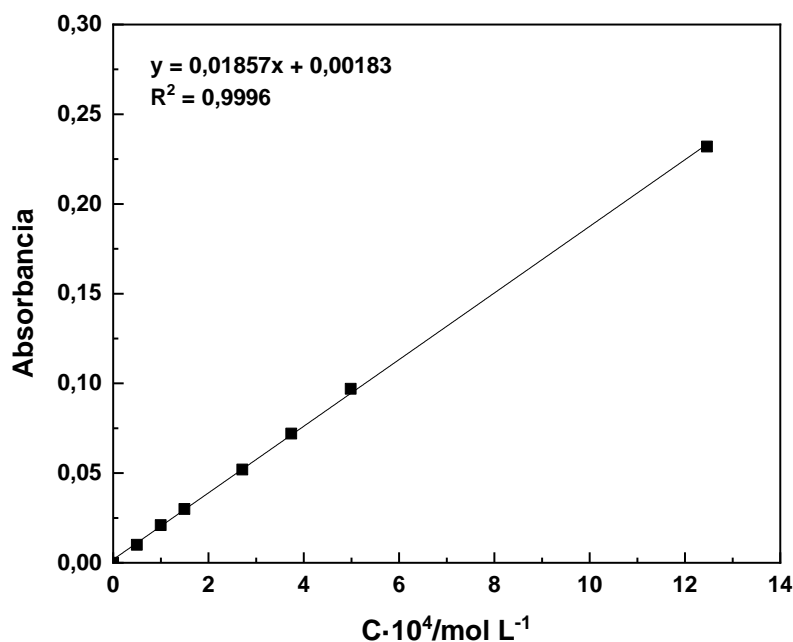


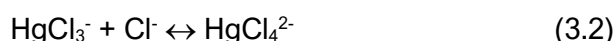
Figura 3.9. Determinación analítica de Hg^{2+} . Recta de calibrado.

3.4.4. Adsorción de cloruro de mercurio

El reactivo para la disolución de HgCl_2 utilizada en este estudio fue suministrado por Probus en calidad de reactivo técnico. La concentración empleada para las muestras seleccionadas fue de $2 \cdot 10^{-4}$ M (54,4 ppm).

3.4.4.1. Método analítico

La determinación de HgCl_2 se llevó a cabo espectrofotométricamente, utilizando un equipo UV-1800 Shimadzu y cubetas de cuarzo de 1 cm de camino óptico, en el que se estudia la banda que aparece en el UV-Visible a la longitud de onda de 231 nm, debida al anión complejo ClHg_4^{2-} que se forma cuando se añade HCl a una disolución acuosa de HgCl_2 (206).



Para establecer el método analítico, se registran los espectros de absorción en la región espectral comprendida entre 200 y 300 nm utilizando 25 mL de una disolución de HgCl_2 de concentración $2,5 \cdot 10^{-5}$ M a la que se adicionan cantidades crecientes de HCl 12 N y así determinar la influencia de la concentración de HCl en la formación del ion HgCl_4^{2-} .

Tabla 3.7. Análisis del método analítico de determinación de HgCl_2 en disolución acuosa.

| Volumen de HCl 12 N/mL | Concentración de HCl/N | $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ | A_{max} |
|------------------------|------------------------|----------------------------------|------------------|
| 3,1 | 1,5 | 230,8 | 2,029 |
| 4,2 | 2,0 | 230,6 | 2,108 |
| 5,2 | 2,4 | 231,0 | 2,117 |
| 6,2 | 3,0 | 230,5 | 2,066 |
| 7,3 | 3,5 | 230,7 | 2,074 |
| 8,3 | 4,0 | 230,5 | 2,050 |
| 9,4 | 4,5 | 230,5 | 2,073 |

Posteriormente, a la vista de los resultados obtenidos (Tabla 3.7.), se selecciona $\lambda_{\text{max}} = 231,0$ nm y la concentración 2,4 N para la disolución de HCl. Para esta concentración de HCl, la absorbancia es máxima (A_{max}), lo que indica

que todo el HgCl_2 presente en la disolución acuosa se encuentra en estado complejoado, como HgCl_4^{2-} .

Por último, se tuvo que poner a punto el citado método de análisis, comprobándose si se cumplía o no la ley de Lambert-Beer.

3.4.4.2. Curva de calibrado

Para la obtención de la curva de calibrado se utiliza una serie de disoluciones de HgCl_2 de concentración comprendida entre $7,4 \cdot 10^{-6}$ y $5,2 \cdot 10^{-5}$ M (Tabla 3.8.). El blanco empleado es una disolución de HCl 2,4 N.

Tabla 3.8. Determinación espectrofotométrica de HgCl_2 .

| $C \cdot 10^5 / \text{mol L}^{-1}$ | A |
|------------------------------------|-------|
| 0,0 | 0,000 |
| 0,7 | 0,224 |
| 1,5 | 0,443 |
| 2,2 | 0,656 |
| 2,9 | 0,860 |
| 3,7 | 1,090 |
| 4,4 | 1,300 |
| 5,2 | 1,521 |

La representación gráfica de la absorbancia (A) de las disoluciones de HgCl_2 a λ_{max} en función de la concentración (C) permite obtener la correspondiente recta de calibrado (Fig. 3.10.).

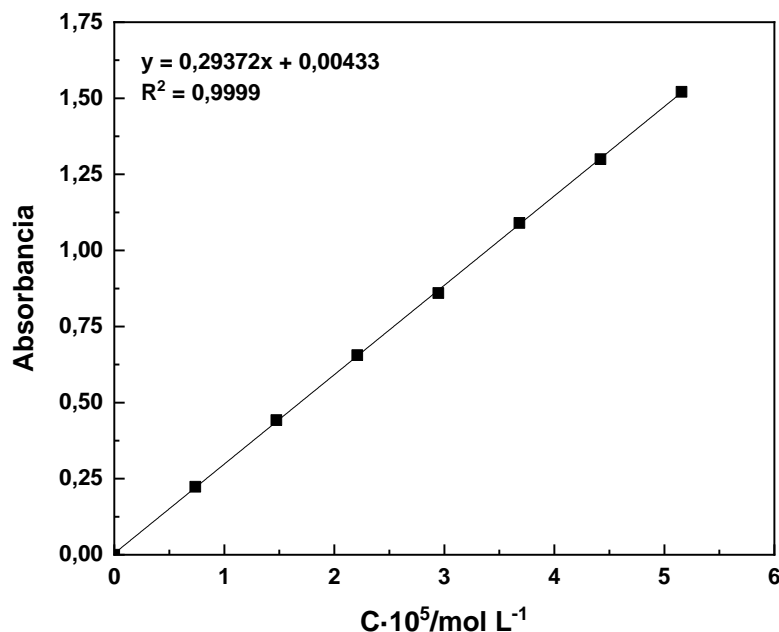


Figura 3.10. Determinación analítica de HgCl₂. Recta de calibrado.

3.4.5. Adsorción de bisfenol A

El reactivo de BPA utilizado en este estudio fue suministrado por la casa comercial Merck en calidad de reactivo técnico. La concentración de la disolución empleada fue de $1 \cdot 10^{-3}$ M (228,3 ppm).

3.4.5.1. Método analítico

La determinación de BPA en disolución acuosa se efectuó mediante espectrofotometría UV-Vis, consistente en medir la absorbancia a la longitud de onda correspondiente al máximo de radiación que se registra en la región visible del espectro. Para el estudio, se utiliza un espectrofotómetro UV-1800 Shimadzu y se emplean cubetas estándar de cuarzo de camino óptico 1 cm. La longitud de onda de máxima absorbancia se obtiene registrando el espectro entre 200 y 800 nm, siendo máxima a $\lambda_{\max} = 276$ nm. Posteriormente, a esta λ_{\max} se establece el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer.

3.4.5.2. Curva de calibrado

Para la obtención de la curva de calibrado se utiliza una serie de disoluciones de BPA de concentración perfectamente conocida comprendida entre $2,2 \cdot 10^{-4}$ y $1,1 \cdot 10^{-3}$ M, midiéndose la absorbancia de estas disoluciones a λ_{\max} . En matraces aforados de 50 mL se añade la cantidad necesaria de BPA y se diluye enrasando con agua destilada a 50 mL. Todas estas disoluciones se preparan por triplicado.

El blanco empleado en este caso es agua desionizada. Los datos obtenidos se han recopilado en la Tabla 3.9. y se han representado gráficamente en la Fig. 3.11.

Tabla 3.9. Determinación espectrofotométrica de bisfenol A.

| $C \cdot 10^5 / \text{mol L}^{-1}$ | A |
|------------------------------------|-------|
| 0,0 | 0,000 |
| 0,4 | 0,042 |
| 2,2 | 0,077 |
| 4,4 | 0,150 |
| 6,6 | 0,221 |
| 8,8 | 0,292 |
| 11,0 | 0,372 |
| 21,9 | 0,715 |
| 32,9 | 1,069 |
| 43,8 | 1,436 |
| 54,8 | 1,771 |
| 65,7 | 2,106 |
| 76,7 | 2,429 |
| 87,7 | 2,732 |
| 99,9 | 3,086 |

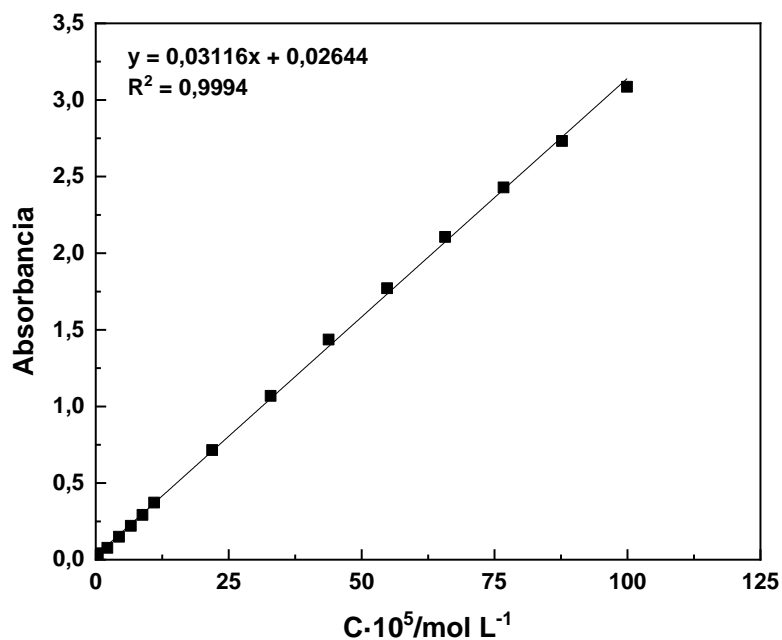


Figura 3.11. Determinación analítica de BPA. Recta de calibrado.

3.4.6. Adsorción de fenol

El reactivo de fenol utilizado en este trabajo fue suministrado por la casa comercial Panreac con calidad de reactivo técnico. La concentración de la disolución empleada fue de $1 \cdot 10^{-3}$ M (94,1 ppm).

3.4.6.1. Estabilidad en disolución acuosa

Antes de proceder al establecimiento del método analítico y de realizar los experimentos de adsorción en disolución, se llevó a cabo un estudio sobre la estabilidad del fenol en disolución acuosa. En el mismo, se registraron los espectros UV-Vis de disoluciones de concentración (C) 10^{-3} , 10^{-4} y 10^{-5} mol L⁻¹ a pH 4, 6 y 10 en función del tiempo (t). Los valores obtenidos de absorbancia (A) para la longitud de onda (λ) correspondiente en cada caso al máximo de absorbancia se han recopilado en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10. Estabilidad de fenol en disolución acuosa.

| Compuesto | pH | C/mol L ⁻¹ | 10 ⁻³ | | 10 ⁻⁴ | | 10 ⁻⁵ | |
|-----------|----|-----------------------|------------------|-------|------------------|-------|------------------|-------|
| | | t/h | λ /nm | A | λ /nm | A | λ /nm | A |
| Fenol | 4 | 0 | 270,0 | 1,538 | 269,5 | 0,207 | 269,5 | 0,021 |
| | | 240 | 269,8 | 1,548 | 269,6 | 0,218 | 269,6 | 0,026 |
| | 6 | 0 | 270,0 | 1,545 | 269,5 | 0,162 | 269,0 | 0,018 |
| | | 240 | 269,8 | 1,567 | 269,6 | 0,169 | 269,8 | 0,019 |
| | 10 | 0 | 270,0 | 1,538 | 270,0 | 0,195 | 270,5 | 0,021 |
| | | 240 | 270,0 | 1,519 | 269,6 | 0,197 | 269,6 | 0,023 |

Los datos de esta tabla muestran que A sólo depende notablemente de la concentración de la disolución, como era de esperar, permaneciendo de forma general casi constante con el tiempo de medida a los distintos valores de pH. Por tanto, es evidente que este compuesto es perfectamente estable en disolución acuosa.

3.4.6.2. Método analítico

El análisis de la disolución acuosa de fenol, antes y después de la adsorción, se ha llevado a cabo por espectrofotometría UV-Vis en un equipo UV-1800, Shimadzu. Para ello, sin embargo, antes se tuvo que poner a punto el citado método de análisis, comprobándose si se cumplía o no la ley de Lambert-Beer. Con estas miras, tal y como se ha comentado antes, en primer lugar, se procedió al registro

del espectro de fenol en disolución acuosa, de concentración de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, para $\lambda = 200 - 400 \text{ nm}$ para seleccionar el valor de λ correspondiente a la máxima A, $\lambda = 270 \text{ nm}$. Después, a dicho valor de λ , se midió la A de una serie de disoluciones de $C = 10^{-5} - 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (207). Las medidas de absorbancia se volvieron a hacer empleando una serie de disoluciones de concentración $0 - 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a tres valores diferentes de pH: 4, 6 y 10. Los valores obtenidos de $A = f(C)$ pueden observarse en la Tabla 3.11. y su representación gráfica ha dado lugar a la Fig. 3.12.

Tabla 3.11. Datos de absorbancia-concentración a diferentes pH.

| $C \cdot 10^5 / \text{mol L}^{-1}$ | pH 4 | pH 6 | pH 10 |
|------------------------------------|-------|-------|-------|
| 1 | 0,021 | 0,018 | 0,024 |
| 10 | 0,207 | 0,162 | 0,295 |
| 50 | 0,785 | 0,791 | 0,998 |
| 100 | 1,564 | 1,572 | 1,838 |

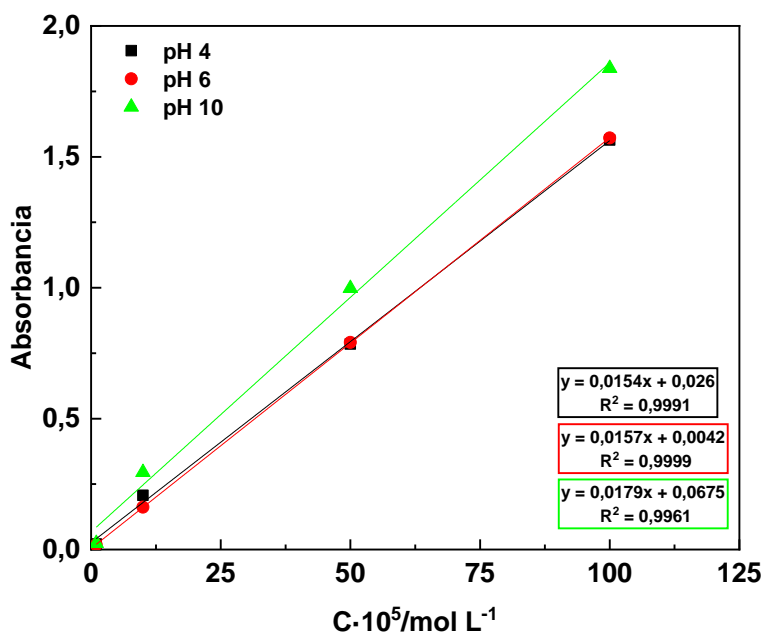


Figura 3.12. Representación gráfica de A frente a C.

A la vista de la Fig. 3.12. se deduce que, con independencia del soluto y el pH de la disolución, en todos los casos sin excepción se define una línea recta cuyo coeficiente de correlación lineal es en general muy próximo (en algún caso incluso igual) a la unidad ($R^2 > 0,99$); cumpliéndose por tanto muy bien la ley de Lambert-Beer en todo el intervalo de concentraciones estudiado.

3.4.6.3. Curva de calibrado

Para la obtención de la curva de calibrado se utiliza una serie de disoluciones de fenol de concentración comprendida entre 0 - $1 \cdot 10^{-3}$ M (Tabla 3.12.). El blanco empleado es agua desionizada.

Tabla 3.12. Determinación espectrofotométrica de fenol.

| $C \cdot 10^3 / \text{mol L}^{-1}$ | A |
|------------------------------------|-------|
| 0,00 | 0,000 |
| 0,01 | 0,016 |
| 0,05 | 0,079 |
| 0,11 | 0,151 |
| 0,21 | 0,315 |
| 0,32 | 0,472 |
| 0,42 | 0,633 |
| 0,53 | 0,786 |
| 0,64 | 0,942 |
| 0,74 | 1,099 |
| 0,85 | 1,253 |
| 1,00 | 1,489 |

La representación gráfica de la absorbancia (A) de las disoluciones de fenol a λ_{max} en función de la concentración (C) permite obtener la correspondiente recta de calibrado (Fig. 3.13.).

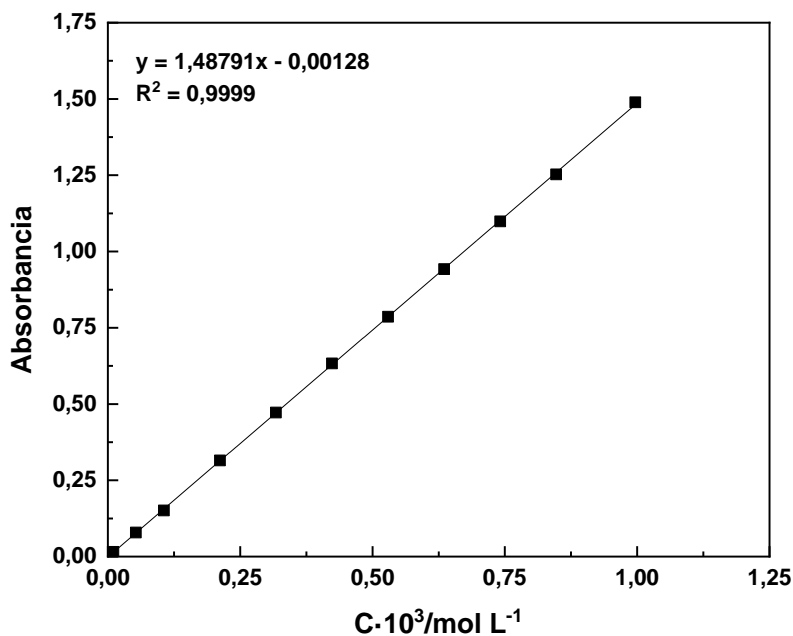


Figura 3.13. Determinación analítica de fenol. Recta de calibrado.

3.5. GASES Y REACTIVOS

Los gases y reactivos utilizados durante la realización de la parte experimental de esta tesis han sido:

- N₂ Alphagaz, 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).
- CO₂ (gas, calidad N-48), suministrado en botellas a alta presión por la empresa Air Liquide (Mérida).
- Acetileno (C₂H₂), suministrado en botellas a alta presión por la empresa Air Liquide (Mérida).
- Ácido nítrico, HNO₃ comercial (65%, Panreac).
- Hidróxido de potasio, KOH (85% lentejas, Panreac-AppliChem).
- Ácido clorhídrico, HCl comercial (37%, GlobalChem).
- Hidróxido de sodio, NaOH (98% lentejas, Panreac).
- Cloruro de sodio, NaCl (99,5%, Panreac-AppliChem).
- Bromuro de potasio, KBr (Merck, para espectroscopía).
- Nitrato de mercurio (II) monohidratado, Hg(NO₃)₂·H₂O (+98%, Sigma-Aldrich, ACS reactivo).
- Cloruro de mercurio, HgCl₂ (R.A., Probus).
- Bisfenol A, C₁₅H₁₆O₂ (97%, Merck).
- Fenol cristalizado, C₆H₆O (99,5% Panreac, PA-ACS).
- H₂O desionizada.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo de la memoria está dedicado a la recopilación y discusión de los resultados obtenidos. Por motivos fundamentalmente de brevedad tan solo se incluirán las tablas y figuras consideradas más significativas. El capítulo se ha estructurado en las dos partes siguientes:

- La primera parte se centra sobre todo en la preparación de los MCA a partir de PET, GN y P/G mediante tratamiento térmico de pirólisis, activación física y activación química. Algunos MCA activados en aire también han sido después tratados con HNO_3 . Asimismo, esta primera parte incluye la caracterización de los materiales de partida y de los MCA preparados a partir de los mismos.
- La segunda parte trata sobre la utilización de una serie de MCA seleccionados como adsorbentes de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HgCl_2 , bisfenol A y fenol en disolución acuosa.

4.1. ESTUDIO DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

4.1.1. *Análisis elemental e inmediato (contenido de cenizas)*

En principio, para que un material sea susceptible de ser utilizado como precursor de MCA se requiere que posea un elevado contenido de carbono y bajos contenidos de azufre y materia inorgánica (cenizas). Un contenido alto de carbono podría permitir, caso de que ello fuera necesario, gasificar en parte átomos de carbono para crear porosidad y fijar oxígeno como grupos funcionales superficiales con unos fines específicos. El azufre puede tener efectos no deseados para el medio ambiente debido a que cuando se calienta el material a altas temperaturas, como por ejemplo en la preparación de los MCA, se produce su liberación como H_2S y/o SO_2 . La presencia de materia inorgánica en el material de partida, en la medida en que permanezca en el producto final preparado, puede influir sobre el comportamiento de los MCA en procesos de adsorción, catálisis. etc.

Los datos de la Tabla 3.1. ponen de manifiesto la existencia de diferencias significativas en la composición elemental y aproximada (contenido de cenizas) de PET, GN y P/G. Los contenidos de carbono e hidrógeno son más altos según: $\text{P/G} > \text{GN} > \text{PET}$. También son más elevados los contenidos de azufre y cenizas para GN y el contenido de oxígeno para PET. Por el contrario, cabe destacar que

los contenidos de azufre y cenizas son cero en el caso del PET. El contenido de azufre del 1,81% obtenido para GN es intermedio entre los valores de 1,1 y 2,6% encontrados en la bibliografía (187,208). Como puede observarse en la citada tabla, el contenido de oxígeno es mucho más elevado para PET que para GN y P/G, lo cual se relaciona con la presencia de grupos tipo éster estructurales en PET. En el caso de GN, el contenido de cenizas del 7,1% se encuentra dentro del amplio intervalo de contenidos de cenizas comprendido entre el 2,5 y el 25,2% determinados para distintos tipos de neumáticos (209). En cualquier caso, en relación con las posibles aplicaciones de los MCA se ha de tener presente que el contenido de cenizas debe ser bajo, especialmente en carbones utilizados en medicina o en farmacia. Además, dicho contenido no solo depende del material de partida, sino que puede ser incluso mayor tras los tratamientos realizados en la preparación de los productos finales. En resumen, en vista de la composición elemental y de los valores del contenido de cenizas, se puede aseverar que los materiales utilizados en el presente estudio son apropiados para su empleo como precursores de MCA.

4.1.2. Análisis termogravimétrico

La Fig. 4.1. pone de manifiesto que cuando PET, GN y P/G son tratados térmicamente desde temperatura ambiente hasta 900 °C en atmósfera de helio se produce una disminución en la masa de la muestra, que es mucho más importante sobre todo por debajo de ≈ 450 °C. Dicha pérdida de masa es del 81% para PET, el 64% para GN y el 82,5% para P/G y, por tanto, notablemente menor para GN que para PET y P/G. El comportamiento térmico de los materiales es consistente con la gran presencia de negro de carbón en GN, ya que se trata de un carbón que ha sido preparado a altas temperaturas y que es por tanto térmicamente estable; de hecho, GN está compuesta principalmente de goma de estireno-butadieno y de negro de carbón (210). Por debajo de ≈ 450 °C, las curvas de TG indican que la pérdida de masa tiene lugar de forma más lenta según el orden: GN > P/G > PET, siendo PET el material más sensible al calentamiento externo. En la curva DTG de GN (ver Fig. 4.2.) se muestra la presencia de dos máximos superpuestos a 373 y 433 °C y siendo este último el más fuerte de los dos; lo cual se ha observado también antes en el caso de elastómeros de caucho natural, caucho de estireno-butadieno y caucho de butilo, utilizados en la fabricación de goma de neumáticos. Por encima de 450 °C (Fig. 4.1.), los tres materiales se comportan de manera muy

similar, disminuyendo muy poco la masa de muestra hasta 900 °C. Los resultados obtenidos en este estudio sobre el comportamiento térmico de PET, GN y P/G, por regla general, están en línea con los que se han publicado ya antes en la bibliografía (23,207,211,212).

La pérdida de masa que tiene lugar cuando se calienta PET en atmósfera inerte se ha atribuido con una escisión preferente de enlaces C-O situados en la posición adyacente al enlace C=O. Además, se ha observado que conforme progresa la degradación térmica del material se forman los ácidos tereftálico y benzoico y posiblemente benceno con liberación de CO₂ junto con la producción de gas (< C₄) y un residuo carbonoso sólido (207). En el caso de GN, la pérdida de masa producida a T_s < 450 °C se ha relacionado con la evaporación o descomposición del aceite diluyente y de otros aditivos no poliméricos orgánicos (23). Específicamente, los productos más importantes generados como consecuencia de la descomposición térmica de GN son: 1,3-pentadieno (20,9%), D-limoneno (10,0%), *m/p*-xileno (7,3%), tolueno (5,1%), etc. (213). En cuanto a P/G, por último, en base a los resultados obtenidos en el análisis TGA se ha concluido que el proceso de degradación térmica de este material es complicado y tiene lugar de forma aleatoria (214). La pérdida de masa es debida a la descomposición térmica del aceite y el material polimérico (212), utilizados en la preparación de la mezcla. Por el contrario, el residuo sólido remanente tras el tratamiento térmico (≈ 10% en peso) se ha asociado con materiales de carga no poliméricos. Dicho residuo no descompone cuando se calienta entre 50 y 500 °C en atmósfera inerte y en atmósfera oxidante es térmicamente inestable y descompone parcialmente por encima de 600 °C.

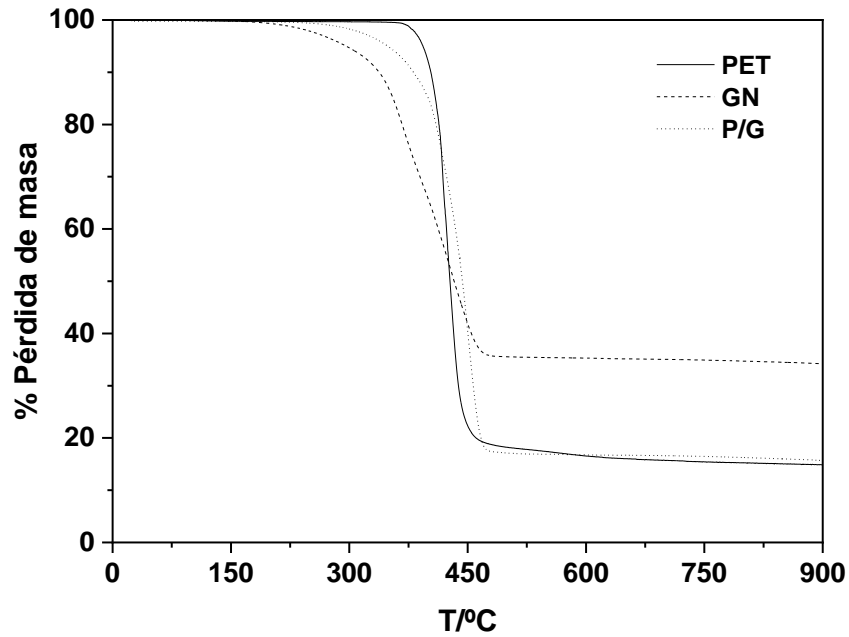


Figura 4.1. Curvas TG. Muestras: Materiales de partida.

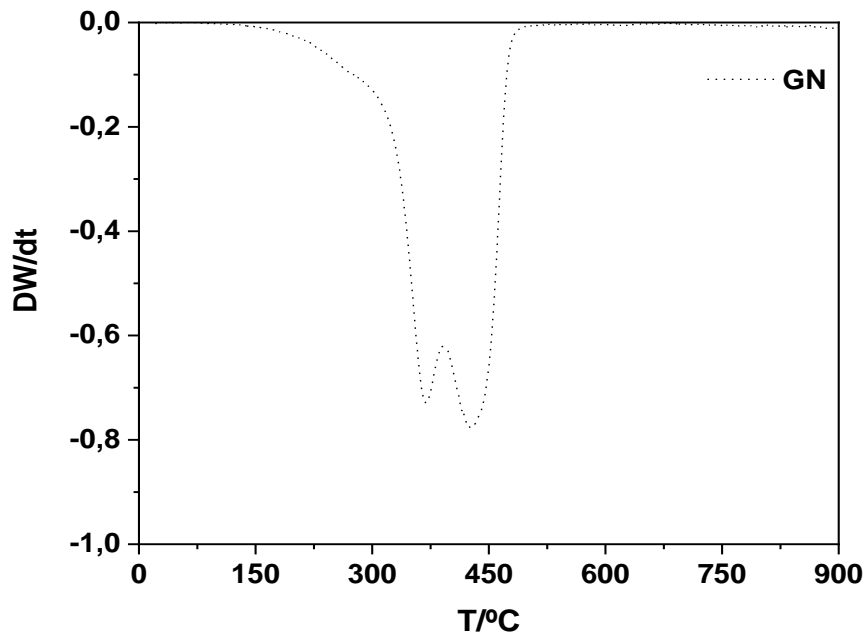


Figura 4.2. Curva DTG. Muestra: GN.

4.1.3. Microscopía electrónica de barrido

La micrografía de MEB realizada a GN (Fig. 4.3.) pone de manifiesto que el material posee una superficie muy rugosa. Se trata de una superficie escarpada y estriada, lo que puede estar relacionado con el diseño del propio neumático para favorecer el rozamiento con el suelo.

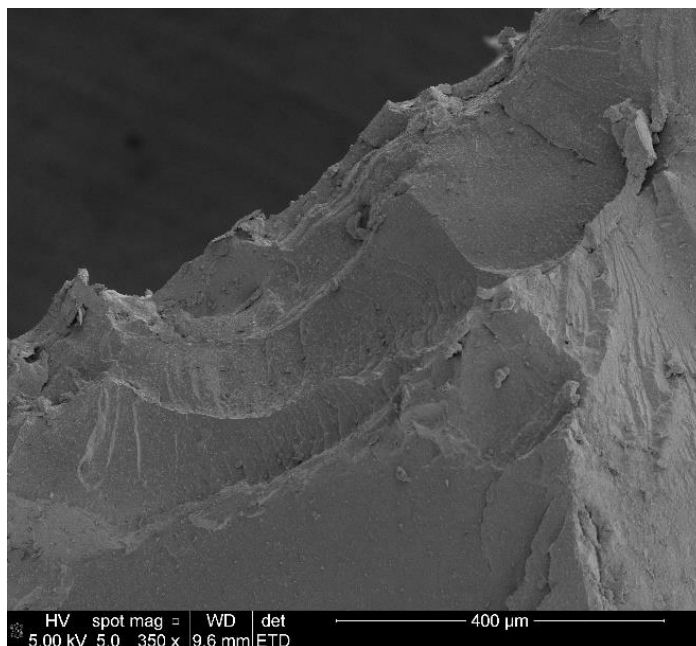


Figura 4.3. MEB. Muestra: GN.

4.1.4. Difracción de rayos X

El difractograma de rayos X obtenido para GN (Fig. 4.4.) muestra una serie de picos de difracción estrechos y de gran intensidad que denotan la presencia en la muestra de especies químicas con un elevado grado de cristalinidad. Esto no es así en el caso del cuarzo, lo cual es coherente con la utilización de sílice amorfa como material de relleno en la fabricación de la goma de neumáticos. Por otra parte, puede resultar sorprendente que GN contenga cristobalita ya que, como es bien sabido, este polimorfo de la sílice se forma por calentamiento del β -cuarzo, el cual se transforma primero en β -tridimita a 870 °C y después en β -cristobalita a 1470 °C. En cualquier caso, se ha de indicar también que existe la posibilidad de que β -cristobalita se convierta en α -cristobalita a 200-275 °C (215). Con frecuencia, la cristobalita se suele asociar con la presencia de sílice cristalina en un material determinado. Sorprende la presencia de anhidrita en GN, la cual podría originarse a partir del azufre utilizado en el tratamiento de vulcanización de los polímeros de la goma. Por último, se ha de hacer notar que la presencia de materia inorgánica en GN es congruente con el contenido relativamente elevado de cenizas del 7,1% determinado por incineración del material.

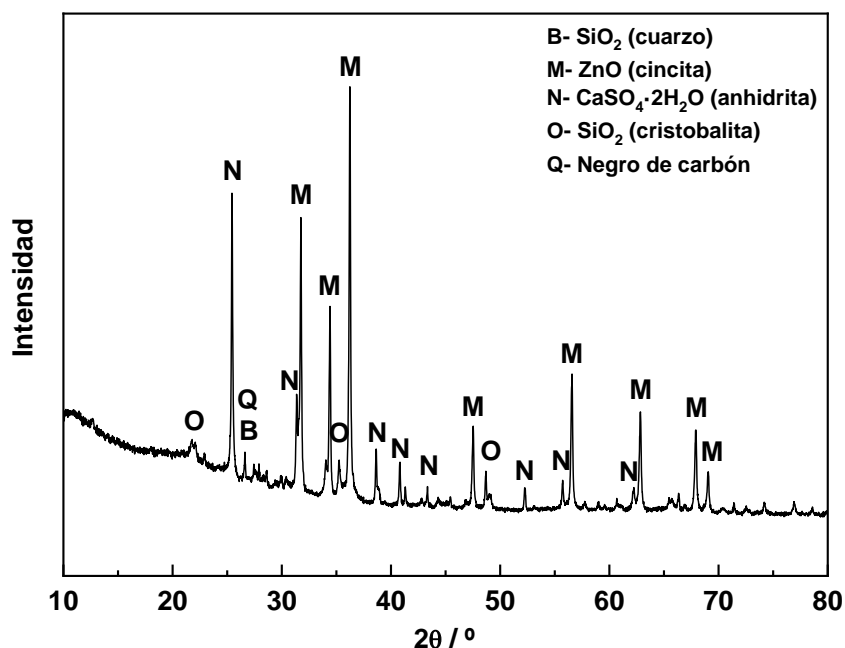


Figura 4.4. Difractograma de rayos-X. Muestra: GN.

4.1.5. Espectroscopía FT-IR

Los espectros FT-IR registrados para PET, GN y P/G se encuentran representados en la Fig. 4.5. Las bandas de absorción a 3440, 2964, 2908, 1718, 1455, 1409, 1250, 1100, 1018 y 727 cm^{-1} en el espectro de PET son atribuibles (abreviaturas: ν , tensión; δ , deformación en el plano; s, simétrica; as, asimétrica), respectivamente, a vibraciones $\nu(\text{O-H})$ en grupos OH unidos por enlace de hidrógeno, vibraciones $\nu(\text{C-H})_{\text{as}}$ de grupos $-\text{CH}_3$ y/o $-\text{CH}_2-$, vibraciones $\nu(\text{C-H})_{\text{s}}$ de grupos $-\text{CH}_3$ y/o $-\text{CH}_2-$, vibraciones $\nu(\text{C=O})$ en grupos de éster aromático, las bandas asociadas a vibraciones $\delta(\text{C-O})$ deberían estar situadas a frecuencias más bajas entre 1350 y 1050 cm^{-1} (216), vibraciones $\delta(\text{C-H})$ de grupos $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$, vibraciones $\nu(\text{C-O})$ de grupos éster, vibraciones $\nu(\text{C-H})$ de grupos metileno. La banda a 1018 cm^{-1} es debida probablemente a la vibración $\nu(\text{C-O})$ de los grupos $-\text{OH}$ primarios y la banda a 727 cm^{-1} a anillos aromáticos p-di-sustituidos, que absorben entre 860 y 780 cm^{-1} (216). En el caso del espectro de GN, además de una serie de bandas que también aparecen en el espectro de PET, se observa la presencia de bandas a 1632, 1086, 1019, 786 y 446 cm^{-1} que son asignables a vibraciones $\nu(\text{C=C})$ de grupos alqueno y presumiblemente grupos C=C conjugados, $\nu(\text{C-O})$ de aditivos de GN, $\nu(\text{C-O-C})_{\text{s}}$ de estructuras tipo éter, $\nu(\text{C-S})$ y $\nu(\text{S-S})$ de estructuras tipo polisulfuro (216–218). De acuerdo con la composición química de PP/EPDM, el espectro de P/G tan solo exhibe la presencia de cinco

picos más fuertes a frecuencias próximas a bandas registradas en el espectro de GN y que se pueden asignar por tanto a las mismas vibraciones de enlace de agrupaciones atómicas orgánicas que para GN.

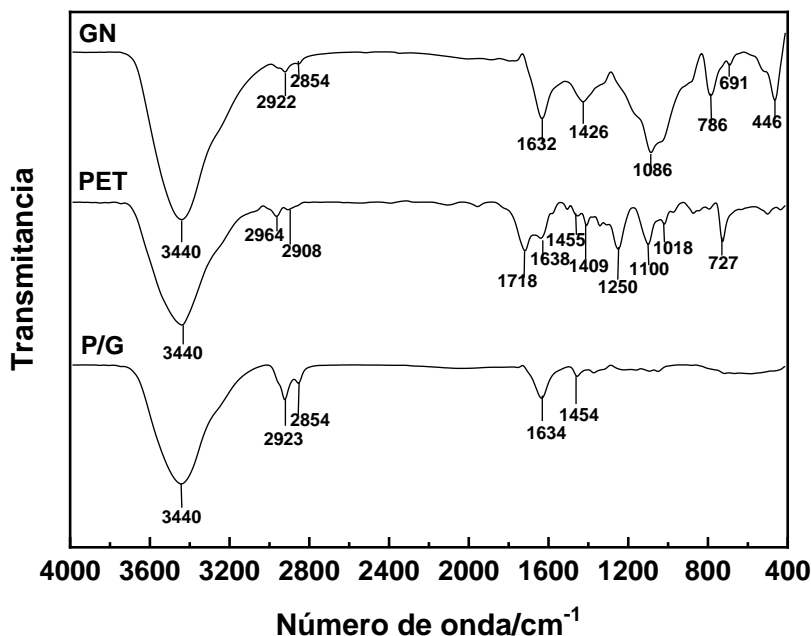


Figura 4.5. Espectros FT-IR. Muestras: Materiales de partida.

4.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PRODUCTOS CARBONIZADOS

4.2.1. Rendimiento del proceso

Los valores del rendimiento del proceso de pirólisis de los materiales de partida, que como temperatura más alta de tratamiento tuvo lugar a 850 °C durante 2 h en atmósfera de N₂ se encuentran en la Tabla 4.1. Se pone de manifiesto que el rendimiento depende del material de partida dado que, en las mismas condiciones, este es mucho mayor para GN que para PET y P/G y parecido para PET y P/G. Estos resultados están de acuerdo con el comportamiento termogravimétrico mostrado por dichos materiales, al que se hace mención en el apartado anterior del presente capítulo (véase la Fig. 4.1.). A efectos de comparación, en la bibliografía se encuentran descritos valores de rendimiento en los intervalos 8,3 - 15,6% (219,220) para PET y 26,4 - 94,0% (187) y 22,0 - 40,7% (221) para GN.

Tabla 4.1. Pirólisis de PET, GN y P/G. Valores del rendimiento. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

| Muestra | M ₀ /g | M _i /g | R/% peso |
|---------|-------------------|-------------------|----------|
| PET-C | 5,00 | 0,84 | 16,87 |
| GN-C | 5,00 | 1,84 | 36,80 |
| P/G-C | 5,00 | 0,77 | 15,40 |

4.2.2. Análisis elemental e inmediato (contenido de cenizas)

Los datos del análisis elemental e inmediato que se han obtenido para los productos carbonizados se encuentran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Datos de los análisis elemental e inmediato (%). Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

| Muestra | C | H | N | S | O | Cenizas |
|---------|-------|------|------|------|-------|---------|
| PET-C | 76,90 | 1,05 | 0,26 | 0,10 | 21,69 | 4,79 |
| GN-C | 75,79 | 0,31 | 0,00 | 2,09 | 21,81 | 19,62 |
| P/G-C | 92,30 | 0,46 | 0,00 | 0,89 | 6,35 | 2,70 |

Si se comparan los resultados del análisis elemental para PET-C, GN-C y P/G-C con los obtenidos para PET, GN y P/G (Tabla 3.1.) se pone de manifiesto que como consecuencia de la pirólisis de PET aumentan los contenidos de carbono, nitrógeno y azufre, mientras que disminuyen los contenidos de hidrógeno y oxígeno. Sin embargo, cuando se trata de GN-C puede observarse que disminuyen los contenidos de carbono, hidrógeno y nitrógeno, mientras que aumentan los contenidos de azufre y oxígeno. La disminución del contenido de carbono es muy significativa y debida a la despolimerización y degradación térmica de GN. El alto contenido de carbono en el caso de P/G-C se relaciona con la presencia de materiales de relleno no poliméricos. Con la despolimerización de PET, GN y P/G, también se relaciona la gran disminución que se produce en el contenido de hidrógeno para los productos carbonizados preparados. Por otra parte, el contenido de nitrógeno es nulo o insignificante para dichos carbones.

El elevado contenido de azufre de GN-C hace evidente que una fracción del azufre presente inicialmente en GN es estable térmicamente. Según la bibliografía, aproximadamente la mitad de este azufre permanece en el producto resultante en lugar de liberarse como fase de vapor en el rango de temperaturas de 350-850 °C (222). Asimismo, se ha publicado que después del tratamiento térmico a 800 °C,

el contenido de azufre presente en la fracción sólida resultante de la pirólisis de la goma es en promedio del 61,1% (223). A temperaturas relativamente moderadas, los compuestos que contienen azufre descomponen térmicamente en H_2S y/o SO_2 (222,224). Del mismo modo, una parte del azufre presente en P/G es térmicamente estable en las condiciones de preparación de P/G-C. La presencia de azufre en el producto carbonizado se asocia con la utilización de material de relleno y/o aditivos en la preparación de P/G, dado que la degradación térmica del EPDM, de acuerdo con el análisis termogravimétrico, se produce por debajo de 550 °C con poco o ningún residuo (214,225). A este respecto, en el rango de temperatura de 200-900 °C (226), de los aditivos utilizados normalmente en las formulaciones de EPDM y que contienen azufre, tan solo el compuesto 2-mercaptobenzotiazol (MBT) es térmicamente estable. Debe tenerse en cuenta que a temperaturas elevadas se produce la desulfuración del EPDM, con formación de puentes de azufre más cortos y de una estructura tipo tiofeno (200).

El contenido de cenizas de los productos pirolizados es bastante más elevado en comparación a los respectivos materiales de partida (a saber, 0,00%, PET; 7,10%, GN; 0,93%, P/G), lo que se atribuye a la desvolatilización parcial de los materiales con eliminación de constituyentes químicos atómicos como hidrógeno, oxígeno, carbono, etc., según el caso.

4.2.3. Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías de MEB obtenidas para GN-C (Fig. 4.6.) muestran un aspecto bastante terroso, con partículas minerales bien aisladas o aglomeradas con gránulos de negro de carbón, y con grandes cavidades abiertas al exterior. Se puede observar que las partículas minerales se caracterizan por poseer un tamaño y una morfología que son muy diferentes entre sí. Algunas partículas exhiben una geometría bien definida, que en algunos casos se parece a la hexagonal. La formación de agregados/aglomerados de partículas es evidente a la vista simplemente de las citadas micrografías y podría ser consecuencia del aumento de la concentración de materia inorgánica en el producto pirolizado. En relación con ello se ha de hacer notar que el ZnO muestra una tendencia elevada a la formación de partículas con morfologías complejas y diversiformes (227).

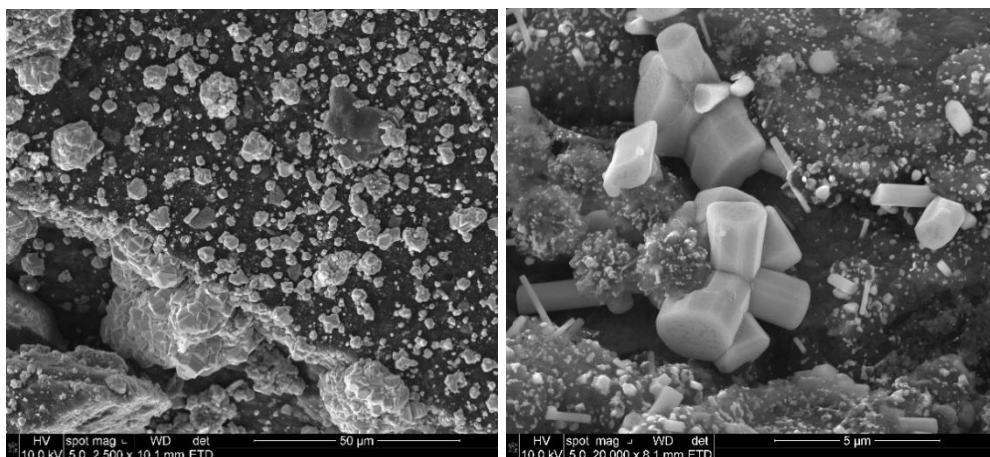


Figura 4.6. Micrografías de MEB. Muestra: GN-C.

4.2.4. Difracción de rayos X

El difractograma de DRX registrado para GN-C se encuentra representado en la Fig. 4.7.

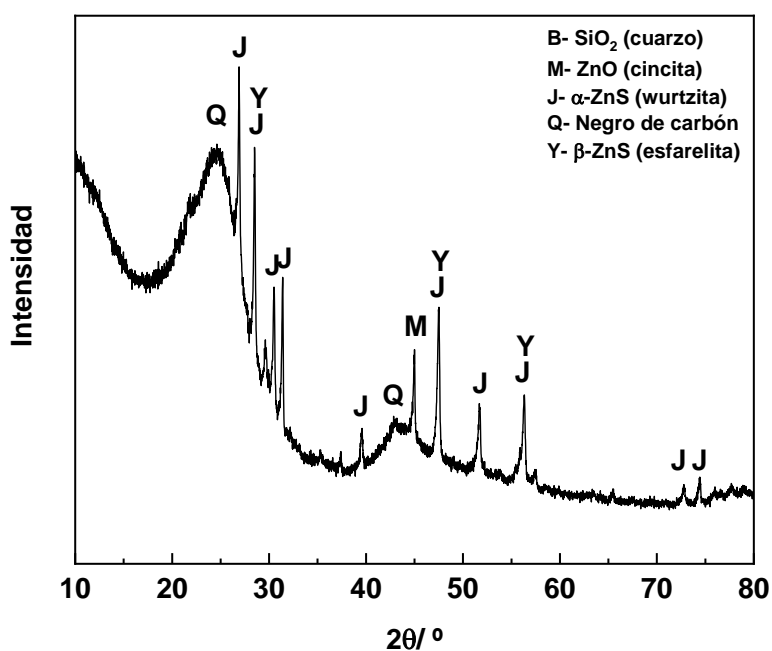
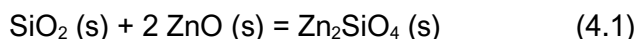


Figura 4.7. Difractograma de rayos-X. Muestra: GN-C.

Los picos de difracción registrados para GN-C son compatibles con la presencia en la muestra de negro de carbón amorfo y de formas cristalinas polimórficas de ZnS conocidas como wurtzita (α -ZnS, hexagonal) (228) y esfalerita (β -ZnS, cúbica) (229) y también de Zn_2SiO_4 (willemita). De hecho, el ZnS fue detectado hace ya más de cuarenta años en estudios realizados sobre la pirólisis

de la goma de neumáticos (230,231). Asimismo, se observó que una buena parte del zinc incorporado a la goma de neumáticos como ZnO permanece en los productos pirolizados como ZnS (230,232). No obstante, la presencia de ZnO o de α - o β -ZnS en el producto pirolizado depende de que la temperatura de pirólisis sea inferior o superior a 700 °C (231,233), pues a esta temperatura es posible la reacción entre el ZnO y el S presentes en la goma (233,234). Por otra parte, la reacción de formación de Zn_2SiO_4 es:



y tiene lugar sobre 775 °C (235). Como en la goma de neumático el contenido de SiO_2 ($\approx 5\%$) es mayor que el de ZnO ($\approx 2,9\%$) (236), es posible que se forme Zn_2SiO_4 por difusión de ZnO sólido en SiO_2 .

4.2.5. Caracterización textural

4.2.5.1. Adsorción de N_2 a -196 °C

Las isotermas de adsorción de N_2 que se han medido para las muestras pirolizadas se encuentran representadas gráficamente en la Fig. 4.8. Estas isotermas pertenecen a los tipos II y IV del sistema de clasificación propuesto por BDDT (116). En la Tabla 4.3. se recogen los valores de S_{BET} , W_0 , V_{mi} y V_{me} estimados a partir de dichas isotermas. A la vista de estos valores es evidente que PET-C, GN-C y P/G-C poseen una porosidad muy poco desarrollada en las regiones de los micro- y mesoporos. De hecho, $S_{BET} = 3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y W_0 y $V_{mi} = 0,00 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para PET-C. Sin embargo, $S_{BET} = 60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ cuando se trata de GN-C. Por tanto, S_{BET} varía según el orden GN-C > P/G-C > PET-C. Algo parecido también sucede con la mesoporosidad, cuyo desarrollo es solamente significativo en GN-C.

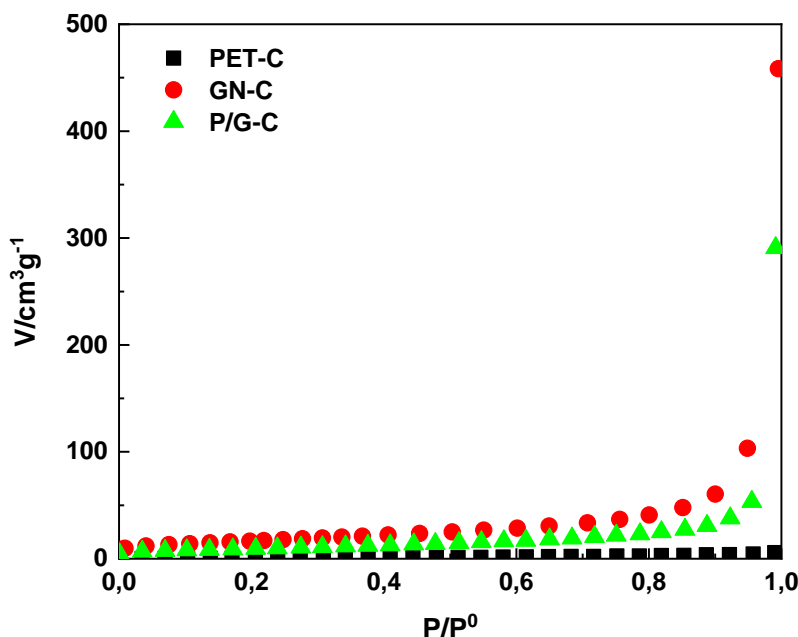


Figura 4.8. Isotermas de adsorción de N_2 a -196 °C. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

Tabla 4.3. Isotermas de adsorción de N_2 a -196 °C. Datos texturales. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

| Muestra | $S_{BET}/m^2 g^{-1}$ | $W_0/cm^3 g^{-1}$ | $V_{mi}/cm^3 g^{-1}$ | $V_{me}/cm^3 g^{-1}$ |
|---------|----------------------|-------------------|----------------------|----------------------|
| PET-C | 3 | 0,00 | 0,00 | 0,01 |
| GN-C | 60 | 0,05 | 0,02 | 0,14 |
| P/G-C | 34 | 0,01 | 0,01 | 0,07 |

4.2.5.2. Porosimetría de mercurio

Las curvas de intrusión de mercurio obtenidas para PET-C, GN-C y P/G-C se encuentran representadas en la Fig. 4.9. A la vista de las mismas se infiere que la distribución del tamaño de los poros en las regiones de meso- y macroporos depende del material de partida utilizado en la preparación de las muestras (Tabla 4.4.). Dicha distribución es muy parecida en GN-C y P/G-C, al contrario de lo que sucede en el caso de PET-C. Esta última muestra posee unos contenidos muy bajos de mesoporos y macroporos, siendo $V_{me-p} = 0,01$ $cm^3 g^{-1}$ y $V_{ma-p} = 0,03$ $cm^3 g^{-1}$. Los poros presentes en GN-C y P/G-C son principalmente macroporos estrechos con unos radios de poro comprendidos entre ≈ 200 y 1000 Å y entre ≈ 500 y 1000 Å, respectivamente. Por lo tanto, el tamaño de los mencionados poros es bastante uniforme en ambas muestras, pero sobre todo en P/G-C.

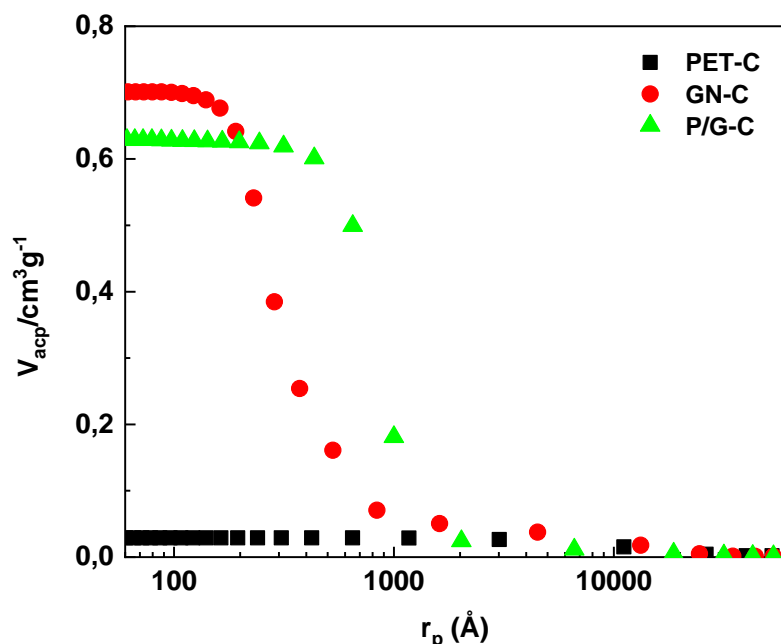


Figura 4.9. Curvas de intrusión de mercurio. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

Tabla 4.4. Porosimetría de mercurio. Volúmenes de meso- y macroporos. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

| Muestra | $V_{me-p}/cm^3 g^{-1}$ | $V_{ma-p}/cm^3 g^{-1}$ |
|---------|------------------------|------------------------|
| PET-C | 0,01 | 0,03 |
| GN-C | 0,21 | 0,49 |
| P/G-C | 0,01 | 0,64 |

4.2.5.3. Densidades de mercurio. Porosidad total

Los valores de la densidad de mercurio (ρ_{Hg}) y del volumen total de poros (V'_T) se han recogido en la Tabla 4.5. Estos valores se han calculado utilizando la expresión 1.24, esto es, sumando los valores de W_0 (volumen de microporos por Dubinin-Radushkevich) y V_{me-p} y V_{ma-p} (volúmenes de meso- y macroporos determinados por porosimetría de mercurio) (Tablas 4.3. y 4.4.). A la vista de los valores de ρ_{Hg} y V'_T en principio puede sorprender el bajo valor de ρ_{Hg} para PET-C siendo V'_T mucho más pequeño también para esta muestra en comparación a GN-C y P/G-C. Una posible justificación de ello puede estar en el hecho de que la densidad aparente de un material dado (el peso de un mililitro de gránulos de material, excluyendo el espacio intersticial existente entre ellos) depende de forma opuesta de la porosidad (espacio vacío, libre de materia) y de la parte material (espacio ocupado por materia). Esta última fracción será más o

menos densa dependiendo, entre otros, de factores como la composición química del material. Por otra parte, la comparación de los valores de V'_T dan idea sobre cómo contribuyen las tres zonas de porosidad conjuntamente a la porosidad total de las muestras. En nuestro caso, puede comprobarse que el valor más alto de V'_T para GN-C resulta como consecuencia de que V_{me-p} es también bastante más elevado para esta muestra que para PET-C y P/G-C, pues V_{ma-p} es bastante mayor para P/G-C que para GN-C (Tabla 4.4.).

Tabla 4.5. Valores de ρ_{Hg} y V'_T . Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

| Muestra | $\rho_{Hg}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $V'_T/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ |
|---------|--|-----------------------------------|
| PET-C | 1,08 | 0,04 |
| GN-C | 1,15 | 0,75 |
| P/G-C | 1,67 | 0,67 |

4.2.6. Caracterización químico-superficial

4.2.6.1. Espectroscopía FT-IR

En relación con la interpretación de los espectros FT-IR registrados para PET-C, GN-C y P/G-C se ha de tener presente en primer lugar que estas muestras han sido preparadas por pirólisis de los tres materiales de partida, los cuales son por otra parte bastante inestables desde el punto de vista térmico y que en la transformación de los mismos en los productos pirolizados han perdido ya por tanto una gran parte de la materia orgánica presente en los materiales de partida. No obstante, es probable que, en el tiempo transcurrido desde la preparación de las muestras, las cuales se han mantenido guardadas en botes de plástico en el laboratorio de investigación del departamento, hasta que se han hecho los análisis de caracterización, las mismas hayan experimentado oxidación por agentes químicos presentes en la atmósfera del laboratorio y que se hayan originado modificaciones químicas en su superficie.

En cualquier caso, los espectros FT-IR de PET-C, GN-C y P/G-C (Fig. 4.10.) muestran la presencia de un número relativamente elevado de bandas de absorción en la zona del infrarrojo que son asignables tentativamente a vibraciones $\nu(\text{O-H})$ en grupos hidroxilo enlazados por puentes de hidrógeno (banda a $3424\text{-}3340 \text{ cm}^{-1}$), $\nu(\text{C-H})$ asimétrica y simétrica en los grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$ (bandas a $2980\text{-}2848 \text{ cm}^{-1}$), $\nu(\text{C=O})$ en grupos CO (bandas a $1726\text{-}1588 \text{ cm}^{-1}$), $\nu(\text{C-H})$ esqueléticos en anillos

aromáticos (bandas a $1600\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$), $\delta(\text{C-H})$ antisimétrica en grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$ (banda a $\approx 1450\text{ cm}^{-1}$), $\delta(\text{C-H})$ simétrica en grupos $-\text{CH}_3$ (banda a $\approx 1380\text{ cm}^{-1}$), $\delta(\text{O-H})$ en grupos $-\text{OH}$ (banda a $1288\text{-}1264\text{ cm}^{-1}$), $\delta(\text{C-O})$ en grupos hidroxilo y $\nu(\text{C-O-C})$ antisimétrica en estructuras tipo éter (bandas entre $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$) y $\gamma(\text{C-H})$ en estructuras olefinicas y/o aromáticas (rasgos espectrales entre 900 y 700 cm^{-1}). Entre los distintos espectros se observan algunas diferencias que pueden ser significativas. Por ejemplo, la serie de bandas registradas entre ≈ 3000 y 2850 cm^{-1} son más compatibles con los grupos $-\text{CH}_3$ en GN-C y con los grupos $-\text{CH}_2-$ en PET-C, GN-C y P/G-C. Asimismo es digno de mención la variedad de grupos $-\text{OH}$ implicados en enlaces de hidrógeno presentes en PET-C, así como la ausencia de grupos $\text{C}=\text{O}$ en el caso de P/G-C.

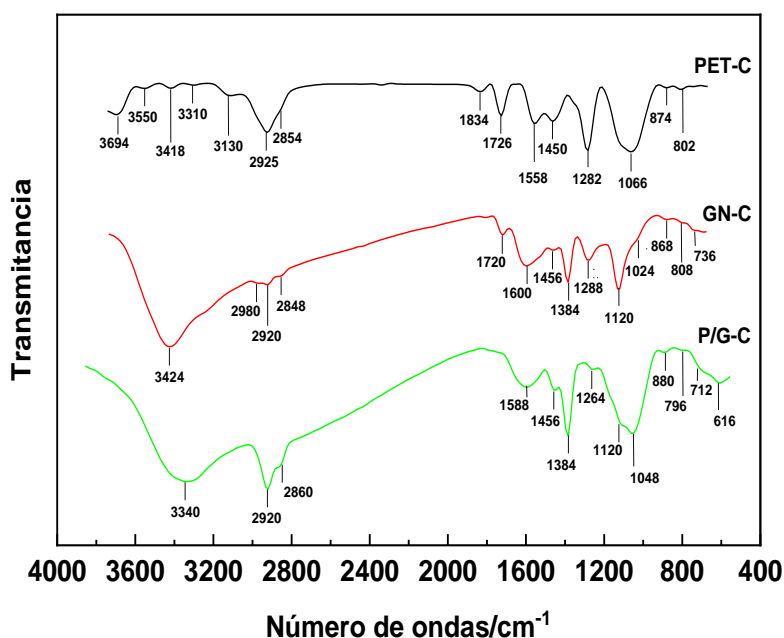


Figura 4.10. Espectros FT-IR. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

4.2.6.2. pH del punto de carga cero

Los valores de pH_{pcc} obtenidos para los productos carbonizados se recogen en la Tabla 4.6. Como puede observarse, el pH_{pcc} es bastante parecido para las tres muestras de adsorbentes carbonosos, variando no obstante según el orden $\text{P/G-C} > \text{GN-C} > \text{PET-C}$. De acuerdo con dichos valores del pH_{pcc} , la superficie del adsorbente presentará una carga neta o promedio positiva hasta dichos valores tan altos del pH.

Tabla 4.6. Valores del pH del punto de carga cero. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

| Muestra | pH_{pcc} |
|----------------|-------------------------|
| PET-C | 8,45 |
| GN-C | 9,35 |
| P/G-C | 9,40 |

4.3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBONES ACTIVADOS

4.3.1. Preparación a partir de PET

4.3.1.1. Método de activación física

4.3.1.1.1. Rendimientos del proceso

Los valores de rendimiento del proceso de activación de PET en las atmósferas de aire, CO₂ y vapor de agua se encuentran recopilados en la Tabla 4.7. Como puede observarse, el rendimiento es mayor según PET-A-400 > PET-DC-850 > PET-V-850 > PET-V-900. Dichos valores del rendimiento ponen de manifiesto que la pérdida de masa originada como consecuencia del proceso de activación depende del agente activante y sobre todo de la temperatura de activación, siendo muy sensible a la activación en la atmósfera de vapor de agua a altas temperaturas.

Tabla 4.7. Activación por el método físico de PET. Rendimientos. Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | M₀/g | M_f/g | R/% peso |
|----------------|------------------------|------------------------|-----------------|
| PET-A-400 | 5,00 | 0,84 | 16,8 |
| PET-DC-850 | 5,00 | 0,68 | 13,5 |
| PET-V-850 | 5,00 | 0,58 | 11,5 |
| PET-V-900 | 5,00 | 0,28 | 5,6 |

4.3.1.1.2. Análisis elemental e inmediato (contenido de cenizas)

Los datos de los análisis elemental e inmediato determinados para los productos activados a partir de PET pueden observarse en la Tabla 4.8. Comparando estos datos con los obtenidos para el PET (Tabla 3.1.) se puede comprobar que debido a la activación del PET en las distintas atmósferas gasificantes en unas condiciones de calentamiento diferentes se producen unos

cambios muy importantes en la composición química del material, en particular es digno de mención el aumento tan acusado que se origina en el contenido de carbono (a saber, del 62,91% pasa a ser como mínimo del 80,00% para la muestra PET-DC-850). En buena concordancia con ello está la disminución tan pronunciada que tiene lugar en el contenido de oxígeno que, como se ha comentado antes, se obtiene por diferencia.

Según los valores del contenido de cenizas determinado para el PET (Tabla 3.1.) y los productos activados preparados a partir del mismo (Tabla 4.8.), el contenido de materia inorgánica debe ser tan pequeño en el material de partida que no es accesible al método de análisis habitual que se ha seguido en este estudio. Lógicamente, dicho contenido, aunque pequeño, debería aumentar en razón inversa del rendimiento del proceso de activación ya que dicha materia debería concentrarse en el producto remanente; tal como sucede con la pareja de muestras formada por PET-A-400 y PET-DC-850. El hecho de que el contenido de cenizas experimente un descenso tan marcado cuando se trata de PET-V-850 y bastante más de PET-V-900 demuestra, sin embargo, que la materia inorgánica presente en el precursor del producto activado en una buena parte, al menos, es eliminada por motivo de su reacción con el vapor de agua cuando se calienta a altas temperaturas en la preparación de la muestra.

Tabla 4.8. Datos de los análisis elemental e inmediato (%). Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | C | H | N | S | O | Cenizas |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------------|
| PET-A-400 | 87,30 | 3,71 | 0,09 | 0,00 | 8,90 | 1,76 |
| PET-DC-850 | 80,00 | 1,09 | 0,00 | 0,08 | 18,83 | 7,79 |
| PET-V-850 | 87,50 | 1,04 | 0,00 | 0,02 | 11,44 | 1,39 |
| PET-V-900 | 83,80 | 0,92 | 0,00 | 0,01 | 15,27 | 0,20 |

4.3.1.1.3. Microscopía electrónica de barrido

Dado el número tan elevado de muestras preparadas en este estudio, como ejemplo ilustrativo, en la Fig. 4.11. se muestran las micrografías de MEB que se han tomado para una de ellas, en concreto para la muestra PET-V-900. En las mismas puede observarse la presencia de unos bloques compactos de gran tamaño, los cuales se encuentran desorganizados y sin una orientación preferente, y de una porosidad muy poco abundante formada por poros de

diferente tamaño abiertos al exterior, así como de unas partículas de color blanco, probablemente de materia inorgánica.

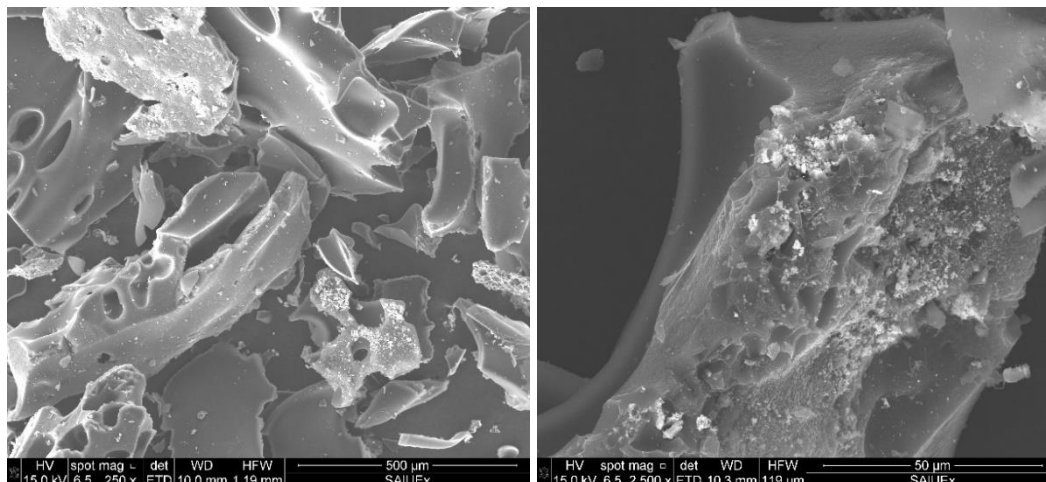


Figura 4.11. Micrografías de MEB. Muestra: PET-V-900.

4.3.1.1.4. Caracterización textural

4.3.1.1.4.1. Adsorción de N₂ a -196 °C

La influencia del agente activante sobre el desarrollo de las estructuras micro- y mesoporosas de las muestras es evidente a la vista de las isotermas de adsorción de N₂ (g) a -196 °C determinadas para PET-A-400, PET-DC-850, PET-V-850 y PET-V-900 (Fig. 4.12.). De dicha figura se infiere que como consecuencia del tratamiento de activación del PET siempre se produce un desarrollo de la porosidad el cual, no obstante, es función del agente activante y de las condiciones térmicas de la activación. Los efectos texturales de la activación se pueden resumir como sigue. El desarrollo de la porosidad es mucho menor con aire y CO₂ que con vapor de agua. Con este último activante se ha de hacer notar que la temperatura del proceso ejerce una gran influencia sobre la distribución de porosidad. Por otra parte, con independencia del grado de desarrollo de la porosidad, ésta está formada por microporos y mesoporos de distinto tamaño en PET-A-400 (es decir, la porosidad es muy heterogénea en esta muestra), casi exclusivamente microporos en PET-DC-850 y PET-V-850 y microporos y mesoporos en PET-V-900. Para PET-V-900, $S_{\text{BET}} = 1061 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $W_0 = 0,47 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Tabla 4.9.), que son ya valores típicos de los carbones activados comerciales. El mecanismo del proceso de activación que parece que se sigue con los distintos agentes activantes es el mismo al que se observa con frecuencia con un agente

activante dado, pero variando el tiempo de activación. Los resultados obtenidos parecen indicar que a medida que progresa la activación primero se crea microporosidad, la cual se ensancha después a medida que progresa la gasificación (activación) del carbón para dar lugar a mesoporosidad y a macroporosidad.

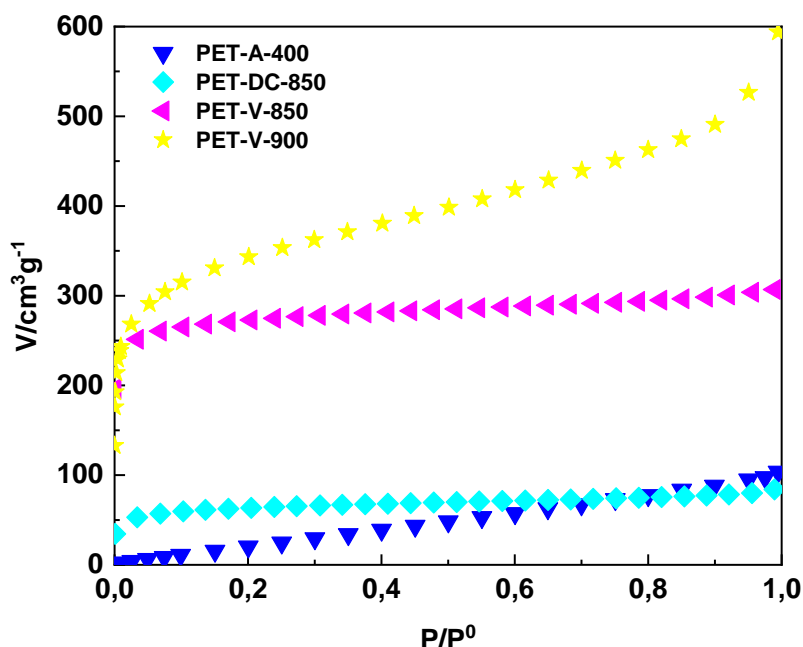


Figura 4.12. Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C. Muestras: Carbones activados de PET.

Tabla 4.9. Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C. Datos texturales. Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | S _{BET} /m ² g ⁻¹ | W ₀ /cm ³ g ⁻¹ | V _{mi} /cm ³ g ⁻¹ | V _{me} /cm ³ g ⁻¹ |
|------------|--|---|--|--|
| PET-A-400 | 124 | 0,01 | 0,02 | 0,13 |
| PET-DC-850 | 198 | 0,10 | 0,09 | 0,03 |
| PET-V-850 | 784 | 0,42 | 0,41 | 0,06 |
| PET-V-900 | 1061 | 0,47 | 0,49 | 0,34 |

4.3.1.1.4.2. Porosimetría de mercurio

Como era de prever de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio textural de las muestras por adsorción de N₂ a -196 °C, las curvas de intrusión de mercurio (Fig. 4.13.) corroboran que la presencia de mesoporosidad es tan solo importante en la muestra PET-V-900. Además, es digno de mención que la distribución de tamaños de poros es muy ancha en dicha región de la porosidad. La activación directa del PET en aire, CO₂ o vapor de agua solo produce un aumento de la porosidad en la zona de los mesoporos anchos para PET-V-900

(Fig. 4.13.). Para PET-V-900, $V_{me-p} = 0,36 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y $V_{ma-p} = 0,08 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Tabla 4.10.); siendo V_{me-p} muy parecido a V_{me} (Tabla 4.9.). En resumen, activando con vapor de agua a altas temperaturas se consiguen unos buenos desarrollos de la micro- y mesoporosidad en detrimento de la macroporosidad. Con los tratamientos de activación del PET con aire y CO_2 apenas se crea porosidad. Como se ha explicado en una publicación anterior, la acción activante de las distintas atmósferas podría estar condicionada por su tamaño y la estructura molecular del propio agente, a saber, O_2 , CO_2 y H_2O (237).

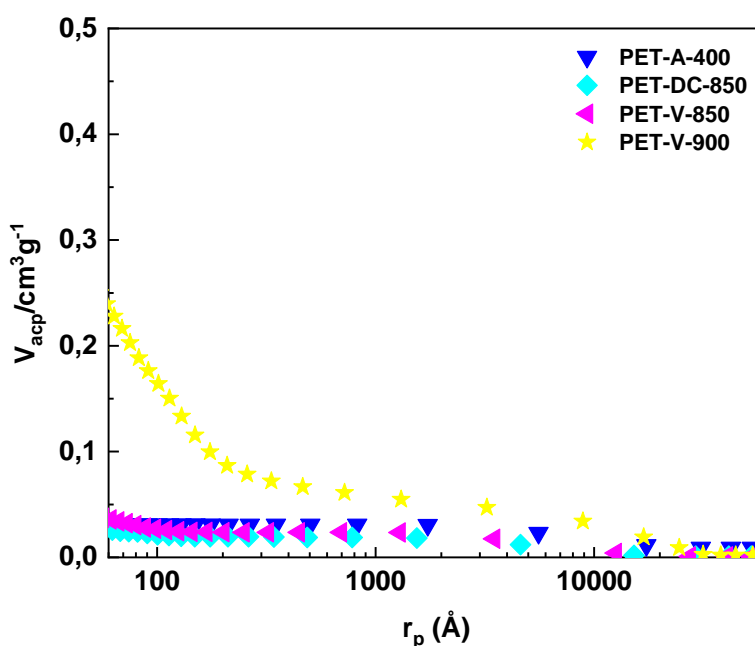


Figura 4.13. Curvas de intrusión de mercurio. Muestras: Carbones activados de PET.

Tabla 4.10. Porosimetría de mercurio. Volúmenes de meso- y macroporos.
Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | $V_{me-p}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $V_{ma-p}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ |
|------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| PET-A-400 | 0,01 | 0,03 |
| PET-DC-850 | 0,03 | 0,02 |
| PET-V-850 | 0,07 | 0,02 |
| PET-V-900 | 0,36 | 0,08 |

4.3.1.1.4.3. Densidades de mercurio. Porosidad total

En la Tabla 4.11. se han recopilado los valores de densidades medidas por desplazamiento de mercurio para las muestras activadas de PET por el método de activación física. En la misma tabla también se han incluido los valores de V'_T

obtenidos para las muestras. En general se observa que existe una buena correlación entre los valores de ρ_{Hg} y V'_T . La única excepción a la regla es la muestra PET-V-900, ya que para esta muestra- como se ha explicado antes en un párrafo anterior-, como V'_T es mayor que para las otras muestras, ρ_{Hg} debería ser menor. Ello se explica en base a que, en la medida de la densidad, el mercurio no moja al sólido y no penetra en los poros del mismo y, por tanto, una mayor cantidad de espacio vacío y sin materia hace que pese menos la muestra y que posea menor densidad.

Tabla 4.11. Valores de ρ_{Hg} y V'_T . Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | $\rho_{Hg}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $V'_T/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ |
|------------|--|-----------------------------------|
| PET-A-400 | 1,24 | 0,05 |
| PET-DC-850 | 1,08 | 0,15 |
| PET-V-850 | 1,02 | 0,52 |
| PET-V-900 | 1,24 | 0,91 |

4.3.1.1.5. Caracterización químico-superficial

4.3.1.1.5.1. Espectroscopía FT-IR

Los espectros FT-IR registrados para la serie de carbones activados de PET se han representado todos juntos gráficamente con fines comparativos en la Fig. 4.14. Como todas las muestras estudiadas son materiales carbonosos que, como los productos carbonizados, han sido tratados térmicamente antes a altas temperaturas y que después se han dejado enfriar lentamente hasta temperatura ambiente, es lógico que una buena parte de los grupos funcionales y estructuras que se forman y que están presentes en último extremo en la superficie de los materiales sean desde el punto de vista químico o los mismos o muy parecidos, aunque también es cierto que factores de tipo cinético pueden influir sobre la naturaleza química de los mismos. Sin embargo, en los espectros registrados en la zona del infrarrojo se observan algunos rasgos distintivos, los cuales son dignos de mención. Es el caso por ejemplo del hombro o la banda entre $1730\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$ que, mejor o peor y con mayor o menor intensidad se detecta en todos los espectros, es asignable a $\nu(\text{C}=\text{O})$ en grupos $\text{C}=\text{O}$. También es reseñable la escasa presencia de grupos $-\text{OH}$ en PET-V-900 así como de estructuras tipo éter ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$) no solo de PET-V-900, sino también de PET-V-850. Por último, la banda

ancha e intensa que se observa en los espectros entre 1700 y 1600 cm^{-1} es compatible con el modo de vibración $\nu(\text{C}=\text{C})$.

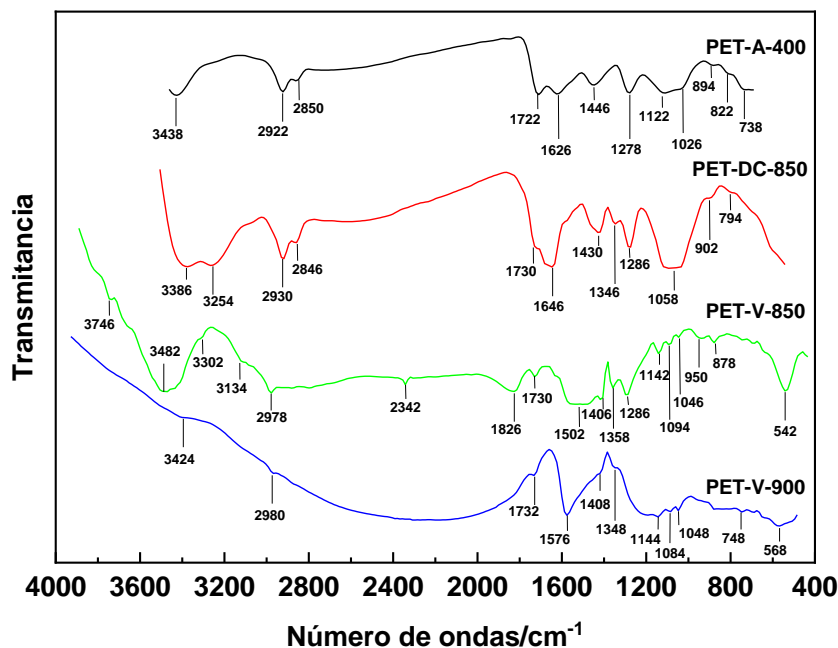


Figura 4.14. Espectros FT-IR. Muestras: Carbones activados de PET.

4.3.1.1.5.2. pH del punto de carga cero

Los valores del pH_{pcc} obtenidos para las distintas muestras objeto de estudio se encuentran en la Tabla 4.12. Como puede observarse, el pH_{pcc} varía según el orden $\text{PET-DC-850} > \text{PET-V-850} > \text{PET-V-900} > \text{PET-A-400}$. Esta variación del pH_{pcc} es acorde con la menor intensidad de las bandas espectrales (Fig. 4.14.) debidas a vibraciones de enlace en los grupos $-\text{OH}$ y/o CO en el caso de las muestras PET-V-850 y PET-V-900 . Asimismo, resulta visible que el hombro a 1730 cm^{-1} en el espectro de PET-DC-850 es mucho más intenso que el hombro a 1722 cm^{-1} en el espectro de PET-A-400 .

Como se ha comentado ya antes en esta memoria, la anterior variación del pH_{pcc} para las distintas muestras activadas se ha de tener presente al explicar los resultados de adsorción en disolución, ya que el valor de pH_{pcc} indica el pH al cual la carga de superficie del carbón cambia su signo de positivo a negativo, lo cual puede influir sobre el mecanismo de adsorción. Asimismo, aporta una información muy valiosa sobre el intervalo de pH en el cual será más favorable la adsorción de un soluto en disolución, según que se trate de una especie química catiónica o aniónica.

Tabla 4.12. Valores del pH del punto de carga cero. Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | pH_{pcc} |
|----------------|-------------------------|
| PET-A-400 | 5,15 |
| PET-DC-850 | 8,55 |
| PET-V-850 | 7,70 |
| PET-V-900 | 7,20 |

4.3.1.2. Método de activación química

4.3.1.2.1. Rendimientos del proceso

Como se ha detallado en un capítulo anterior de la presente memoria, la preparación de MCA a partir de PET por el método de activación química con KOH se ha llevado a cabo en una sola etapa de carbonización y activación a tres temperaturas de tratamiento térmico diferentes en el intervalo de 750-850 °C. Los valores del rendimiento del proceso de preparación de las muestras se encuentran en la Tabla 4.13.

Tabla 4.13. Activación de PET por el método químico. Rendimientos. Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | M₀/g | M_f/g | R/% peso |
|----------------|------------------------|------------------------|-----------------|
| PET-K-750 | 12,00 | 2,97 | 24,8 |
| PET-K-800 | 12,00 | 2,11 | 17,6 |
| PET-K-850 | 12,00 | 1,98 | 16,5 |

A la vista de los mismos se infiere que dicho rendimiento varía según el orden PET-K-750 > PET-K-800 > PET-K-850, como era de esperar de acuerdo con el aumento de la temperatura de la activación (burn off, tanto por ciento de quemado). En comparación con el método de activación física (datos en la Tabla 4.7.) es muy importante hacer notar que el rendimiento del proceso es mayor significativamente cuando la preparación de las muestras se lleva a cabo por el método de activación química, sobre todo operando a baja temperatura; 16,5%, PET-K-850 y 11,5%, PET-V-850 (Tabla 4.7.).

4.3.1.2.2. Análisis elemental e inmediato (contenido de cenizas)

Los datos de los análisis elemental e inmediato obtenidos para los antes citados productos activados de PET se han recopilado en la Tabla 4.14.

Tabla 4.14. Datos de los análisis elemental e inmediato (%). Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | C | H | N | S | O | Cenizas |
|-----------|-------|------|------|------|-------|---------|
| PET-K-750 | 65,90 | 0,75 | 0,00 | 0,02 | 33,33 | 13,60 |
| PET-K-800 | 64,40 | 1,86 | 0,00 | 0,01 | 33,73 | 13,64 |
| PET-K-850 | 78,70 | 0,39 | 0,34 | 0,01 | 20,56 | 7,53 |

En general, los productos activados por dicho método poseen una composición similar a la del PET de partida, a excepción de PET-K-850. Para PET-K-750 y PET-K-800 aumentan ligeramente los contenidos de carbono y azufre a la vez que disminuyen en una forma muy considerable los contenidos de hidrógeno y oxígeno. En cualquier caso, el aumento producido en el contenido de carbono es mucho menor que para las muestras preparadas a partir también de PET, pero por el método de activación física (Tabla 4.8.) en cuyo caso el contenido de carbono es por ejemplo del 87,50% para PET-V-850.

El contenido de cenizas también experimenta un aumento muy importante, sobre todo en el caso de PET-K-750 y PET-K-800 (a saber, las muestras preparadas a las dos temperaturas más bajas). La presencia de materia inorgánica en exceso con respecto al PET de partida en las muestras activadas indica que algún compuesto químico de potasio (presumiblemente K_2O , K_2CO_3 , etc.) generado a partir del KOH, es térmicamente estable y permanece en la muestra incluso después de calentar a altas temperaturas. La estabilidad térmica del compuesto en cuestión sería menor a la temperatura más alta, tal como se prueba por la sustancial disminución producida en el contenido de cenizas para PET-K-850.

4.3.1.2.3. Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías de MEB obtenidas para PET-K-850 (Fig. 4.15.) muestran la presencia de materia muy compacta y esponjosa formada por agregados y aglomerados de tamaños muy diferentes. También es visible con facilidad la existencia de aberturas de distintos tamaños, lo que puede indicar que debido a

la activación química con KOH ha tenido lugar un consumo progresivo de materia que afecta no solo a la superficie del material sino también a las partes más internas. En comparación con la muestra preparada a partir de PET por el método físico (PET-V-900, Fig. 4.11.), resulta evidente que, desde el punto de vista de la morfología, el parecido existente entre ambas muestras es realmente muy escaso.

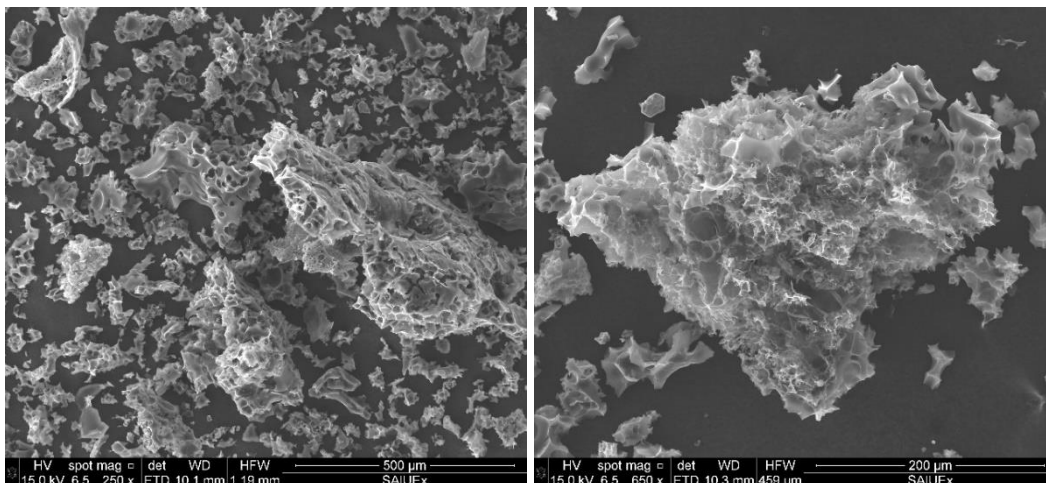


Figura 4.15. Micrografías de MEB. Muestra: PET-K-850.

4.3.1.2.4. Caracterización textural

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

Las isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ determinadas para las tres muestras de carbones preparadas a partir de PET por el método de activación química con KOH se encuentran representadas todas juntas en las Fig. 4.16. A partir de dichas isothermas se han calculado los valores de S_{BET} , W_0 , V_{mi} y V_{me} que se han incluido en la Tabla 4.15. Por su forma, se puede considerar que las isothermas de adsorción son intermedias entre los tipos I y IV de la conocida clasificación de BDDT. No obstante, un rasgo característico de las isothermas representadas en la Fig. 4.16. es el aumento gradual de la cantidad adsorbida de N_2 con el aumento de P/P^0 . Ello es indicativo de la presencia en los adsorbentes de un espectro muy amplio de poros de distinto tamaño en las regiones de micro- y mesoporos. Por otra parte, según los valores de S_{BET} , W_0 , V_{mi} y V_{me} , el contenido tanto de dichos poros es muy elevado en las tres muestras de carbón activado. El hecho de que las isothermas se encuentren prácticamente superpuestas en la representación gráfica indica que la temperatura de activación apenas influye sobre el desarrollo de la porosidad, lo cual, aunque sorprendente, es un resultado

muy interesante y digno por tanto de ser mencionado. De acuerdo con estos resultados es posible que el presumible efecto textural del incremento de la temperatura de activación fuera amortiguado de alguna forma por la elevada proporción de impregnación de 1:5 utilizada en la preparación de las muestras. De hecho, en un estudio anterior se ha encontrado que incluso empleando la proporción 1:2 la influencia de la temperatura de activación es poco significativa operando a 800 y 850 °C (195). Por último, es de hacer notar que S_{BET} es igual a $1990 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para PET-K-850, mientras que para PET-V-900 S_{BET} es igual a $1061 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$; lo que da idea de la conveniencia en términos relativos acerca de la posible utilización de ambos métodos en la preparación de los adsorbentes carbonosos. El citado valor de $1990 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para PET-K-850 es mucho más alto que el valor de $1002 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ obtenido previamente para la muestra preparada utilizando la proporción de impregnación de 1:2 en lugar de 1:5 y calentando en ambos casos a la misma temperatura de 850 °C en la preparación de las muestras de carbón activado (195).

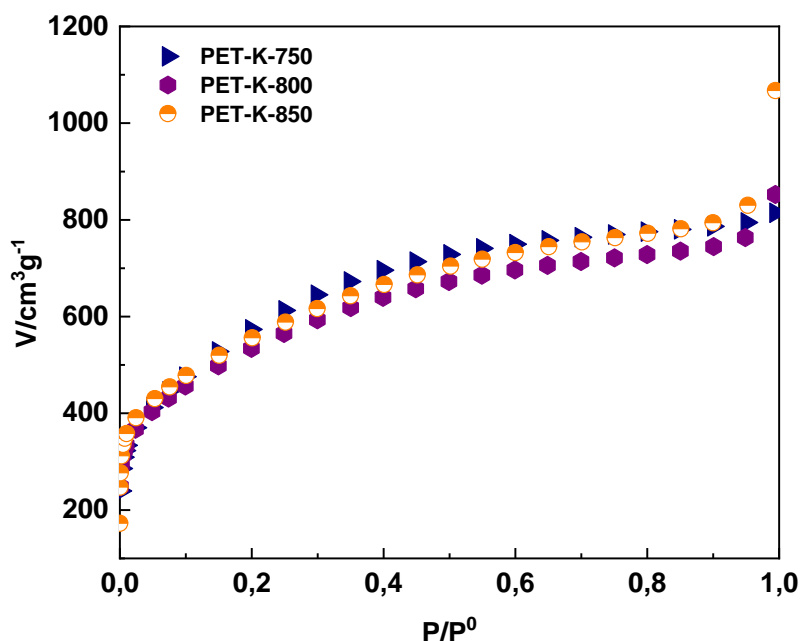


Figura 4.16. Isothermas de adsorción de N_2 a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. Muestras: Carbones activados de PET.

Tabla 4.15. Adsorción de N₂ a -196 °C. Datos texturales. Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | S _{BET} /m ² g ⁻¹ | W ₀ /cm ³ g ⁻¹ | V _{mi} /cm ³ g ⁻¹ | V _{me} /cm ³ g ⁻¹ |
|-----------|--|---|--|--|
| PET-K-750 | 1979 | 0,68 | 0,74 | 0,49 |
| PET-K-800 | 1803 | 0,67 | 0,71 | 0,48 |
| PET-K-850 | 1990 | 0,71 | 0,74 | 0,54 |

4.3.1.2.4.2. Porosimetría de mercurio

En la Fig. 4.17. se encuentra representado el volumen acumulado de poros frente al radio de poro para las muestras objeto de estudio. Los valores resultantes de V_{me-p} y V_{ma-p} se han incluido en la Tabla 4.16. De acuerdo con la citada figura y los datos texturales es evidente que la única muestra que presenta un grado de desarrollo muy elevado tanto de la mesoporosidad como de la macroporosidad es PET-K-850, al contrario de lo que sucede en los casos de PET-K-750 y PET-K-800. Además, en ambas regiones es muy heterogénea la porosidad de PET-K-850. Nótese que V_{me-p} = 0,81 cm³ g⁻¹ y V_{ma-p} = 1,77 cm³ g⁻¹ para PET-K-850. Por tanto, el desarrollo de la meso- y macroporosidad es muy sensible al aumento de la temperatura de 800 a 850 °C. Por supuesto que son evidentes las importantes discrepancias existentes en los resultados obtenidos en el estudio de caracterización de las muestras activadas con KOH por adsorción de N₂ a -196 °C y por porosimetría de mercurio, sobre todo porque las mismas atañen a las regiones de los meso- y macroporos, que son poros de gran tamaño y que por tanto no debería de haber ninguna restricción a su acceso ni a una pequeña molécula como la de N₂(g) a la temperatura de adsorción ni tampoco al mercurio mediante la aplicación además en este caso de una presión externa. Debido a esto último es posible, si bien poco probable, que se compactaran las partículas del material activado, impidiendo la entrada al mercurio incluso a unos poros tan grandes como los meso- y macroporos. Las diferencias observadas en el comportamiento exhibido por unas muestras y la otra podrían estar relacionadas con los cambios producidos en la composición química de las mismas por efecto del calentamiento a la temperatura más alta de 850 °C en la preparación de las muestras; específicamente, sobre todo un importante aumento en el contenido de carbono y disminución en el contenido de materia inorgánica (Tabla 4.14.).

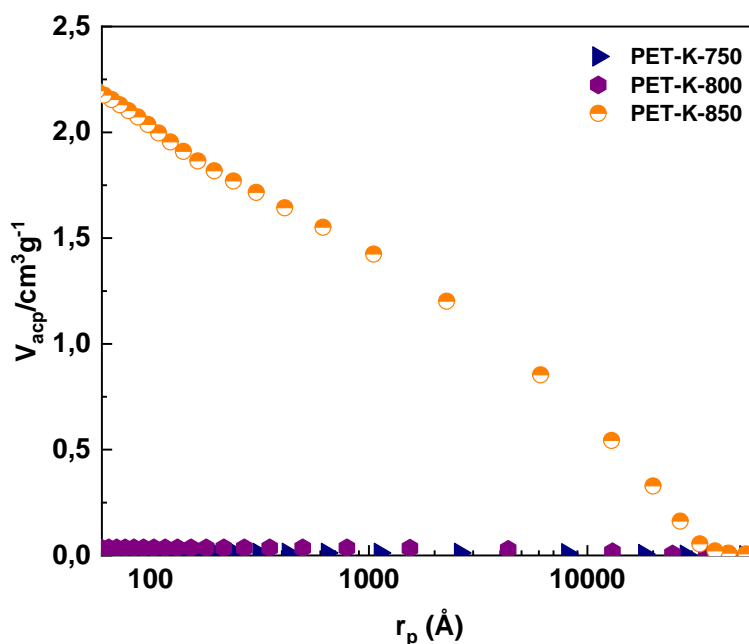


Figura 4.17. Curvas de intrusión de mercurio. Muestras: Carbones activados de PET.

Tabla 4.16. Porosimetría de mercurio. Volúmenes de meso- y macroporos.
Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | $V_{me-p}/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $V_{ma-p}/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ |
|-----------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| PET-K-750 | 0,00 | 0,01 |
| PET-K-800 | 0,00 | 0,04 |
| PET-K-850 | 0,81 | 1,77 |

4.3.1.2.4.3. Densidades de mercurio. Porosidad total

En la Tabla 4.17. se han recopilado los valores de ρ_{Hg} y V'_T que se han obtenido para las muestras. Los valores tan bajos de ρ_{Hg} medidos para PET-K-750 y PET-K-800 son coherentes con un elevado grado de desarrollo de la porosidad en estas muestras, lo cual está más en línea con los resultados de adsorción de N_2 a -196°C que de porosimetría de mercurio. Es de hacer notar el valor de V'_T de $3,29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ resultante para PET-K-850, el cual es por tanto mucho más alto que $0,52 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ obtenido para PET-V-850 (Tabla 4.11.), y que dan idea del desigual desarrollo de la porosidad analizada en una muestra y otra.

Tabla 4.17. Valores de ρ_{Hg} y V'_T . Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | $\rho_{Hg}/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ | $V'_T/\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ |
|-----------|---------------------------------------|----------------------------------|
| PET-K-750 | 0,03 | 0,70 |
| PET-K-800 | 0,02 | 0,71 |
| PET-K-850 | 0,35 | 3,29 |

4.3.1.2.5. Caracterización químico-superficial

4.3.1.2.5.1. Espectroscopía FT-IR

En relación con los espectros FT-IR de PET-K-750, PET-K-800 y PET-K-850 (Fig. 4.18.) cabe indicar que presentan una forma muy parecida en lo que refiere al número y a la intensidad de las bandas registradas en los espectros, lo cual indica que la temperatura de activación apenas tiene influencia sobre los grupos funcionales y estructuras atómicas presentes en la superficie de los carbones. Si se compara el espectro de PET-K-850 (Fig. 4.18.) con el espectro de PET-V-900 (Fig. 4.14.) se infiere que la presencia de los grupos C=O es menor en la muestra preparada por el método de activación química que por el método de activación física.

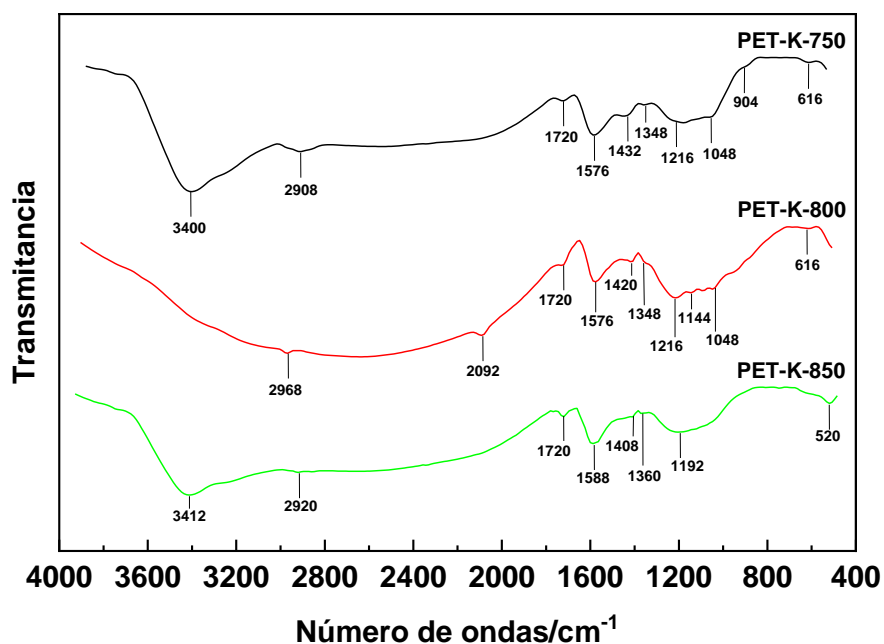


Figura 4.18. Espectros FT-IR. Muestras: Carbones activados de PET.

4.3.1.2.5.2. pH del punto de carga cero

Los valores de pH_{pcc} medidos para las muestras preparadas por el método de activación química de PET con KOH se recogen en la Tabla 4.18. Como puede observarse, el pH_{pcc} es bastante parecido para los tres carbones, aumentando tan solo ligeramente con la subida de la temperatura de activación. Por otra parte, dichos valores del pH_{pcc} son más bajos que los obtenidos para las muestras preparadas por el método de activación física en vapor de agua (Tabla 4.12.), lo

cual es una prueba más de la influencia del método de activación sobre las propiedades texturales y químicas de los carbones.

De acuerdo con los datos, el pH_{pcc} varía según el orden $\text{PET-K-850} > \text{PET-K-800} > \text{PET-K-750}$.

Tabla 4.18. Valores del pH del punto de carga cero. Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | pH_{pcc} |
|-----------|--------------------------|
| PET-K-750 | 5,20 |
| PET-K-800 | 6,00 |
| PET-K-850 | 6,35 |

4.3.2. Preparación a partir de GN

4.3.2.1. Método de activación física

4.3.2.1.1. Rendimientos del proceso

Los valores de rendimiento del proceso de activación de GN en atmósfera de aire, CO_2 y vapor de agua se recogen en la Tabla 4.19. Como puede observarse, el rendimiento del proceso es mayor según $\text{GN-DC-850} > \text{GN-A-400} > \text{GN-V-850} \approx \text{GN-V-900}$. En comparación con los rendimientos obtenidos en la activación de PET con dichos agentes activantes a las mismas temperaturas (Tabla 4.7.) es de hacer notar que, como sucede también con la pirólisis, el rendimiento es bastante más alto con la GN que con el PET. Sobre todo, es digno de mención el hecho de que con la GN y el vapor de agua resulten unos rendimientos que son superiores al 20%, los cuales contrastan con el 5,6% obtenido para PET-V-900 (Tabla 4.7.).

Tabla 4.19. Activación física de la GN. Rendimientos.
Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestra | M_0/g | M_f/g | R/% peso |
|-----------|----------------|----------------|----------|
| GN-A-400 | 5,00 | 1,89 | 37,9 |
| GN-DC-850 | 5,00 | 1,99 | 39,8 |
| GN-V-850 | 5,00 | 1,22 | 24,5 |
| GN-V-900 | 5,00 | 1,15 | 23,0 |

4.3.2.1.2. Análisis elemental e inmediato (contenido de cenizas)

Los datos de los análisis elemental e inmediato (contenido de cenizas) determinados para los productos activados preparados a partir de GN como se ha indicado ya antes se recogen en la Tabla 4.20. Con respecto a GN (Tabla 3.1.), los productos activados de GN poseen unos contenidos más bajos de carbono y sobre todo de hidrógeno y de nitrógeno (0,00%), unos contenidos no muy diferentes de azufre y unos contenidos mucho más elevados de oxígeno y de cenizas. Son de destacar los contenidos tan altos de cenizas (> 25%) de las muestras GN-V-850 y GN-V-900, con los inconvenientes que ello puede comportar.

Tabla 4.20. Datos de los análisis elemental e inmediato (%). Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestra | C | H | N | S | O | Cenizas |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------------|
| GN-A-400 | 73,30 | 0,76 | 0,00 | 1,62 | 24,32 | 14,51 |
| GN-DC-850 | 84,22 | 0,30 | 0,00 | 2,30 | 13,18 | 18,86 |
| GN-V-850 | 79,51 | 0,53 | 0,00 | 1,87 | 18,09 | 25,78 |
| GN-V-900 | 77,30 | 0,47 | 0,00 | 2,24 | 19,99 | 25,02 |

4.3.2.1.3. Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías de MEB obtenidas para la GN-V-900 muestran una masa muy heterogénea con grandes cavidades en las que se distingue con claridad la presencia presumiblemente de unos aglomerados de gran tamaño de partículas minerales depositados sobre un material carbonoso con aberturas de porosidad. Como el contenido de cenizas, los resultados de difracción de rayos X prueban también la concentración de la materia inorgánica de la GN en los productos activados como consecuencia del proceso de activación de esta goma en vapor de agua a altas temperaturas.

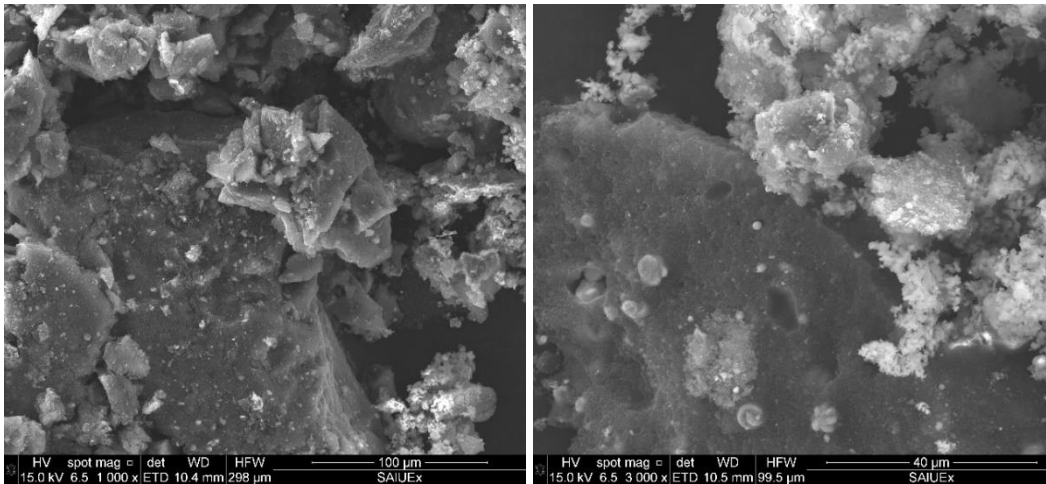


Figura 4.19. Micrografías de MEB. Muestra: GN-V-900.

4.3.2.1.4. Difracción de rayos X

El difractograma de rayos X registrado para GN-V-900 puede observarse en la Fig. 4.20. Como se ha comentado antes en un apartado anterior de la presente memoria, el elevado número de picos estrechos que aparecen en el mismo denota que la muestra objeto de estudio es un sistema policristalino formado por una serie de fases cristalinas de cinc como ZnO, ZnS, etc. Asimismo, los picos de difracción más anchos son compatibles con la presencia de negro de carbón amorfo en la muestra.

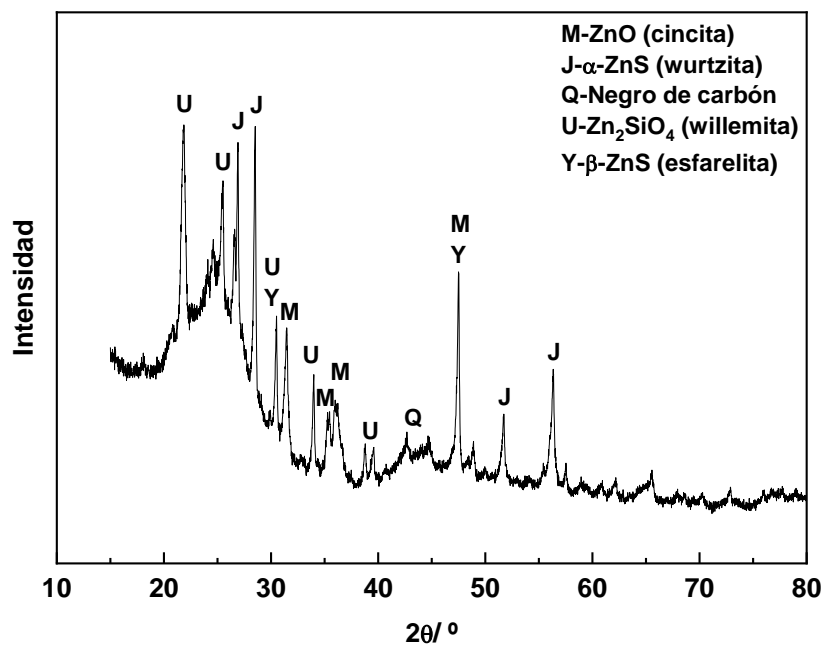


Figura 4.20. Difractograma de rayos-X. Muestra: GN-V-900.

4.3.2.1.5. Caracterización textural

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

A la vista de las isotermas de adsorción de N_2 (g) a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ medidas para las muestras de carbón activado de GN (Fig. 4.21.) y de los valores de S_{BET} , así como de los volúmenes de microporos y mesoporos calculados a partir de dichas isotermas (Tabla 4.21.) se infiere la existencia de una importante influencia del agente activante sobre el desarrollo y la distribución de la micro- y la mesoporosidad en las muestras. En resumen, la generación de microporosidad tiene lugar de forma más favorable con vapor de agua que con CO_2 o aire y la porosidad es más heterogénea en la región de microporos con vapor de agua y en las regiones de micro- y mesoporos con aire. El valor más elevado de $S_{\text{BET}} = 341\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ corresponde a GN-V-900, siendo el mismo no obstante mucho más bajo que por ejemplo $S_{\text{BET}} = 1061\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ para PET-V-900 (Tabla 4.9.).

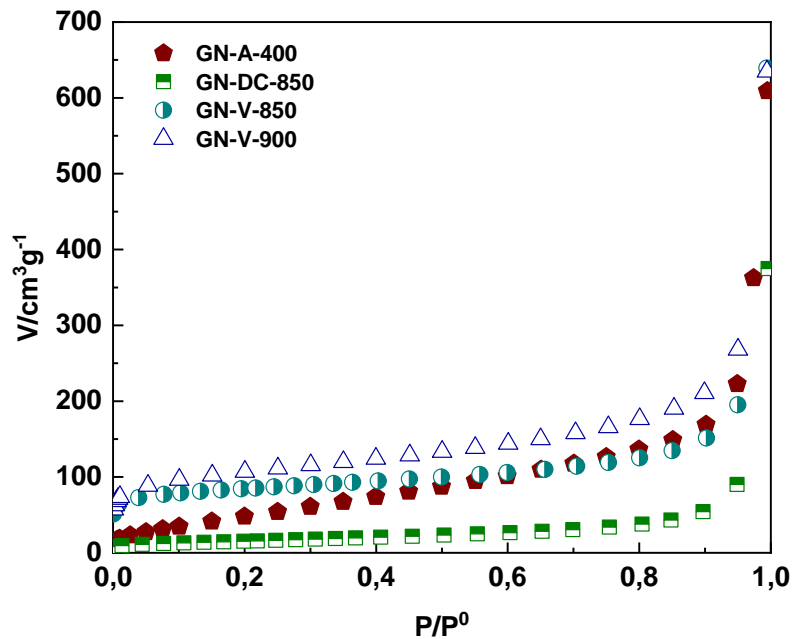


Figura 4.21. Isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Muestras: Carbones activados de GN.

Tabla 4.21. Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C. Datos texturales. Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestra | S _{BET} /m ² g ⁻¹ | W ₀ /cm ³ g ⁻¹ | V _{mi} /cm ³ g ⁻¹ | V _{me} /cm ³ g ⁻¹ |
|-----------|--|---|--|--|
| GN-A-400 | 198 | 0,04 | 0,05 | 0,29 |
| GN-DC-850 | 56 | 0,04 | 0,02 | 0,12 |
| GN-V-850 | 259 | 0,17 | 0,12 | 0,18 |
| GN-V-900 | 341 | 0,14 | 0,11 | 0,30 |

4.3.2.1.5.2. Porosimetría de mercurio

Las curvas de intrusión de mercurio (Fig. 4.22.) y los valores de V_{me-p} y V_{ma-p} que se han obtenido para las muestras objeto de estudio (Tabla 4.22.) ponen de manifiesto que la activación de GN en aire, CO₂ y vapor de agua, en general, origina un buen desarrollo de la porosidad en las regiones de meso- y macroporos. El efecto textural es mayor según GN-V-850 > GN-V-900 > GN-A-400 > GN-DC-850. Para GN-V-850, V_{me-p} = 0,34 cm³ g⁻¹ y V_{ma-p} = 0,55 cm³ g⁻¹. Por otra parte, la distribución del tamaño de los mencionados meso- y macroporos es más uniforme en GN-V-850, mientras que la mesoporosidad es más heterogénea en GN-V-900, que en las otras muestras. A la vista de estos resultados parece evidente que el comportamiento activante, en lo que se refiere a la meso- y macroporosidad, es mejor de forma significativa utilizando vapor de agua en lugar de aire o CO₂ como agente activante.

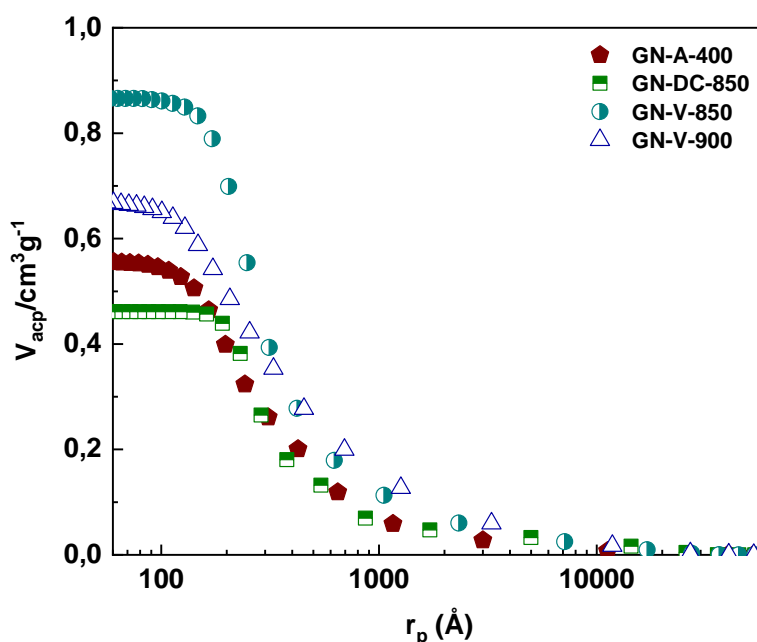


Figura 4.22. Curvas de intrusión de mercurio. Muestras: Carbones activados de GN.

Tabla 4.22. Porosimetría de mercurio. Volúmenes de meso- y macroporos.
Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestra | $V_{me-p}/cm^3 g^{-1}$ | $V_{ma-p}/cm^3 g^{-1}$ |
|-----------|------------------------|------------------------|
| GN-A-400 | 0,26 | 0,32 |
| GN-DC-850 | 0,14 | 0,34 |
| GN-V-850 | 0,34 | 0,55 |
| GN-V-900 | 0,27 | 0,42 |

4.3.2.1.5.3. Densidades de mercurio. Porosidad total

En la Tabla 4.23. se encuentran los valores de ρ_{Hg} y V'_T obtenidos para la serie de muestras de carbón activado. Como cabía esperar, la ρ_{Hg} es mayor para GN-DC-850, que es la muestra con el menor V'_T , que para el resto de las muestras. En el caso de GN-A-400, GN-V-850 y GN-V-900 puede observarse que no hay una buena correlación entre los valores de ρ_{Hg} y V'_T . Para las muestras preparadas también por el método de activación física, pero a partir de PET, los datos de las Tablas 4.11. y 4.23. indican que en dicho caso los valores de ρ_{Hg} son bastante más altos y por consiguiente los valores de V'_T son en general más bajos en comparación con los productos de la activación de la GN; específicamente, V'_T es $0,52 cm^3 g^{-1}$ para PET-V-850. Todo ello da idea del desarrollo de la porosidad en las muestras dependiendo del material de partida utilizado en preparación.

Tabla 4.23. Valores de ρ_{Hg} y V'_T . Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestra | $\rho_{Hg}/cm^3 g^{-1}$ | $V'_T/cm^3 g^{-1}$ |
|-----------|-------------------------|--------------------|
| GN-A-400 | 0,71 | 0,63 |
| GN-DC-850 | 1,11 | 0,52 |
| GN-V-850 | 0,75 | 1,06 |
| GN-V-900 | 0,56 | 0,83 |

4.3.2.1.6. Caracterización químico-superficial

4.3.2.1.6.1. Espectroscopia FT-IR

Los espectros FT-IR registrados para las muestras de carbón activado exhiben la presencia de la serie típica de bandas de absorción asignables a vibraciones de enlace en grupos como -OH, -CH₃ o -CH₂-, CO, CH y C-O-C. Es de hacer notar el mayor contenido de grupos -OH en GN-V-900 y de grupos CO en GN-DC-850. Además, las estructuras tipos éter son las predominantes en las

cuatro muestras activadas. Estas últimas agrupaciones atómicas son menos abundantes en las muestras preparadas a partir de PET, a excepción de la muestra PET-DC-850 (Fig. 4.14.).

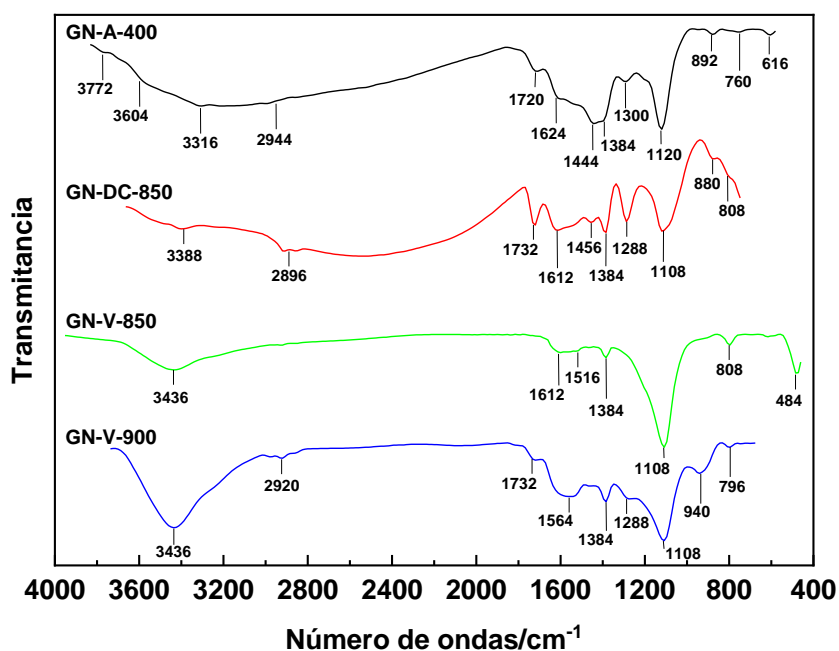


Figura 4.23. Espectros FT-IR. Muestras: Carbones activados de GN.

4.3.2.1.6.2. pH del punto de carga cero

Los valores de pH_{pcc} medidos para las muestras de carbón activado (Tabla 4.24.) indican que el pH promedio de la superficie de los carbones obtenidos varía muy ampliamente entre los valores de 5,85 para GN-A-400 y 11,20 para GN-V-900 y siguen la secuencia GN-V-900 > GN-V-850 ≈ GN-DC-850 >> GN-A-400. El hecho de que el intervalo de variación del pH_{pcc} sea tan amplio para las muestras puede ser un resultado muy interesante ya que dependiendo del agente activante utilizado en la preparación de las muestras es posible preparar unos adsorbentes que son más o menos apropiados para la eliminación de unos adsorbatos polares, bien catiónicos o aniónicos, en disolución acuosa.

Tabla 4.24. Valores del pH del punto de carga cero. Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestra | pH_{pcc} |
|-----------|------------|
| GN-A-400 | 5,85 |
| GN-DC-850 | 9,90 |
| GN-V-850 | 9,95 |
| GN-V-900 | 11,20 |

4.3.2.2. Método de activación química

4.3.2.2.1. Rendimientos del proceso

Los valores del rendimiento del proceso de preparación de las muestras de carbón activado por el método de activación química operando entre 750 y 850 °C se encuentran en la Tabla 4.25. Dichos valores indican que el rendimiento del citado proceso de activación disminuye de forma gradual con el aumento de la temperatura de activación. Se ha de hacer notar que, con independencia de dicha temperatura, el rendimiento es más bajo de forma significativa que para los productos preparados también por activación química, pero a partir de PET (Tabla 4.13.). Así, como ejemplo, el rendimiento es del 12,8% para GN-K-850 y el 16,8% para PET-K-850.

Tabla 4.25. Activación química de GN. Rendimientos. Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestra | M₀/g | M_i/g | R/% peso |
|----------------|------------------------|------------------------|-----------------|
| GN-K-750 | 12,00 | 2,71 | 22,6 |
| GN-K-800 | 12,00 | 1,80 | 15,1 |
| GN-K-850 | 12,00 | 1,53 | 12,8 |

4.3.2.2.2. Análisis elemental e inmediato (contenido de cenizas)

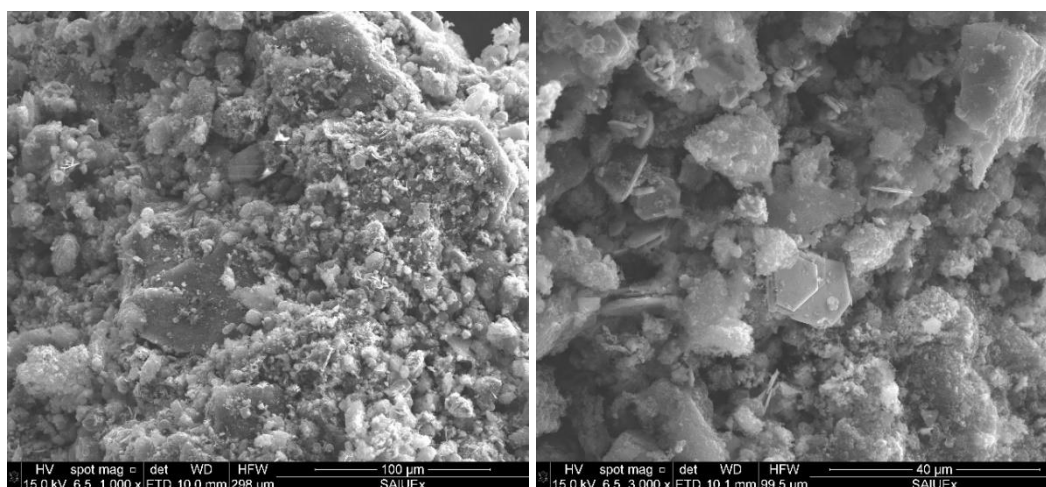
Los datos del análisis elemental e inmediato que se han obtenido para los citados carbones activados de GN se han recopilado en la Tabla 4.26. Si se comparan los datos de los análisis obtenidos para los productos con los resultantes para la GN (Tabla 3.1.) se puede comprobar que como consecuencia de la activación de la goma por el método químico se produce una disminución muy importante de los contenidos de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre y un gran aumento de los contenidos de oxígeno y cenizas. A modo de ejemplo ilustrativo, el contenido de cenizas del 7,10% para la GN (Tabla 3.1.), mientras que para GN-K-800 es del 67,07%. En comparación con las muestras preparadas a partir de GN por el método de activación física (Tabla 4.20.) es digno de mención que en dicho caso los contenidos de carbono y azufre son bastante más altos, a diferencia de los contenidos de hidrógeno y cenizas que son bastante más bajos. Así, para GN-V-850 y GN-K-850 (ambas muestras preparadas a la misma temperatura de activación) el contenido de cenizas es del 25,78% y el 51,32%, respectivamente.

Tabla 4.26. Datos de los análisis elemental e inmediato (%). Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestra | C | H | N | S | O | Cenizas |
|----------|-------|------|------|------|-------|---------|
| GN-K-750 | 64,20 | 0,76 | 0,00 | 1,26 | 33,78 | 22,67 |
| GN-K-800 | 28,80 | 1,12 | 0,00 | 1,05 | 69,03 | 67,07 |
| GN-K-850 | 40,30 | 1,13 | 0,00 | 0,26 | 58,31 | 51,32 |

4.3.2.2.3. Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías de MEB correspondientes a la muestra GN-K-850 pueden observarse en la Fig. 4.24. Desde el punto de vista de la morfología, dicha muestra presenta un aspecto terroso con partículas que difieren en el tamaño y en la forma. Sobre todo, el aspecto de la forma sugiere que como consecuencia del tratamiento de activación efectuado a altas temperaturas y de la acción química del KOH, o de los productos originados por descomposición térmica de este compuesto, en dichas condiciones de calentamiento se produce una especie de disgregación de la muestra, dando lugar a un material más heterogéneo que el material de partida. A esto también contribuirá seguramente la composición química de la goma que, como se ha comentado ya antes, puede considerarse como compleja, lo que originará que cada uno de sus componentes químicos se expanda y contraiga de forma desigual durante el calentamiento y el enfriamiento que tienen lugar en el proceso de preparación de las muestras (a saber, proceso parecido –aunque no comparable- a lo que ocurre en la erosión del suelo). En consecuencia, cabe señalar por último que de hecho la micrografía de GN-K-850 es muy diferente de la micrografía de GN-C (Fig. 4.6.).

**Figura 4.24.** Micrografías de MEB. Muestra: GN-K-850.

4.3.2.2.4. Difracción de rayos X

El difractograma de rayos X de GN-K-850 se encuentra representado en la Fig. 4.25. A la vista igualmente de los difractogramas registrados para GN-C (Fig. 4.7.) y para GN-V-900 (Fig. 4.20.) es evidente que el número de picos de difracción es menor en GN-K-850 que en GN-C y en GN-V-900 y que en el tratamiento térmico-químico que se ha llevado a cabo en la preparación de GN-K-850 se han producido cambios en la composición química de la materia inorgánica presente en la goma de partida. De acuerdo con los datos del análisis aproximado de GN-K-850 (Tabla 4.26.), dichos cambios han de estar relacionados de alguna forma con el aumento tan importante originado en el contenido de cenizas de GN-K-850.

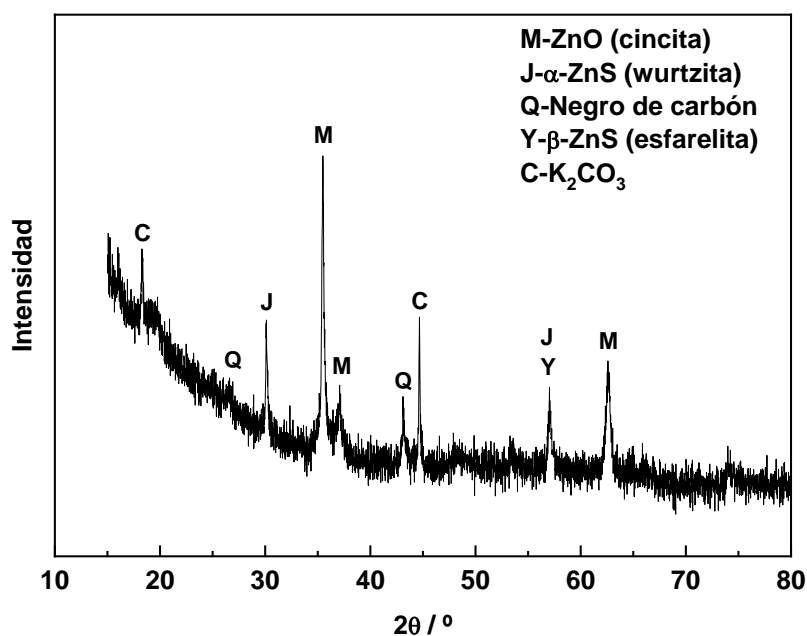


Figura 4.25. Difractograma de rayos-X. Muestra: GN-K-850.

4.3.2.2.5. Caracterización textural

4.3.2.2.5.1. Adsorción física de N₂ a -196 °C

Las isothermas de adsorción de N₂ a -196 °C (Fig. 4.26.) que se han medido para las muestras de carbón activado preparado a partir de GN por el método de activación química con KOH presentan todas ellas una forma muy parecida, la cual se asemeja bastante al tipo IV del sistema de clasificación propuesto por BDDT (116). Esta forma de isoterma, que a bajas presiones relativas de equilibrio (P/P^0) es muy parecida a la que presenta la isoterma tipo II, en general se caracteriza

por poseer un tramo de elevada pendiente a valores altos de P/P^0 , próximos a la unidad. Este tipo de isoterma se asocia con la presencia de mesoporosidad en el sólido adsorbente. En los mesoporos, la adsorción de N_2 transcurre por el mecanismo de monocapa-multicapa hasta que el radio del espacio que aún queda en el interior del poro libre de adsorbato es suficientemente estrecho para que tenga lugar el fenómeno de condensación capilar (esto es, la adsorción con el adsorbato como líquido), lo que origina un gran aumento de la adsorción. En nuestro caso se observa sin embargo que, en mayor o menor medida, la adsorción de N_2 aumenta en todo el intervalo de valores de P/P^0 , siendo esto indicativo de la presencia de una porosidad muy heterogénea en las regiones de micro- y mesoporos. De hecho, la distribución de tamaños de poro es además muy parecida en las tres muestras preparadas por el citado método de activación en el presente estudio.

Asimismo, a la vista de las isotermas de N_2 (Fig. 4.26.) y de los valores de los volúmenes de poros recogidos en la Tabla 4.27. se infiere que la temperatura de activación de la GN sí que influye sobre el grado de desarrollo de la porosidad en las regiones de micro- y mesoporos de las muestras. Ello era por otra parte de esperar si se tiene en cuenta la pérdida de masa que tiene lugar en cada caso en la preparación de las muestras (también conocida como el tanto por ciento de quemado), que da idea del grado de activación producido en dicha preparación. Así, es de destacar el mayor desarrollo de la porosidad que se produce en GN-K-850; para GN-C: $S_{BET} = 60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $W_0 = 0,05 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y $V_{me} = 0,14 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Tabla 4.3.), mientras que para GN-K-850: $S_{BET} = 510 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $W_0 = 0,20 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y $V_{me} = 0,30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Tabla 4.27.). Como tanto W_0 como V_{me} son bastante más elevados para GN-K-850 que para GN-C, es evidente que la porosidad no se origina exclusivamente como consecuencia de la pirólisis de la goma, sino que la fracción más importante de dicha porosidad se genera debido al proceso de activación.

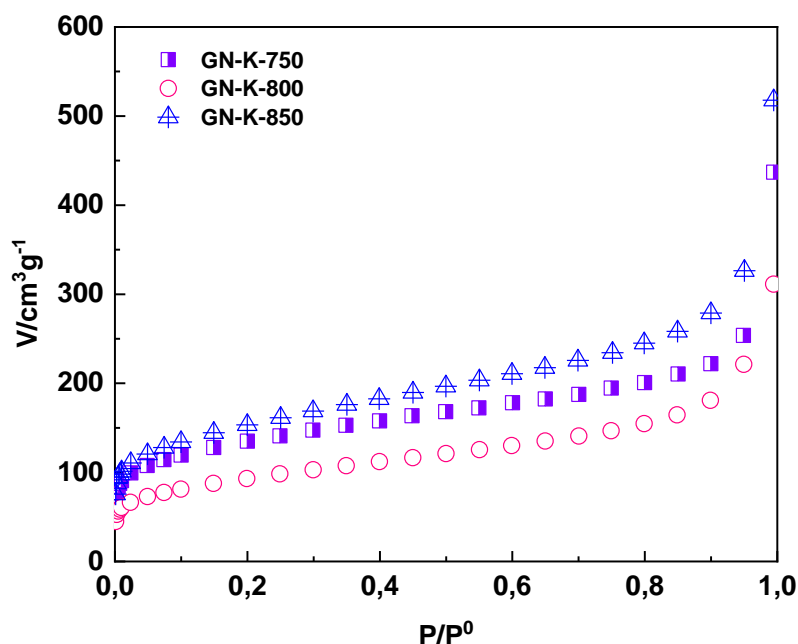


Figura 4.26. Isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Muestras: Carbones activados de GN.

Tabla 4.27. Isotermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Datos texturales. Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestra | $S_{\text{BET}}/\text{m}^2\text{ g}^{-1}$ | $W_0/\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ | $V_{\text{mi}}/\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ | $V_{\text{me}}/\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$ |
|----------|---|---------------------------------|---|---|
| GN-K-750 | 444 | 0,19 | 0,19 | 0,21 |
| GN-K-800 | 312 | 0,12 | 0,13 | 0,22 |
| GN-K-850 | 510 | 0,20 | 0,21 | 0,30 |

4.3.2.2.5.2. Porosimetría de mercurio

Las curvas de intrusión de mercurio obtenidas para los productos activados de GN por el método químico a altas temperaturas se encuentran representadas en la Fig. 4.27. A diferencia de la información aportada por la adsorción de N_2 , las curvas de intrusión de mercurio ponen de manifiesto la existencia de una destacada influencia de la temperatura de preparación de las muestras sobre la distribución de porosidad de las mismas en las regiones de meso- y macroporos. Así, GN-K-750 es la única muestra que posee un volumen relativamente elevado de macroporos estrechos y mesoporos anchos y estrechos. En cualquier caso, la forma exhibida por la curva obtenida para dicha muestra, con algún tramo prácticamente paralelo al eje de abscisas y otros tramos bastante verticales, podría hacer pensar en que hay rotura y/o apelmazamiento de partículas como consecuencia de la presión aplicada durante la realización de la prueba de

porosimetría de mercurio en el porosímetro. Incluso en mayor medida ello podría suceder también en el caso de GN-K-800 y GN-K-850 debido al mayor grado de activación conseguido en estas dos muestras en comparación a GN-K-750, tal como de algún modo se ha comentado ya antes en la presente memoria. Para GN-K-800 y GN-K-850 el V_{me-p} y el V_{ma-p} son muy pequeños e incluso $\approx 0,00 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, mientras que para GN-K-750 -con la anterior salvedad- el $V_{me-p} = 0,65 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y $V_{ma-p} = 0,23 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Tabla 4.28.).

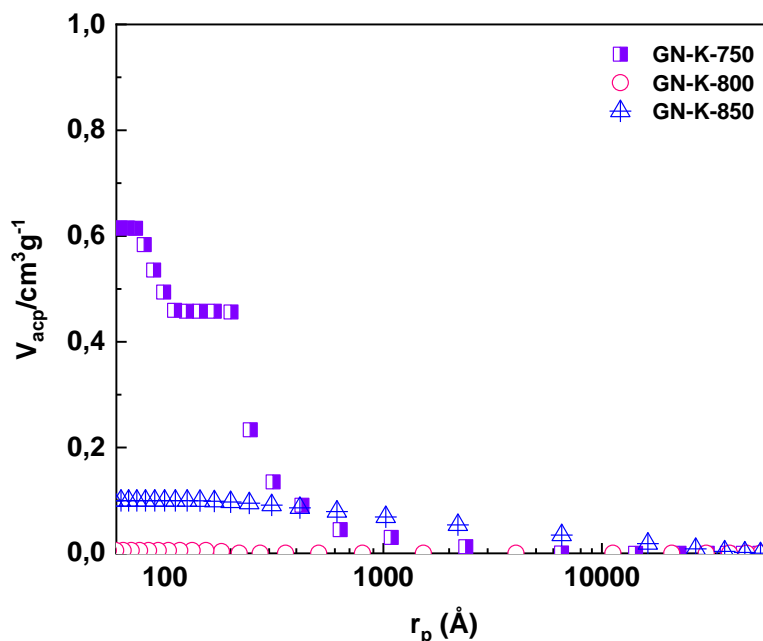


Figura 4.27. Curvas de intrusión de mercurio. Muestras: Carbones activados de GN.

Tabla 4.28. Porosimetría de mercurio. Volúmenes de meso- y macroporos. Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestra | $V_{me-p}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $V_{ma-p}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ |
|----------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| GN-K-750 | 0,65 | 0,23 |
| GN-K-800 | 0,01 | 0,00 |
| GN-K-850 | 0,01 | 0,09 |

4.3.2.2.5.3. Densidades de mercurio. Porosidad total

En la Tabla 4.29. se han recopilado los valores de ρ_{Hg} y V'_T obtenidos para las muestras de GN activadas con KOH. Dichos valores ponen de manifiesto que, como era de prever de acuerdo con los resultados obtenidos por porosimetría de mercurio, no hay una buena correlación entre la ρ_{Hg} y el V'_T para GN-K-750 con respecto a GN-K-800 y GN-K-850. El valor de V'_T de $0,30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ obtenido para

GN-K-850 es mucho menor que $3,29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ resultante para PET-K-850 (Tabla 4.17.). A la vista de estos resultados es evidente la existencia de una gran influencia del material de partida en el desarrollo producido en la porosidad de las muestras preparadas por el método de activación química con KOH.

Tabla 4.29. Valores de ρ_{Hg} y V'_{T} . Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestra | $\rho_{\text{Hg}}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $V'_{\text{T}}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ |
|----------|---|--|
| GN-K-750 | 0,11 | 1,07 |
| GN-K-800 | 0,17 | 0,13 |
| GN-K-850 | 0,12 | 0,30 |

4.3.2.2.6. Caracterización químico-superficial

4.3.2.2.6.1. Espectroscopía FT-IR

Los espectros FT-IR registrados para las tres muestras preparadas de carbón activado (Fig. 4.28.) ponen de manifiesto la existencia de importantes diferencias entre GN-K-750 y GN-K-800, por una parte, y GN-K-850, por otra parte, en lo que se refiere al número y la intensidad de las distintas bandas espectrales. Los cambios observados en el espectro según la muestra indican que sobre todo el contenido de grupos funcionales y estructuras químicas presentes en la superficie de los carbones, en general, es bastante más bajo en GN-K-850 que en GN-K-800 y GN-K-750. Como GN-K-850 es la muestra preparada a la temperatura más alta, es posible que las funcionalidades químicas aludidas al menos en parte fueran inestables desde el punto de vista térmico o bien que el producto resultante del tratamiento químico-térmico realizado en la preparación de las muestras hubiera sido de alguna manera inactivado químicamente por la posterior oxidación durante el periodo de almacenamiento de las muestras en el laboratorio de química.

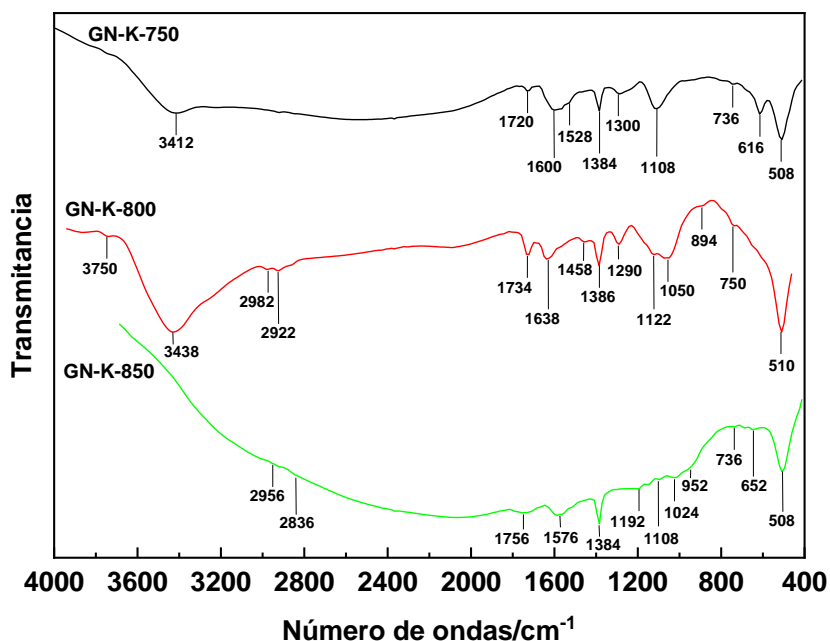


Figura 4.28. Espectros FT-IR. Muestras: Carbones activados de GN.

4.3.2.2.6.2. pH del punto de carga cero

En la Tabla 4.30. se recogen los valores de pH_{pcc} medidos para las tres muestras de carbón activado. Como puede observarse, el pH_{pcc} varía según el orden GN-K-850 = GN-K-800 > GN-K-750. Como el pH_{pcc} es un valor promedio de las distintas contribuciones de los grupos ácido-base presentes en la superficie de un material carbonoso, las cuales no solo dependen del contenido de estos grupos, sino también de su fuerza como ácidos o como bases (esto es, según el caso, la tendencia a disminuir el carácter positivo o negativo de una especie química), no suele resultar nada fácil por tanto establecer una correlación entre el pH_{pcc} de una muestra y el contenido de los distintos grupos ácido-base presentes en la superficie de la misma, tal como se infiere simplemente de la intensidad de las bandas de absorción registradas en los espectros FT-IR.

Tabla 4.30. Valores del pH del punto de carga cero. Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestra | pH_{pcc} |
|----------|------------|
| GN-K-750 | 5,75 |
| GN-K-800 | 7,80 |
| GN-K-850 | 7,80 |

4.3.3. Preparación a partir de P/G

4.3.3.1. Método de activación física

4.3.3.1.1. Rendimientos del proceso

Con la única excepción de por algunos componentes de nuestro grupo de investigación, la mezcla P/G no ha sido utilizada antes como material de partida en la preparación de MCA. Ha sido por ello que el estudio de preparación de las muestras ha sido más amplio con P/G que con PET y GN. Con P/G no solo se han preparado muestras por el método de activación física en las atmósferas de aire, CO₂ y vapor de agua en unas determinadas condiciones de tiempo y temperatura, sino que además algunos de los productos obtenidos activando en atmósfera de aire han sido después sometidos a tratamiento con HNO₃ para modificar o aumentar el contenido de grupos funcionales presentes en la superficie del carbón. En la Tabla 4.31. se encuentran los valores de rendimiento del proceso de preparación de las muestras de MCA.

Tabla 4.31. Activación física de P/G. Rendimientos. Muestras: Carbones activados de P/G.

| Muestra | M ₀ /g | M _# /g | R/% peso |
|-------------|-------------------|-------------------|----------|
| P/G-A-350 | 5,00 | 1,35 | 27,1 |
| P/G-A-400 | 5,00 | 0,96 | 19,3 |
| P/G-DC-750 | 5,00 | 0,78 | 15,6 |
| P/G-DC-850 | 5,00 | 0,75 | 14,9 |
| P/G-V-750 | 5,00 | 0,81 | 16,2 |
| P/G-V-850 | 5,00 | 0,57 | 11,4 |
| P/G-V-850-4 | 5,00 | 0,35 | 7,0 |
| P/G-V-900-1 | 5,00 | 0,37 | 7,4 |
| P/G-V-900-2 | 5,00 | 0,05 | 1,0 |
| P/G-350-N | 5,00 | 4,66 | 93,2 |
| P/G-400-N | 5,00 | 4,32 | 86,3 |

Según los datos de la citada Tabla 4.31., el rendimiento del proceso de activación depende en cierta medida del agente activante: aire > dióxido de carbono ≈ vapor de agua, y también de la temperatura y muy especialmente del tiempo de activación. Así, algunas secuencias de variación del rendimiento son:

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

P/G-A-350 > P/G-A-400

P/G-DC-750 > P/G-DC-850

P/G-V-750 > P/G-V-850 > P/G-V-900-1 > P/G-V-850-4 > P/G-V-900-2

P/G-A-400 > P/G-DC-850 > P/G-V-850

Sin embargo, en comparación con la preparación de los MCA por el método de activación física, el rendimiento del proceso es mucho más alto en el caso del tratamiento de P/G-A-350 y P/G-A-400 con HNO₃. En relación con este último tratamiento se ha de hacer notar que la temperatura de activación utilizada en la preparación del carbón empleado como sustrato en el tratamiento químico sí que influye de forma significativa sobre el rendimiento de proceso.

4.3.3.1.2. Análisis elemental e inmediato (contenido de cenizas)

Los datos de los análisis elemental e inmediato determinados para los productos activados preparados a partir de P/G por el método de activación física se encuentran en la Tabla 4.32. En esta tabla puede observarse que el contenido de carbono es generalmente elevado para las muestras (a saber, $\geq 80\%$) y que debido a ello el contenido de oxígeno suele variar entre el 10% y el 20%. También se ha de mencionar los bajos contenidos de hidrógeno, nitrógeno y los contenidos algo mayores de azufre.

Tabla 4.32. Datos de los análisis elemental e inmediato (%). Muestras: Carbones activados de P/G.

| Muestra | C | H | N | S | O | Cenizas |
|-------------|-------|------|------|------|-------|---------|
| P/G-A-350 | 81,10 | 3,34 | 0,00 | 0,76 | 14,80 | 2,08 |
| P/G-A-400 | 78,80 | 0,84 | 0,00 | 1,00 | 19,36 | 8,31 |
| P/G-DC-750 | 89,00 | 0,00 | 0,49 | 1,22 | 9,29 | 5,12 |
| P/G-DC-850 | 94,80 | 0,10 | 0,18 | 0,65 | 4,27 | 6,79 |
| P/G-V-750 | 84,80 | 0,00 | 0,00 | 0,66 | 14,54 | 15,90 |
| P/G-V-850 | 73,80 | 0,38 | 0,00 | 0,62 | 25,20 | 12,88 |
| P/G-V-850-4 | 79,20 | 0,63 | 0,00 | 0,22 | 19,96 | 17,83 |
| P/G-V-900-1 | 81,20 | 0,58 | 0,00 | 0,40 | 17,82 | 12,68 |
| P/G-350-N | 81,00 | 2,53 | 0,50 | 0,97 | 15,00 | 0,00 |
| P/G-400-N | 84,80 | 1,13 | 0,30 | 0,65 | 13,12 | 0,00 |

Como puede observarse en la Tabla 4.32., el contenido de cenizas es elevado para todas las muestras de MCA, variando entre el 5,12% para P/G-DC-750 y el 17,83% para P/G-V-850-4. Claramente, la única excepción a la regla es la muestra P/G-A-350, cuyo contenido de cenizas es del 2,08%. En general, el contenido de cenizas es mayor para los productos activados que para el carbonizado (2,70%, Tabla 4.2.). Además, dicho contenido de cenizas es bastante mayor para los MCA activados con vapor de agua que para los activados con aire o dióxido de carbono. A la vista de los valores del contenido de cenizas es muy importante destacar que, a diferencia de lo que sucede en el caso de las muestras de MCA preparadas por el método de activación física, el contenido de cenizas es igual a cero para P/G-350-N y P/G-400-N, lo cual indica que el HNO_3 actúa como un agente lixivante de la materia inorgánica presente en estas dos muestras de partida. Por tanto, es evidente que a partir de P/G y HNO_3 se pueden preparar MCA sin que contengan materia inorgánica.

4.3.3.1.3. Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías de MEB obtenidas para P/G-V-900-1 se muestran en la Fig. 4.29. Como puede comprobarse, la muestra presenta un aspecto cavernoso con material esponjoso en el que es posible distinguir la presencia de partículas minerales. De hecho, el contenido de cenizas es del 12,68% para P/G-V-900-1 y por tanto muy elevado en el caso de esta muestra.

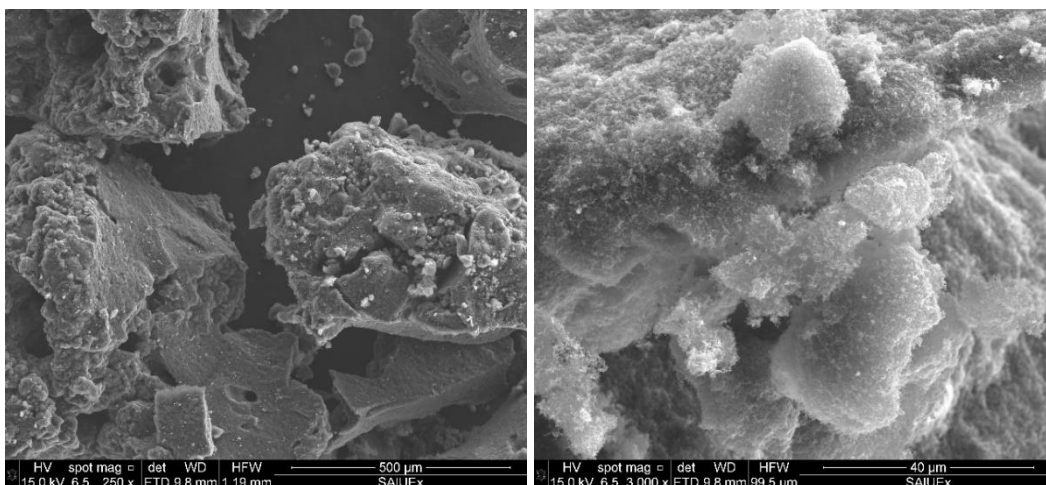


Figura 4.29. Micrografías de MEB. Muestra: P/G-V-900-1.

4.3.3.1.4. Caracterización textural

4.3.3.1.4.1. Adsorción física de N₂ a -196 °C

Las isothermas de adsorción de N₂ que se han medido para las muestras de MCA preparadas activando P/G o modificando algunos productos activados se encuentran representadas en la Fig. 4.30. Por otra parte, las isothermas de adsorción de N₂ obtenidas para los productos resultantes de la activación de P/G en vapor de agua se han incluido por razones de claridad en la Fig. 4.31. De las citadas Figs. 4.30. y 4.31. se desprende que, como una característica común, todas las muestras preparadas en este estudio poseen una porosidad muy heterogénea en las regiones de micro- y mesoporos. No obstante, es digno de ser destacado en primer lugar que la distribución de microporosidad sea bastante ancha solo en el caso de los productos resultantes de la activación de P/G en vapor de agua (Fig. 4.31.). Y también que el grado de desarrollo de la porosidad sea notablemente mayor activando en vapor de agua que en aire o en CO₂. Además de que con vapor de agua se favorezca la generación de porosidad activando a 900 °C durante 1 h. Los valores de S_{BET} y volúmenes de poros (W₀, V_{mi}, V_{me}) calculados a partir de las isothermas de adsorción de N₂ (Tabla 4.33.) indican que S_{BET} varía entre los valores de 14 m² g⁻¹ para P/G-A-350 y 780 m² g⁻¹ para P/G-V-900-1. Para esta última muestra W₀ = 0,30 cm³ g⁻¹ y V_{me} = 0,40 cm³ g⁻¹. Además, tanto S_{BET} como los volúmenes de poros presentan unos valores bastante más elevados para las muestras preparadas en vapor de agua que en CO₂ y sobre todo en aire. Por último, los tratamientos de las muestras preparadas mediante activación en aire con HNO₃ para formar grupos oxigenados en la superficie de los carbones apenas influye sobre la superficie específica y la porosidad de dichos carbones, como era de esperar.

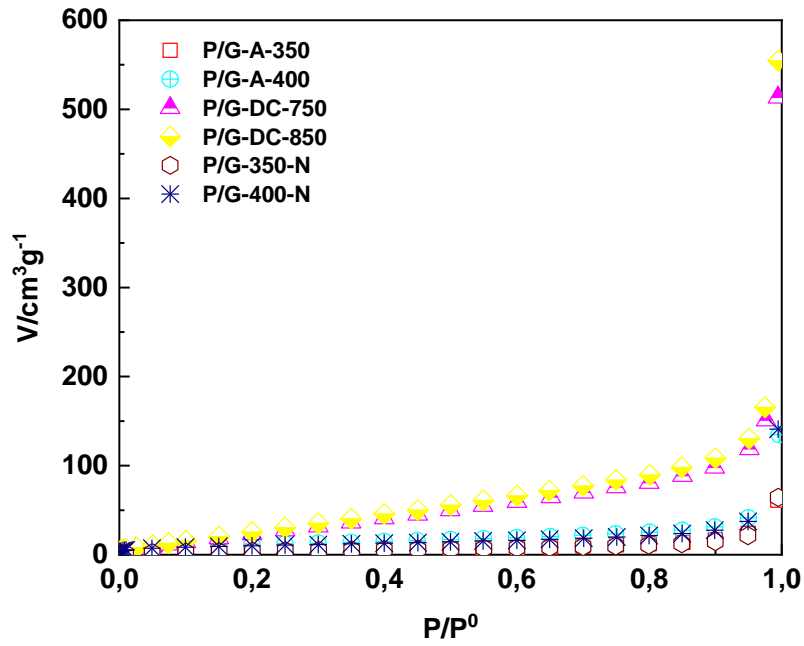


Figura 4.30. Isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Muestras: Carbones activados de P/G.

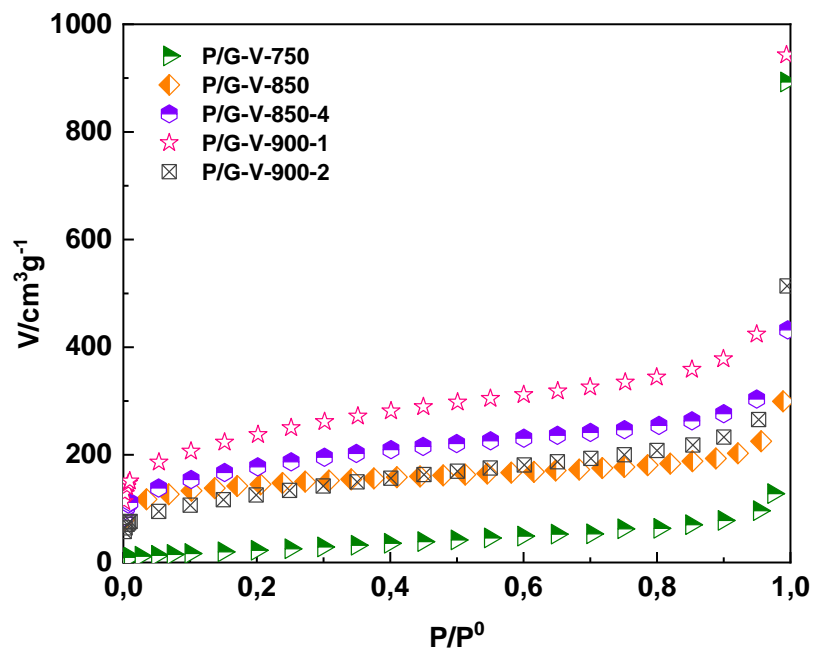


Figura 4.31. Isothermas de adsorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Muestras: Carbones activados de P/G.

Tabla 4.33. Isotermas de adsorción de N₂ a -196 °C. Datos texturales. Muestras: Carbones activados de P/G.

| Muestra | S _{BET} /m ² g ⁻¹ | W ₀ /cm ³ g ⁻¹ | V _{mi} /cm ³ g ⁻¹ | V _{me} /cm ³ g ⁻¹ |
|-------------|--|---|--|--|
| P/G-A-350 | 14 | 0,01 | 0,00 | 0,04 |
| P/G-A-400 | 41 | 0,02 | 0,01 | 0,06 |
| P/G-DC-750 | 114 | 0,01 | 0,02 | 0,16 |
| P/G-DC-850 | 126 | 0,01 | 0,02 | 0,18 |
| P/G-V-750 | 93 | 0,02 | 0,03 | 0,12 |
| P/G-V-850 | 457 | 0,21 | 0,21 | 0,14 |
| P/G-V-850-4 | 584 | 0,22 | 0,24 | 0,23 |
| P/G-V-900-1 | 780 | 0,30 | 0,32 | 0,40 |
| P/G-V-900-2 | 433 | 0,15 | 0,17 | 0,27 |
| P/G-350-N | 16 | 0,00 | 0,00 | 0,03 |
| P/G-400-N | 35 | 0,01 | 0,01 | 0,05 |

4.3.3.1.4.2. Porosimetría de mercurio

Las Figs. 4.32. y 4.33. muestran las curvas del volumen acumulado de poros frente al radio de poro para las muestras preparadas a partir de P/G por el método de activación física en aire, CO₂ y vapor de agua y también para las dos muestras que fueron tratadas con HNO₃. A la vista de las citadas figuras es evidente que, en dichas muestras, en general, predominan los macroporos estrechos. Asimismo, hay que hacer alusión a la distribución más ancha de la mesoporosidad en P/G-A-350 y P/G-350-N y más homogénea en P/G-A-400 y P/G-400-N, así como a la presencia de macroporos más anchos en P/G-V-900-1. Los valores de V_{me-p} y V_{ma-p} que se han obtenido para los MCA objeto de estudio se encuentran en la Tabla 4.34. Como puede observarse en esta tabla, V_{me-p} = 0,22 cm³ g⁻¹ y V_{ma-p} = 1,72 cm³ g⁻¹ para P/G-V-900-1. V_{me-p} es relativamente bajo en todos los casos (< 0,22 cm³ g⁻¹), si bien algo más alto para muestras como P/G-A-350 y P/G-V-850-4. V_T es igual a 0,88 cm³ g⁻¹ para PG-V-850 (Tabla 4.35.), siendo por tanto algo mayor que 0,52 cm³ g⁻¹ para PET-V-850 (Tabla 4.11.) y bastante menor que 1,06 cm³ g⁻¹ para GN-V-850 (Tabla 4.23.). En relación con los valores de V_T se ha de recordar que este volumen es 3,29 cm³ g⁻¹ para PET-K-850 (Tabla 4.17.).

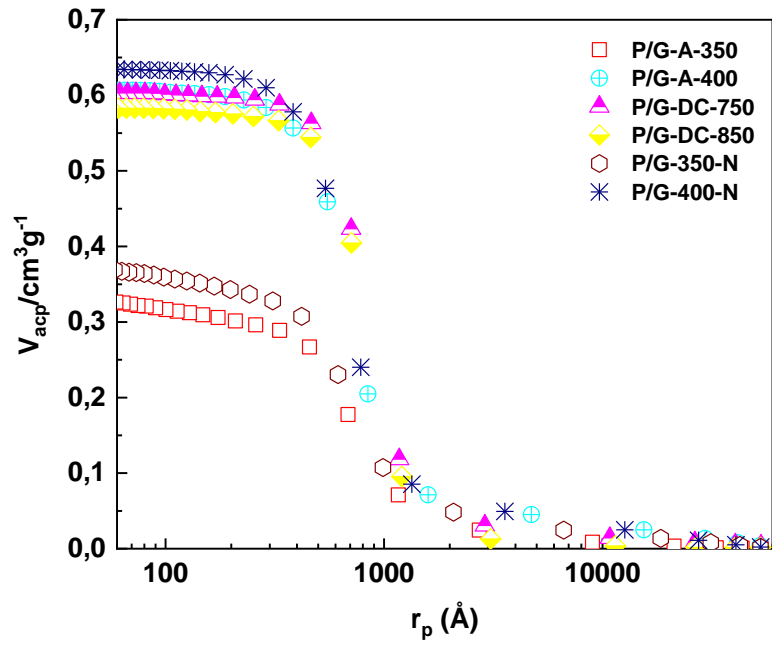


Figura 4.32. Curvas de intrusión de mercurio. Muestras: Carbones activados de P/G.

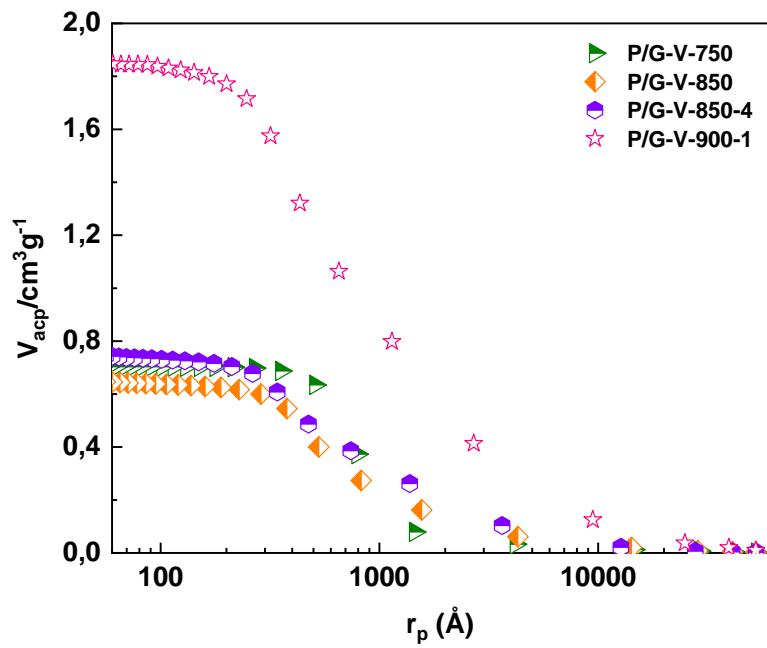


Figura 4.33. Curvas de intrusión de mercurio. Muestras: Carbones activados de P/G.

Tabla 4.34. Porosimetría de mercurio. Volúmenes de meso- y macroporos.
Muestras: Carbones activados de P/G.

| Muestra | $V_{me-p}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $V_{ma-p}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ |
|-------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| P/G-A-350 | 0,06 | 0,30 |
| P/G-A-400 | 0,03 | 0,58 |
| P/G-DC-750 | 0,02 | 0,59 |
| P/G-DC-850 | 0,01 | 0,57 |
| P/G-V-750 | 0,01 | 0,70 |
| P/G-V-850 | 0,05 | 0,62 |
| P/G-V-850-4 | 0,11 | 0,68 |
| P/G-V-900-1 | 0,22 | 1,72 |
| P/G-350-N | 0,05 | 0,34 |
| P/G-400-N | 0,03 | 0,61 |

4.3.3.1.4.3. Densidades de mercurio. Porosidad total

En la Tabla 4.35. se han recogido los valores de ρ_{Hg} y V'_{T} obtenidos para las muestras preparadas a partir de P/G por el método de activación física y de los productos activados en aire mediante tratamiento químico con HNO_3 . Como cabía esperar, la ρ_{Hg} es más alta para las muestras con bajos valores de V'_{T} , como P/G-A-350 y P/G-350-N, y más baja para las muestras con altos valores de V'_{T} , como P/G-A-400 y P/G-V-900-1; que fueron preparadas activando P/G en aire y en vapor de agua, respectivamente. Es digno de mención el hecho de que la correlación entre los valores de ρ_{Hg} y V'_{T} sea buena incluso para las parejas de P/G-A-350 y P/G-A-400 y de P/G-350-N y P/G-400-N.

Tabla 4.35. Valores de ρ_{Hg} y V'_{T} . Muestras: Carbones activados de P/G.

| Muestra | $\rho_{\text{Hg}}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $V'_{\text{T}}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ |
|-------------|---|--|
| P/G-A-350 | 0,93 | 0,36 |
| P/G-A-400 | 0,77 | 0,63 |
| P/G-DC-750 | 0,57 | 0,62 |
| P/G-DC-850 | 0,56 | 0,60 |
| P/G-V-750 | 0,78 | 0,72 |
| P/G-V-850 | 0,43 | 0,88 |
| P/G-V-850-4 | 0,44 | 1,01 |
| P/G-V-900-1 | 0,44 | 2,24 |
| P/G-350-N | 0,89 | 0,40 |
| P/G-400-N | 0,60 | 0,65 |

4.3.3.1.5. Caracterización químico-superficial

4.3.3.1.5.1. Espectroscopía FT-IR

Los espectros FT-IR registrados para las muestras objeto de estudio pueden observarse en las Figs. 4.34. y 4.35. Como suele ser habitual para materiales carbonosos, los espectros exhiben la presencia de un número relativamente elevado de bandas de absorción de intensidad variable asignables a vibraciones de enlace en grupos funcionales y estructuras orgánicas como hidroxilo, carbonilo, éter, etc. De la comparación de los espectros se infiere la ausencia de grupos -OH de P/G-DC-850, la presencia de grupos CO en P/G-A-350, P/G-A-400 y presumiblemente P/G-DC-750 y P/G-DC-850. Por otra parte, como rasgo novedoso, en todos los espectros se registra una banda de considerable intensidad situada en el entorno de 1250 cm^{-1} que puede atribuirse a la vibración de tensión del enlace C-O en estructuras aromáticas. Por otra parte, un mayor contenido de grupos CO en P/G-350-N y P/G-400-N que en las muestras que fueron activadas exclusivamente en aire, CO_2 o vapor de agua es evidente de acuerdo simplemente con el gran aumento que experimenta la banda centrada a 1726 cm^{-1} y 1720 cm^{-1} en los mencionados espectros de P/G-350-N y P/G-400-N, respectivamente.

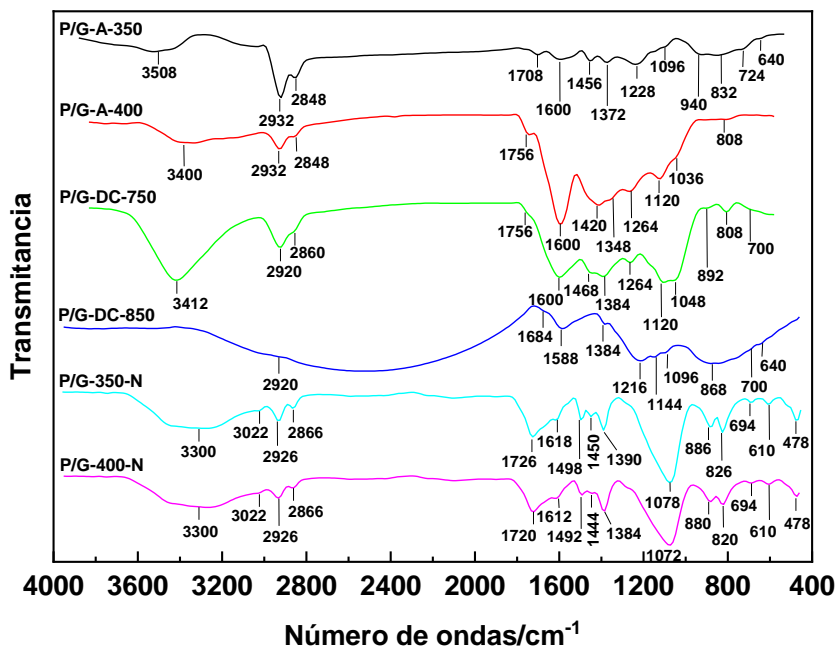


Figura 4.34. Espectros FT-IR. Muestras: Carbones activados de P/G.

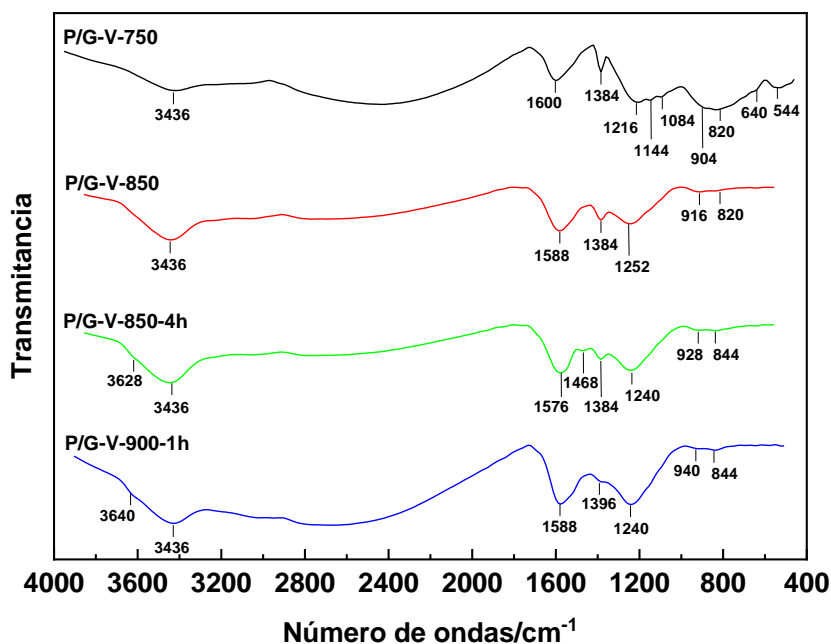


Figura 4.35. Espectros FT-IR. Muestras: Carbones activados de P/G.

4.3.3.1.5.2. pH del punto de carga cero

Los valores de pH_{pcc} medidos para las muestras preparadas a partir de P/G por el método de activación física se encuentran en la Tabla 4.36. Como puede observarse, el pH_{pcc} depende de una forma muy importante del agente activante utilizado en la preparación de las muestras, así como del tratamiento químico con HNO_3 que se llevó a cabo después en el caso de algunas de ellas. Así, el pH_{pcc} varía según la secuencia: vapor de agua > CO_2 > aire >> HNO_3 . El pH_{pcc} varía entre los valores de 2,10 para P/G-350-N y P/G-400-N y 8,80 para P/G-V-900-1. Valores bajos del pH_{pcc} de 2,01 (238) y 3,4 (239) se han obtenido también previamente en estudios realizados sobre la modificación de la superficie de carbón activado mediante tratamiento con disoluciones acuosas de HNO_3 de diferente concentración.

Tabla 4.36. Valores del pH del punto de carga cero. Muestras: Carbones activados de P/G.

| Muestra | pH_{pcc} |
|----------------|-------------------------|
| P/G-A-350 | 5,50 |
| P/G-A-400 | 5,85 |
| P/G-DC-750 | 7,60 |
| P/G-DC-850 | 7,70 |
| P/G-V-750 | 7,53 |
| P/G-V-850 | 8,75 |
| P/G-V-850-4 | 8,20 |
| P/G-V-900-1 | 8,80 |
| P/G-350-N | 2,10 |
| P/G-400-N | 2,10 |

4.3.3.2. Método de activación química

4.3.3.2.1. Rendimiento del proceso

Tras una serie de intentos previos utilizando distintos agentes activantes y calentando a temperaturas diferentes, fue posible llevar a cabo la preparación de una muestra de CA a partir de P/G por el método de activación química con KOH en una sola etapa de pirólisis y activación a 400 °C. En vista de estos resultados cabe pensar en buena lógica que los factores concurrentes que dificultaron la preparación de MCA por el método químico eran la inestabilidad térmica de P/G, por un lado, y la falta de acción activante del KOH a bajas temperaturas, por otro lado. Dicho en otras palabras, el KOH se comporta como activante a temperaturas a las que el P/G se ha degradado ya casi por completo térmicamente. En la Tabla 4.37. se encuentra el valor del rendimiento del proceso, el cuál en términos relativos puede considerarse que es bastante alto teniendo en cuenta que P/G-K-400 se trata de una muestra activada con KOH.

Tabla 4.37. Activación química de P/G. Rendimiento. Muestra: Carbón activado de P/G.

| Muestra | M₀/g | M_f/g | R/% peso |
|----------------|------------------------|------------------------|-----------------|
| P/G-K-400 | 12,00 | 2,95 | 24,6 |

4.3.3.2.2. Análisis elemental e inmediato (contenido de cenizas)

Los datos de los análisis elemental e inmediato obtenidos para P/G-K-400 se muestran en la Tabla 4.38. El contenido de carbono de esta muestra es bastante elevado y está en línea con los valores obtenidos para este constituyente químico de los carbones en el caso de los productos preparados también a partir de P/G, pero por el método de activación física (Tabla 4.32.). Para estos últimos carbones, en general, los contenidos de hidrógeno y azufre son bastante más bajos, a diferencia del contenido de cenizas que suele ser mucho más alto, lo que puede estar relacionado con las temperaturas de tratamiento térmico más altas empleadas en la preparación de las muestras y con los rendimientos del proceso más bajos resultantes.

Tabla 4.38. Datos de los análisis elemental e inmediato (%). Muestra: Carbón activado de P/G.

| Muestra | C | H | N | S | O | Cenizas |
|-----------|-------|------|------|------|-------|---------|
| P/G-K-400 | 81,60 | 6,37 | 0,00 | 0,34 | 11,69 | 4,02 |

4.3.3.2.3. Microscopía electrónica de barrido

Las micrografías de MEB obtenidas para P/G-K-400 (Fig. 4.36.) muestran una masa compacta con una superficie muy rugosa y la presencia en esta superficie de numerosas partículas de tamaño variable y aisladas entre sí. Apenas resulta visible la presencia de porosidad en la muestra.

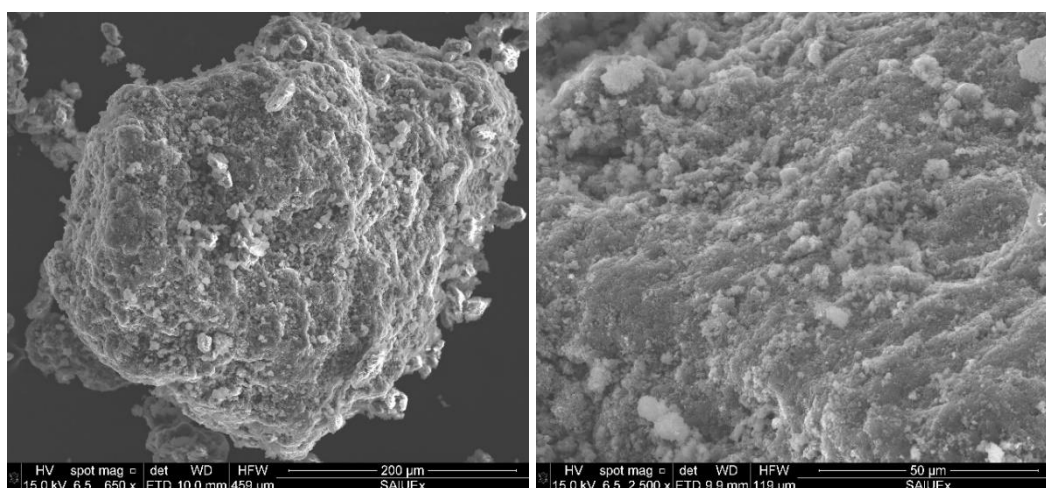


Figura 4.36. Micrografías de MEB. Muestra: P/G-K-400.

4.3.3.2.4. Caracterización textural

4.3.3.2.4.1. Adsorción de N₂ a -196 °C

La isoterma de adsorción de N₂ que se ha determinado para la muestra P/G-K-400 (Fig. 4.37.), según su forma indica que el desarrollo de la porosidad es muy escaso en esta muestra y que la porosidad presente en la misma es muy heterogénea en las regiones de micro- y mesoporos. Se trata por tanto de un sólido prácticamente no poroso, el cual contiene algunos poros de un tamaño diferente. Como era de esperar a la vista de la isoterma de adsorción, los datos texturales presentes en la Tabla 4.39. indican que $S_{\text{BET}} = 11 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y que los valores de los volúmenes de poros son cero o muy bajos.

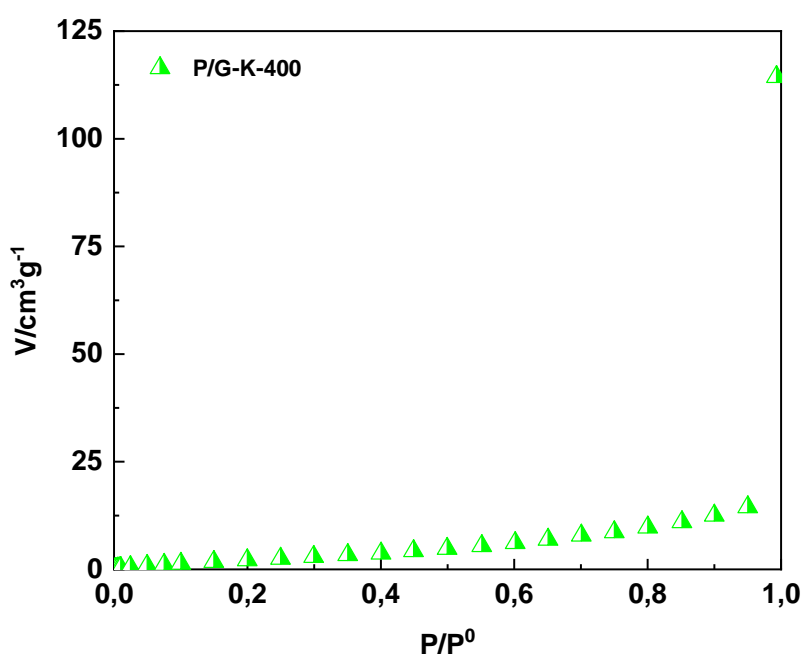


Figura 4.37. Isotherma de adsorción de N₂ a -196 °C. Muestra: Carbón activado de P/G.

Tabla 4.39. Isotherma de adsorción de N₂ a -196 °C. Datos texturales. Muestra: Carbón activado de P/G.

| Muestra | $S_{\text{BET}}/\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ | $W_0/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $V_{\text{mi}}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $V_{\text{me}}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ |
|-----------|--|----------------------------------|--|--|
| P/G-K-400 | 11 | 0,00 | 0,00 | 0,02 |

4.3.3.2.4.2. Porosimetría de mercurio

La Fig. 4.38. pone de manifiesto que P/G-K-400 apenas contiene mesoporos y que el desarrollo de la macroporosidad es también pequeño en esta muestra, aunque bastante mejor en comparación con la mesoporosidad. Además, la

distribución de tamaños de poro es muy ancha en la región de los macroporos. Para esta muestra, $V_{ma-p} = 0,07 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Tabla 4.40.).

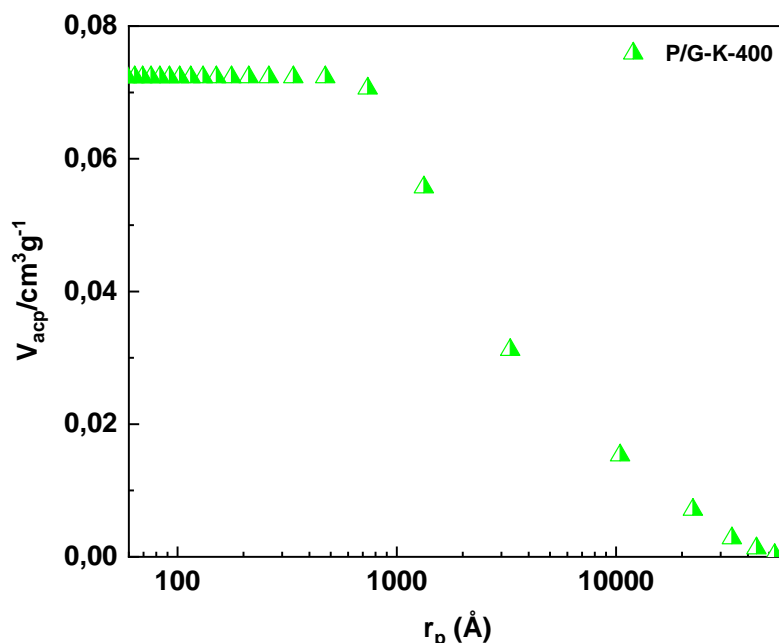


Figura 4.38. Curva de intrusión de mercurio. Muestra: Carbón activado de P/G.

Tabla 4.40. Porosimetría de mercurio. Volúmenes de meso- y macroporos. Muestra: Carbón activado de P/G.

| Muestra | $V_{me-p}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $V_{ma-p}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ |
|-----------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| P/G-K-400 | 0,00 | 0,07 |

4.3.3.2.4.3. Densidad de mercurio. Porosidad total

Los valores de ρ_{Hg} y V'_T obtenidos para P/G-K-400 (Tabla 4.41.) parecen indicar que la ρ_{Hg} es muy baja para un valor tan pequeño de V'_T . De hecho, para las muestras preparadas también a partir de P/G por el método de activación física y en algunos casos posterior tratamiento químico (Tabla 4.35.), la ρ_{Hg} varía entre 0,43 y 0,93 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ y V'_T entre 0,36 y 2,24 $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$. En el caso de P/G-K-400 puede ser que tanto la ρ_{Hg} como V'_T guarden relación con un elevado grado de desorganización de la materia más que con el peso de dicha materia o con el espacio vacío que hay en la muestra.

Tabla 4.41. Valores de ρ_{Hg} y V'_T . Muestra: Carbón activado de P/G.

| Muestra | $\rho_{Hg}/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ | $V'_T/\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ |
|-----------|--|-----------------------------------|
| P/G-K-400 | 0,15 | 0,07 |

4.3.3.2.5. Caracterización químico-superficial

4.3.3.2.5.1. Espectroscopía FT-IR

Del espectro FT-IR registrado para P/G-K-400 (Fig. 4.39.) cabe indicar la elevada intensidad de las bandas a 2920 cm^{-1} y 2848 cm^{-1} , las cuales son atribuibles a la $\nu(\text{C-H})$ antisimétrica y simétrica en grupos $-\text{CH}_2-$. Otras bandas de absorción más débiles son compatibles con la presencia en la muestra sobre todo de grupos CO, probablemente en más de una configuración, y de estructuras con enlaces $-\text{C}=\text{C}-$ y grupos $-\text{CH}_3$, así como de estructuras atómicas del tipo $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$.

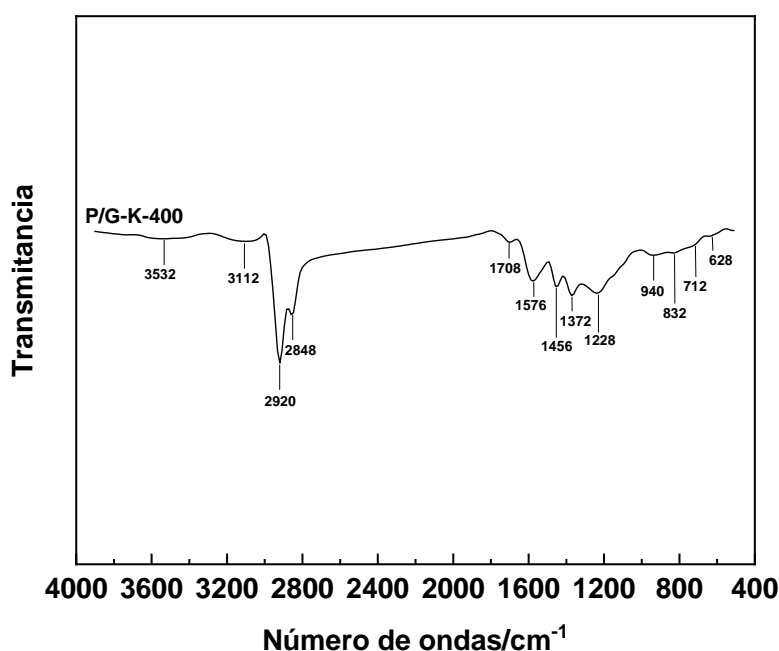


Figura 4.39. Espectro FT-IR. Muestra: Carbón activado de P/G.

4.3.3.2.5.2. pH del punto de carga cero

La Tabla 4.42. recoge el valor de pH_{pcc} medido para P/G-K-400 que, como puede observarse, no es muy diferente del pH neutro. Dicho valor del pH_{pcc} es notablemente más bajo que los valores obtenidos para la mayor parte de las muestras preparadas a partir de P/G por el método de activación física, con las únicas excepciones de las muestras P/G-A-350 y P/G-A-400 (Tabla 4.36.).

Tabla 4.42. Valor del pH del punto de carga cero. Muestra: Carbón activado de P/G.

| Muestra | pH_{pcc} |
|-----------|--------------------------|
| P/G-K-400 | 5,60 |

4.4. ADSORCIÓN DE SOLUTOS EN DISOLUCIÓN ACUOSA

En base a los resultados obtenidos en la preparación y caracterización de los MCA, que han sido objeto de estudio en el presente capítulo de la memoria, se procedió después de acuerdo con el planteamiento y los objetivos del trabajo a la selección de una serie de muestras para, a modo de aplicación, su utilización como adsorbentes del ion mercurio (Hg^{2+}), el cloruro de mercurio (HgCl_2), el bisfenol A ($\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$) y el fenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) en disolución acuosa. Con este propósito, se escogieron unos MCA que habían sido preparados a partir de cada uno de los materiales de partida por separado considerando, además del método de preparación, el agente activante y las condiciones de activación, así como las propiedades texturales y la naturaleza química de su superficie. Con los distintos sistemas de adsorción seleccionados, se ha estudiado el proceso de adsorción de los citados solutos desde el punto de vista de la cinética y el equilibrio (isotermas de adsorción). Los resultados obtenidos en cada caso se presentan y discuten a continuación, teniendo en cuenta la especiación química del soluto en la disolución de adsorbato y las propiedades texturales y químicas del adsorbente.

4.4.1. Adsorción de ion mercúrico

4.4.1.1. Productos carbonizados de PET, GN y P/G

4.4.1.1.1. Cinética de adsorción

La representación gráfica de C (mol L^{-1}) frente a t (h) resultante para los distintos sistemas de adsorción investigados se encuentran en la Fig. 4.40. Se observa que, en cuanto a la cinética, el proceso de adsorción tiene lugar en dos fases, una primera fase que es más rápida y otra fase posterior en la que se ralentiza el proceso, siendo entonces la adsorción más lenta en todos los casos. Es decir, el acceso del adsorbato a los centros activos del adsorbente se encuentra bien facilitado o dificultado según la fase del proceso. En lo que atañe a la primera fase, la cinética es más rápida con P/G-C que con GN-C y PET-C. Con P/G-C, el proceso es casi instantáneo; y tal vez debido a ello o a la heterogeneidad de la muestra pueda explicarse la dispersión observada en las medidas efectuadas de la adsorción de Hg^{2+} . Por otra parte, la mayor aceleración del proceso a valores muy bajos del tiempo de adsorción (t) con P/G-C era de esperar

de acuerdo con el mayor desarrollo de la macroporosidad en esta muestra en comparación a GN-C y sobre todo a PET-C (Fig. 4.9., Tabla 4.4.).

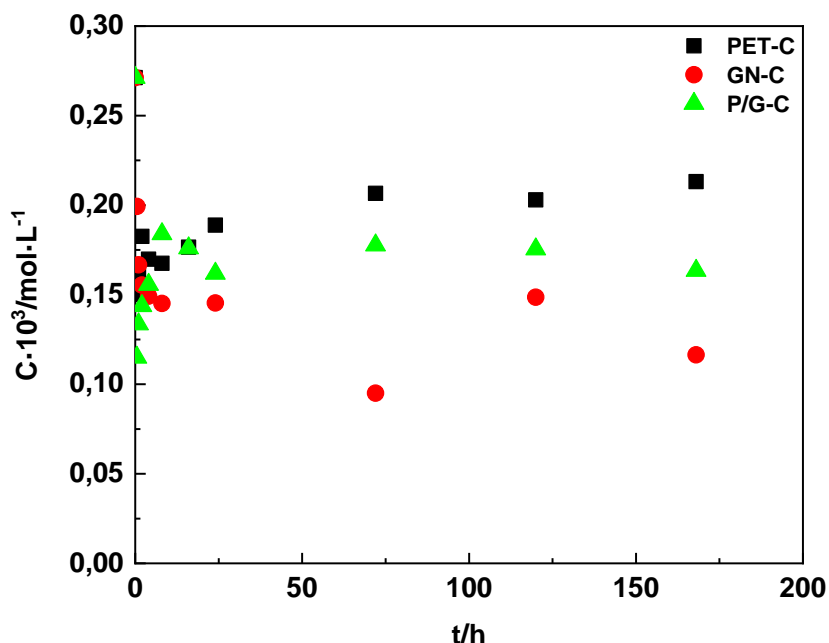


Figura 4.40. Cinéticas de adsorción de Hg²⁺. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

En la Tabla 4.43. se encuentran los valores de tiempo de equilibrio (t_e) y del porcentaje de adsorción (P_a) en el equilibrio, el cual se ha calculado utilizando la ecuación 4.2. A modo de referencia, en dicha tabla se han incluido también los valores de C_0 y C_f en mol L⁻¹. De acuerdo con los valores de t_e , la cinética del proceso global de adsorción de Hg²⁺ es más rápida según GN-C > PET-C = P/G-C. En cambio, P_a varía según GN-C > P/G-C > PET-C. Por tanto, es evidente que la cinética de adsorción de Hg²⁺ es más favorable con GN-C que con P/G-C y PET-C. En cierto modo, el comportamiento observado con los productos pirolizados era de esperar si se tiene en cuenta el escaso desarrollo de la meso- y microporosidad en los tres adsorbentes (Tablas 4.3. y 4.4.) y que V_{me-p} y W_0 (0,21 cm³ g⁻¹, 0,05 cm³ g⁻¹) son más altos en el caso de GN-C, que es la muestra más eficaz de todas ellas para adsorber Hg²⁺ en disolución acuosa. Por otra parte, a la adsorción de especies químicas polares también puede contribuir la materia inorgánica presente en la muestra, cuyo contenido es mucho más alto (sobre todo después de la concentración de dicha materia como consecuencia de la pirólisis y de la eliminación de materia volátil de los materiales de partida) en GN-C que en PET-C y P/G-C (Tabla 4.2.).

$$P_a = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad (4.2)$$

Tabla 4.43. Adsorción de Hg^{2+} . Tiempo de equilibrio y porcentaje de adsorción. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

| Muestra | $C_0/\text{mol L}^{-1}$ | $C_f/\text{mol L}^{-1}$ | t_e/h | $P_a/\%$ |
|---------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------|
| PET-C | | $1,89 \cdot 10^{-4}$ | 24 | 30,00 |
| GN-C | $2,71 \cdot 10^{-4}$ | $1,45 \cdot 10^{-4}$ | 8 | 46,30 |
| P/G-C | | $1,62 \cdot 10^{-4}$ | 24 | 40,00 |

El ajuste de los datos cinéticos de $C = f(t)$ por las ecuaciones de velocidad de pseudo-primer orden de Lagergren y Svenska (169) y de pseudo-segundo orden de Ho y Mckay (170) ha dado lugar a los valores de k_1 , $q_{e,1}$, k_2 , $q_{e,2}$ y R^2 que se encuentran en Tabla 4.44. Los valores de R^2 indican que los citados datos se ajustan mejor a una cinética de pseudo-segundo orden que a una cinética de pseudo-primer orden. El valor más alto de q_e para GN-C que para PET-C y P/G-C era de prever, tal como se ha comentado en el párrafo anterior.

Tabla 4.44. Adsorción de Hg^{2+} . Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

| Muestras | $q_e \cdot 10^4 / \text{teórica}$ | Pseudo-primer orden | | | 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 | $k_2 \cdot 10^{-3}$ /g mol ⁻¹ h ⁻¹ | R^2 |
| PET-C | 1,66 | 1,66 | 5,00 | 1,000 | 2,59 | 61,19 | 0,997 |
| GN-C | 3,47 | 0,31 | -0,23 | 0,997 | 3,90 | 1,55 | 0,999 |
| P/G-C | 2,54 | 0,38 | 0,78 | 0,992 | 2,58 | 4,22 | 0,994 |

4.4.1.1.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción de Hg^{2+} por los tres productos carbonizados se encuentran representadas gráficamente en la Fig. 4.41. Por su forma, la isoterma de GN-C es parecida al tipo S de la clasificación de Giles y col. (240), que fue propuesta para la adsorción de solutos de naturaleza orgánica en disolución. Las isotermas de PET-C y P/G-C comienzan a definirse a valores bastante elevados de C_e/C_0 . Estos resultados experimentales ponen de manifiesto con claridad que la adsorción de Hg^{2+} es solamente significativa en el caso de GN-C que, por otra parte, es la muestra que, aunque bajo, posee un cierto grado de desarrollo de la microporosidad (Tabla 4.3.). El pH_{pcc} es parecido para las tres muestras, pero

especialmente para GN-C y P/G-C (Tabla 4.6.). A partir de las isotermas de adsorción se han obtenido las constantes de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich, cuyos valores se han recogido en la Tabla 4.45. Los bajos valores de R^2 indican que los datos de equilibrio no se ajustan bien a los modelos teóricos de Langmuir y Freundlich. Ello puede estar relacionado con la escasa capacidad de retención de la muestra y con el hecho de que no comience el proceso hasta un valor de C_e/C_0 de $\approx 0,4$. Por tanto, P/G-C no es un adsorbente efectivo para su utilización en la eliminación de Hg^{2+} en disolución acuosa. En principio, este comportamiento puede ser el resultado del escaso desarrollo de la porosidad en el adsorbente.

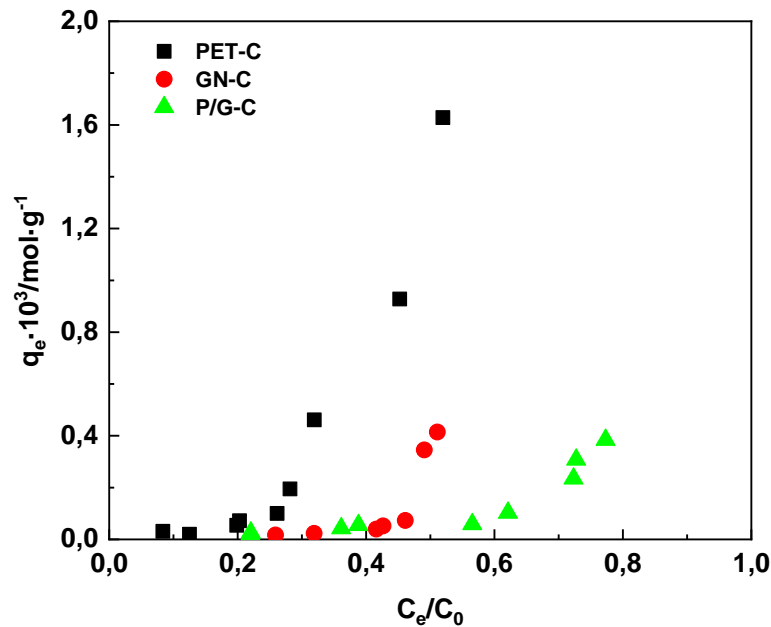


Figura 4.41. Isotermas de adsorción de Hg^{2+} . Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

Tabla 4.45. Adsorción de Hg^{2+} . Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

| Muestra | Langmuir | | | | Freundlich | | |
|---------|---|--|-------|-------|------------|--|-------|
| | $Q_0 \cdot 10^3 / \text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ | $b \cdot 10^{-3} / \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$ | R_L | R^2 | $1/n$ | $K_F / \text{mol} \cdot \text{g} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1/n}$ | R^2 |
| PET-C | -0,091 | -7,43 | -0,99 | 0,486 | 2,88 | $1,13 \cdot 10^8$ | 0,856 |
| GN-C | -0,012 | -6,89 | -1,15 | 0,882 | 5,55 | $3,37 \cdot 10^{17}$ | 0,952 |
| P/G-C | 0,109 | 7,87 | 0,32 | 0,623 | 1,14 | 1,67 | 0,705 |

4.4.1.2. Carbones activados de PET

Para el estudio de la adsorción de Hg^{2+} y también de otros solutos en disolución acuosa, de todos los MCA preparados a partir de PET se escogieron las seis muestras preparadas activando el material en aire o en CO_2 (una muestra en cada caso) y en vapor de agua o con KOH (dos muestras en cada caso).

4.4.1.2.1. Cinética de adsorción

Los datos experimentales de C (mol L^{-1}) en función de t (h) que se han obtenido para los sistemas de adsorción formados por Hg^{2+} en disolución acuosa y los adsorbentes carbonosos seleccionados se encuentran representados gráficamente en la Fig. 4.42. Los valores resultantes de C_0 , C_f , t_e y P_a se han incluido en la Tabla 4.46. Dado que la concentración de la disolución inicial de Hg^{2+} utilizada en la realización de las experiencias de adsorción fue de $2,7 \cdot 10^{-4}$ M, de la citada figura se infiere que una buena parte del Hg^{2+} presente en dicha disolución es adsorbido de forma prácticamente instantánea por todos los sólidos adsorbentes. Después, a valores más altos del tiempo de contacto entre las fases, es menor el cambio producido en la concentración de la disolución remanente y el mismo depende además notablemente del adsorbente. Con la mayor parte de los adsorbentes (PET-V-850, PET-K-850, etc.), casi todo el soluto disponible en la disolución inicial ha sido ya adsorbido a un tiempo de contacto de ≈ 150 h. De hecho, P_a (Tabla 4.46.) es igual o próximo al 100% para las cuatro muestras preparadas activando PET en vapor de agua y con KOH y bastante inferior al 50% solo en el caso de la muestra activada en CO_2 . Por otra parte, los datos cinéticos (Tabla 4.47.) como con los productos carbonizados se ajustan mejor a una cinética de pseudo-segundo orden que a una cinética de pseudo-primero orden. La constante cinética k_2 es más elevada para PET-DC-850, mientras que el valor más alto de q_e corresponde a PET-V-900. Por tanto, PET-V-900 posee el mayor número de centros activos para la adsorción, aunque el acceso de una fracción importante de estos centros al adsorbato resulta más difícil con dicha muestra que con PET-DC-850. En relación con estos resultados se ha de recordar que PET-V-900 es la muestra, de todas las que se han preparado por el método de activación física (Tabla 4.9.), que presenta los valores más altos de S_{BET} y W_0 . En cualquier caso, PET-V-900 es además la muestra con la porosidad más heterogénea en las regiones de micro- y mesoporos (Figs. 4.12. y 4.13.).

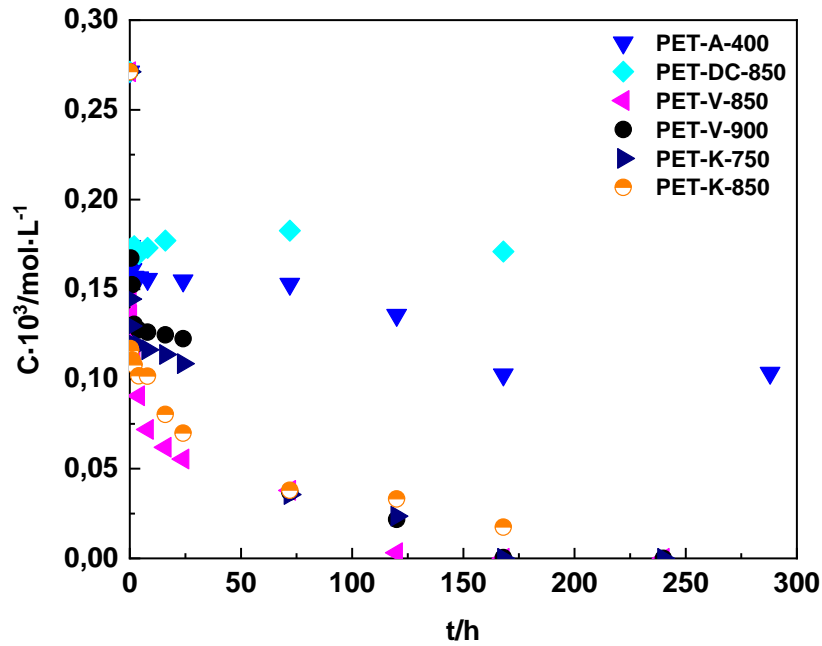


Figura 4.42. Cinéticas de adsorción de Hg^{2+} . Muestras: Carbones activados de PET.

Tabla 4.46. Adsorción de Hg^{2+} . Tiempo de equilibrio y porcentaje de adsorción. Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | $C_0/mol\ L^{-1}$ | $C_f/mol\ L^{-1}$ | t_e/h | $P_a/\%$ |
|------------|-------------------------|-------------------------|---------|----------|
| PET-A-400 | 2,71 · 10 ⁻⁴ | 1,02 · 10 ⁻⁴ | 168 | 62,36 |
| PET-DC-850 | | 1,73 · 10 ⁻⁴ | 8 | 36,16 |
| PET-V-850 | | 3,14 · 10 ⁻⁶ | 120 | 98,84 |
| PET-V-900 | | 4,60 · 10 ⁻⁷ | 168 | 99,83 |
| PET-K-750 | | 0,00 | 168 | 100,00 |
| PET-K-850 | | 1,74 · 10 ⁻⁵ | 72 | 93,58 |

Tabla 4.47. Adsorción de Hg^{2+} . Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestras | $q_e \cdot 10^4 / \text{teórica}$ | Pseudo-primero orden | | | 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 |
| PET-A-400 | 4,21 | 1,83 | 1,77 | 0,960 | 4,24 | 0,83 | 0,999 |
| PET-DC-850 | 2,36 | 0,21 | 1,47 | 0,037 | 2,47 | 4,69 | 0,997 |
| PET-V-850 | 6,78 | 3,26 | 3,18 | 0,939 | 6,01 | 0,62 | 0,998 |
| PET-V-900 | 6,77 | 3,71 | 1,66 | 0,969 | 7,38 | 0,07 | 0,999 |
| PET-K-750 | 6,78 | 3,29 | 1,52 | 0,966 | 7,28 | 0,08 | 0,999 |
| PET-K-850 | 6,15 | 2,19 | 2,69 | 0,997 | 6,04 | 0,67 | 0,999 |

4.4.1.2.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción de Hg^{2+} por los adsorbentes carbonosos seleccionados se encuentran representadas gráficamente en la Fig. 4.43. De acuerdo con el sistema de clasificación de las isotermas de adsorción propuesto por Giles y col. (240), las isotermas medidas por nosotros en este estudio pueden incluirse dentro de la clase S y el subgrupo 2 o 3 de dicha clasificación. Como puede observarse, la cantidad adsorbida aumenta con C_e/C_0 . En el caso de muestras como PET-A-400 y PET-K-850 es posible que incluso tenga lugar el fenómeno de adsorción cooperativa. Como un rasgo característico, las isotermas determinadas para estas muestras, en general, comienzan a definirse a valores de C_e/C_0 más o menos próximos a $C_e/C_0 = 0,0$. Esto es, la adsorción de Hg^{2+} por los materiales adsorbentes solo tiene lugar a partir de una cierta concentración de adsorbato en la disolución, lo que prueba que es baja la afinidad existente entre el adsorbato y el adsorbente. Este comportamiento tal vez esté relacionado con los cambios químicos que se producen tanto en la disolución de adsorbato como en el adsorbente una vez que se ha establecido el contacto entre la fase líquida y la fase sólida, tal como se detalla a continuación.

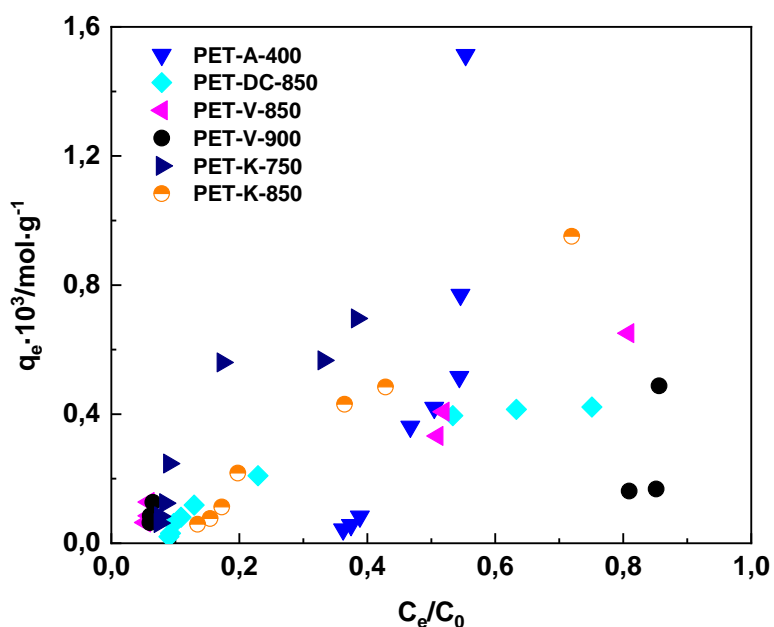
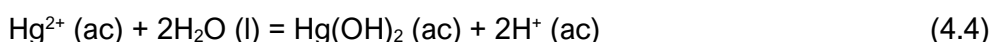
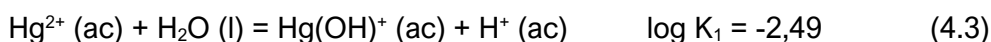


Figura 4.43. Isotermas de adsorción del ion Hg^{2+} . Muestras: Carbones activados de PET.

El $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, debido a su elevada solubilidad en agua, es una especie química que en disolución acuosa se encuentra por tanto disociada en los iones Hg^{2+} y NO_3^- . Sin embargo, según la bibliografía consultada (241), el ion Hg^{2+} como tal en disoluciones acuosas de concentración comprendida entre 10^{-5} y 10^{-1} M solo tiene existencia real a valores del pH por debajo de $\approx 4,0$, pues es un ion que se hidroliza con gran facilidad según las reacciones:



de tal forma que las disoluciones acuosas de Hg^{2+} poseen un carácter ácido fuerte (242). Entre $\text{pH} \approx 2,0$ y $\text{pH} \approx 4,0$ el ion Hg^{2+} coexiste con el hidróxido, $\text{Hg}(\text{OH})_2$, y otras especies químicas de estequiometría diferente y a $\text{pH} \geq 4,0$ la única especie química de mercurio que hay en el medio es $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Por tanto, cabe pensar que el pH de la disolución es un factor determinante de la especiación química del soluto presente en el medio y de sus propiedades físicas y químicas, así como de su comportamiento como adsorbato en el proceso de adsorción. En primer lugar, parece relevante indicar que el radio del ion Hg^{2+} es $1,12 \text{ \AA}$ (243) y que la estructura molecular del $\text{Hg}(\text{OH})_2$ (Fig. 4.44.) es:

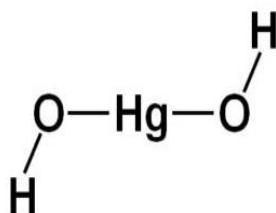
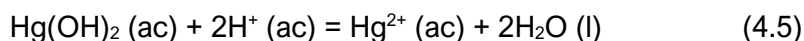
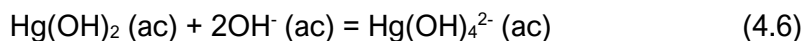


Figura 4.44. Estructura molecular del $\text{Hg}(\text{OH})_2$.

con una parte central lineal formada por el átomo de mercurio enlazado a los dos átomos de oxígeno, a los que están unidos los átomos de hidrógeno; los cuales giran libremente alrededor de los átomos de oxígeno. Desde el punto de vista químico, el $\text{Hg}(\text{OH})_2$ se comporta como una base débil,



que incluso puede comportarse como una sustancia anfótera y también por tanto como un ácido:



CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por otra parte, como resultado de la disolución del $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, en el medio no solo se encontrará presente inicialmente el ion Hg^{2+} , sino también el ion NO_3^- ; que es un agente oxidante relativamente fuerte ($2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, $E^0 = 0,803 \text{ V}$) y que cuya fortaleza como tal aumenta con la disminución del pH del medio. En resumen, el ion NO_3^- en presencia del ion H^+ generado en la reacción de hidrólisis del ion Hg^{2+} podría ocasionar la oxidación de los adsorbentes carbonosos, dando lugar a la formación (según los resultados obtenidos en esta memoria, Figs. 4.14. y 4.18. y las Tablas 4.12. y 4.18.) de grupos funcionales de ácido carboxílico y por tanto a su acidificación con la consiguiente disminución del pH_{pcc} de dichos adsorbentes.

De lo expuesto en los párrafos precedentes se puede concluir que para neutralizar los grupos $-\text{COOH}$ del adsorbente, con independencia de su origen, mediante un proceso ácido-base es necesario que la presencia de grupos OH^- generados por la reacción (4.5) sea lo más alta posible, lo cual se consigue con el aumento de la concentración de la disolución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. De esta forma sería mayor el contenido de grupos $-\text{COO}^-$ presentes en la superficie del adsorbente y también la subida de su pH_{pcc} . Por último, los grupos $-\text{COO}^-$ resultantes podrían actuar como centros activos para la adsorción del ion $\text{Hg}(\text{OH})^+$, que se forma como producto de la reacción (4.5).

Debido a la posición ocupada por las isothermas de adsorción en el eje de abscisas puede que sea dudosa, al menos desde el punto vista teórico, la validez de la aplicación de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich en el análisis de las mismas (de hecho, como es bien sabido, la forma de la isoterma típica de Langmuir es muy diferente de las formas que exhiben las isothermas representadas en la Fig. 4.43.). En cualquier caso y aunque sea con fines meramente comparativos, en este estudio se han aplicado las citadas ecuaciones y los resultados obtenidos de las constantes y los datos de los pertinentes ajustes se encuentran en la Tabla 4.48. A la vista de los mismos se infiere que las isothermas de adsorción se ajustan generalmente mejor al modelo de Freundlich que al modelo de Langmuir (esto es, adsorción en superficie heterogénea y homogénea, respectivamente). Asimismo, $1/n$ varía entre 0,10 para PET-V-900 y 8,33 para PET-A-400. El valor de n indica el grado de no linealidad entre la concentración de la disolución y la adsorción: si $n = 1$, la adsorción es lineal; si $n < 1$, la adsorción es un proceso químico; si $n > 1$, la adsorción es un proceso físico. Como en

nuestro caso n es generalmente inferior a 1, la adsorción del Hg^{2+} tendrá lugar por el mecanismo químico, también conocido como quimisorción (244).

Tabla 4.48. Adsorción de Hg^{2+} . Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | Langmuir | | | | Freundlich | | |
|------------|--|---|-------|-------|------------|---|-------|
| | $Q_0 \cdot 10^4$ /mol g ⁻¹ | $b \cdot 10^{-4}$ /L mol ⁻¹ | R_L | R^2 | 1/n | K_F /mol g/(mol L ⁻¹) ^{1/n} | R^2 |
| PET-A-400 | 0,16 | -0,76 | -0,94 | 0,917 | 8,33 | $1,07 \cdot 10^{29}$ | 0,999 |
| PET-DC-850 | 0,12 | -3,01 | -0,14 | 0,678 | 3,51 | $5,48 \cdot 10^{11}$ | 0,845 |
| PET-V-850 | 5,18 | 1,30 | 0,22 | 0,890 | 0,65 | $1,18 \cdot 10^{-1}$ | 0,919 |
| PET-V-900 | 1,69 | 16,26 | 0,02 | 0,999 | 0,10 | $3,91 \cdot 10^{-4}$ | 0,988 |
| PET-K-750 | 11,44 | 1,35 | 0,22 | 0,774 | 6,78 | $4,43 \cdot 10^{27}$ | 0,950 |
| PET-K-850 | 0,44 | -1,54 | -0,32 | 0,986 | 3,43 | $8,73 \cdot 10^{10}$ | 0,960 |

4.4.1.3. Carbones activados de GN

Como se ha comentado en un párrafo anterior, cuando se utiliza Hg^{2+} como adsorbato y se prepara la disolución del mismo como es normal a partir de una especie química muy soluble en agua como el $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, en realidad la especie que se encuentra presente en el medio y que es adsorbida es el $\text{Hg}(\text{OH})_2$ o el $\text{Hg}(\text{OH})^+$ dependiendo de que el pH de la disolución sea ácido o básico, respectivamente. Ambas especies son polares, pero la segunda por tratarse de un ion es más polar que la primera.

4.4.1.3.1. Cinética de adsorción

Las representaciones gráficas de $C = f(t)$ realizadas para todos los sistemas de adsorción investigados se encuentran en la Fig. 4.45. Como puede observarse, el proceso de adsorción de Hg^{2+} transcurre en dos etapas sucesivas de cinética rápida y mucho más lenta, respectivamente. La primera etapa casi únicamente es la que parece tener lugar en el caso de muestras como GN-V-850 y GN-V-900, mientras que la segunda etapa es sin embargo muy importante con GN-A-400 y GN-K-850. El comportamiento mostrado por la primera pareja de muestras es compatible con los relativamente elevados valores no solo de $V_{\text{me-p}}$ (Tabla 4.22.), sino también de W_0 (Tabla 4.21.) que presentan las mismas. Aunque la cinética del proceso de adsorción suele relacionarse con la mesoporosidad de la muestra, es también cierto que la disponibilidad de centros activos es otro factor que ha de influir sobre dicha cinética. De hecho, en base al bajo valor de W_0 para GN-A-400

(Tabla 4.21.) y de V_{me-p} para GN-K-850 (Tabla 4.28.) tal vez pueda justificarse el comportamiento de estas dos muestras en lo que atañe a la cinética de adsorción de Hg^{2+} . Como los valores del pH_{pcc} son bastante más elevados para GN-V-850 y GN-V-900 que para GN-K-850 y GN-A-400 (Tablas 4.24. y 4.30.), la adsorción de Hg^{2+} como $Hg(OH)_2$ en lugar de como $Hg(OH)^+$ será un proceso más favorable en el caso de las muestras preparadas mediante activación de GN en vapor de agua. Por otra parte, los datos de la Tabla 4.49. indican que t_e es mucho menor para GN-V-850 y GN-V-900 y que P_a es mucho mayor para GN-A-400 y GN-K-850, en un caso y otro en comparación con el resto de las muestras. Por último, k_2 (Tabla 4.50.) varía según $GN-DC-850 \gg GN-V-850 > GN-V-900 > GN-K-850 > GN-A-400$. De acuerdo con los valores calculados de P_a , t_e y k_2 , resultantes para la adsorción de Hg^{2+} , se puede concluir que los MCA preparados a partir de GN (Tablas 4.49. y 4.50.) se comportan como unos adsorbentes generalmente bastante menos eficaces si bien notablemente más efectivos, que los productos obtenidos de PET (Tablas 4.46. y 4.47.).

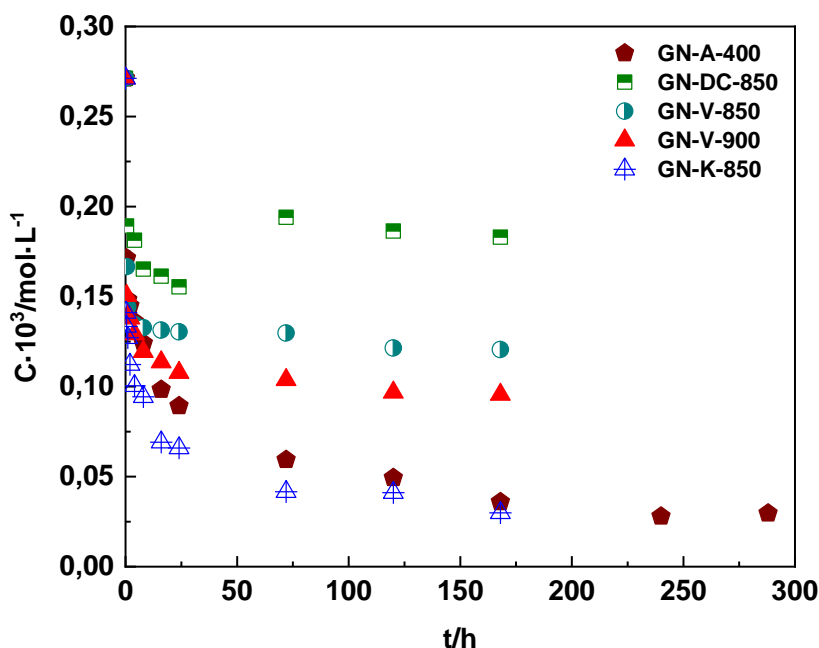


Figura 4.45. Cinéticas de adsorción de Hg^{2+} . Muestras: Carbones activados de GN.

Tabla 4.49. Adsorción de Hg^{2+} . Tiempo de equilibrio y porcentaje de adsorción. Muestras: Carbones activados de GN.

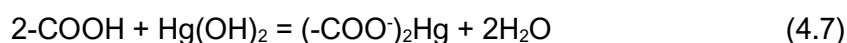
| Muestra | $C_0/\text{mol L}^{-1}$ | $C_f/\text{mol L}^{-1}$ | t_e/h | $P_a/\%$ |
|-----------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------|
| GN-A-400 | | $3,59 \cdot 10^{-5}$ | 168 | 86,75 |
| GN-DC-850 | | $1,94 \cdot 10^{-4}$ | 72 | 28,41 |
| GN-V-850 | $2,71 \cdot 10^{-4}$ | $1,35 \cdot 10^{-4}$ | 2 | 50,19 |
| GN-V-900 | | $1,08 \cdot 10^{-4}$ | 24 | 60,15 |
| GN-K-850 | | $4,16 \cdot 10^{-5}$ | 72 | 84,65 |

Tabla 4.50. Adsorción de Hg^{2+} . Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestras | $q_e \cdot 10^4/\text{teórica}$ | Pseudo-primero orden | | | 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 | $k_2 \cdot 10^{-3}$ /g mol ⁻¹ h ⁻¹ | R^2 |
| GN-A-400 | 5,98 | 2,53 | 1,80 | 0,969 | 6,10 | 0,33 | 0,999 |
| GN-DC-850 | 2,16 | 189 | 1,89 | 0,439 | 2,15 | 325,37 | 0,989 |
| GN-V-850 | 3,76 | 0,43 | 3,06 | 0,982 | 3,76 | 2,94 | 0,999 |
| GN-V-900 | 4,38 | 0,96 | 3,57 | 0,973 | 4,39 | 1,93 | 1,000 |
| GN-K-850 | 5,89 | 1,57 | 2,07 | 0,951 | 5,99 | 0,90 | 0,999 |

4.4.1.3.2. Isotermas de adsorción

A la vista de las isotermas de adsorción determinadas para las muestras de adsorbente seleccionadas y el Hg^{2+} (Fig. 4.46.) se observa en primer lugar que el mejor comportamiento corresponde a GN-A-400. Con esta muestra como adsorbente, la cantidad de Hg^{2+} retenida en condiciones del equilibrio de adsorción es bastante mayor a valores más bajos de C_e/C_0 que con los otros adsorbentes. Los valores de W_0 y pH_{pcc} (Tablas 4.21. y 4.24.) y los espectros FT-IR (Fig. 4.23.) obtenidos para las muestras sugieren que el factor determinante de la adsorción de Hg^{2+} es la naturaleza química de la superficie del adsorbente, como se ha comentado en un párrafo anterior. Como el pH_{pcc} es más bajo para GN-A-400 y además puede que dicho pH sea incluso menor tras el contacto de la muestra de adsorbente con la disolución del adsorbato, se han de encontrar poco disociados los grupos de carácter ácido presentes en la superficie del adsorbente y por tanto parece plausible que la adsorción tenga lugar según la reacción de neutralización:



Lógicamente, cabría pensar que con el progreso de esta reacción sería cada vez menor la disponibilidad de centros activos (grupos -COOH) para la adsorción y que la tendencia observada fuera entonces hacia un aumento del pH_{pcc} y a la disminución de la adsorción. Sin embargo, ello podría compensarse con el aumento de la concentración de la disolución de adsorbato debido a la mayor presencia de iones NO_3^- y H^+ en el medio y por ende de la oxidación por tanto de la superficie del carbón. De hecho, como es evidente a la vista de las isotermas, la adsorción aumenta con C_e/C_0 ; si bien se ha de tener en cuenta el posible cambio que podría producirse en el mecanismo de adsorción con el aumento de C_e/C_0 . De hecho, una de las características de la adsorción química es la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie del adsorbente. Como se deduce a la vista de la Tabla 4.51., surgen dudas acerca de una buena aplicación de las ecuaciones de las isotermas de Langmuir y Freundlich a los datos del equilibrio de adsorción obtenidos para los sistemas de adsorción objeto de estudio.

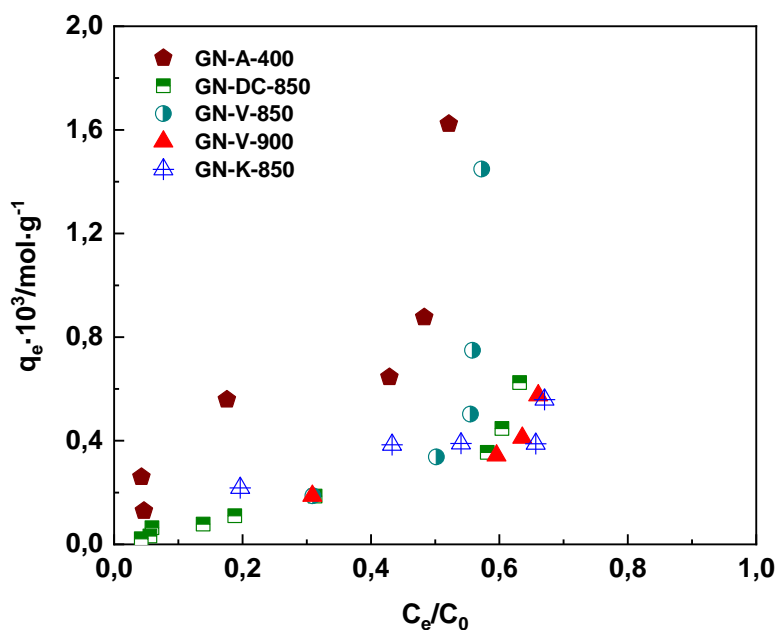


Figura 4.46. Isotermas de adsorción de Hg^{2+} . Muestras: Carbones activados de GN.

Tabla 4.51. Adsorción de Hg^{2+} . Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestra | Langmuir | | | | Freundlich | | |
|-----------|--|---|-------|-------|------------|---|-------|
| | $Q_0 \cdot 10^4$ /mol g ⁻¹ | $b \cdot 10^{-4}$ /L mol ⁻¹ | R_L | R^2 | 1/n | K_F /mol g/(mol L ⁻¹) ^{1/n} | R^2 |
| GN-A-400 | 7,65 | 4,88 | 0,07 | 0,998 | 0,45 | 0,04 | 0,945 |
| GN-DC-850 | 3,09 | 1,01 | 0,27 | 0,258 | 0,73 | 0,14 | 0,730 |
| GN-V-850 | -5,33 | -0,31 | 5,78 | 0,736 | 1,54 | 360,33 | 0,938 |
| GN-V-900 | -13,38 | -0,14 | 1,63 | 0,221 | 1,02 | 2,68 | 0,980 |
| GN-K-850 | 5,96 | 1,21 | 0,23 | 0,933 | 0,52 | 0,04 | 0,905 |

4.4.1.4. Carbones activados de P/G

Como P/G no había sido utilizado antes como material de partida en la preparación de MCA, en su caso se consideró necesario ampliar el estudio de preparación y caracterización de los MCA en comparación a PET y GN. Aunque en mayor número, los MCA obtenidos con P/G han sido también ensayados después como adsorbentes de los solutos seleccionados, como las especies químicas de mercurio, en disolución acuosa.

4.4.1.4.1. Cinética de adsorción

Las curvas de $C = f(t)$ correspondientes a la adsorción de Hg^{2+} por las muestras preparadas a partir de P/G pueden observarse en la Fig. 4.47. Los valores de t_e (h) y P_a (%) obtenidos para dichos sistemas de adsorción se encuentran en la Tabla 4.52. A la vista asimismo de las Figs. 4.42. y 4.45. y de las Tablas 4.46. y 4.49. es evidente que, en comparación con los MCA activados de PET y GN y en lo que respecta a la cinética, el proceso de adsorción de Hg^{2+} es más favorable con los productos activados de P/G. Con estos adsorbentes, t_e es normalmente inferior a 100 h e incluso a 10 h con un número bastante significativo de muestras. P_a es mayor para P/G-A-400, P/G-V-900-1, etc., los cuales poseen una macroporosidad muy bien desarrollada y por tanto elevados volúmenes de macroporos (Figs. 4.32. y 4.33., Tabla 4.34.). En el caso de P/G-V-900-1 ($V_{\text{ma-p}} = 1,72 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), también $V_{\text{me-p}}$ es relativamente elevado ($0,22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Por otra parte, k_2 (Tabla 4.53.) varía entre $0,20 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para P/G-A-400 y $24,29 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para P/G-V-750, siendo también su valor elevado para P/G-DC-750 y P/G-V-900-1.

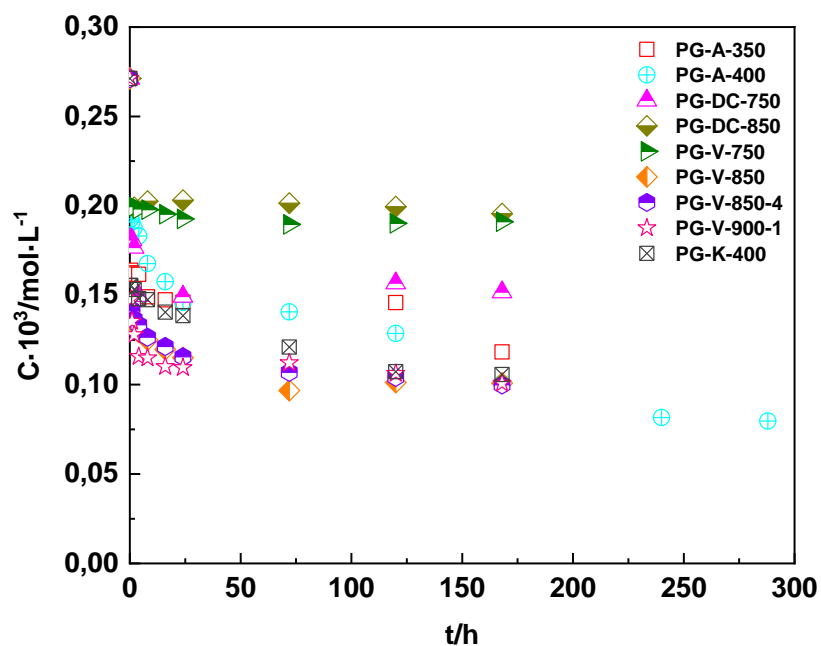


Figura 4.47. Cinéticas de adsorción de Hg^{2+} . Muestras: Carbones activados de P/G.

Tabla 4.52. Adsorción de Hg^{2+} . Tiempo de equilibrio y porcentaje de adsorción. Muestras: Carbones activados de P/G.

| Muestra | $C_0/mol\ L^{-1}$ | $C_f/mol\ L^{-1}$ | t_e/h | $P_a/\%$ |
|-------------|----------------------|----------------------|---------|----------|
| P/G-A-350 | | $1,49 \cdot 10^{-4}$ | 8 | 45,02 |
| P/G-A-400 | | $8,16 \cdot 10^{-5}$ | 240 | 69,89 |
| P/G-DC-750 | | $1,50 \cdot 10^{-4}$ | 4 | 44,65 |
| P/G-DC-850 | | $2,03 \cdot 10^{-4}$ | 8 | 25,09 |
| P/G-V-750 | $2,71 \cdot 10^{-4}$ | $1,98 \cdot 10^{-4}$ | 4 | 26,94 |
| P/G-V-850 | | $9,67 \cdot 10^{-5}$ | 72 | 64,32 |
| P/G-V-850-4 | | $1,07 \cdot 10^{-4}$ | 72 | 60,52 |
| P/G-V-900-1 | | $1,10 \cdot 10^{-4}$ | 16 | 59,41 |
| P/G-K-400 | | $1,21 \cdot 10^{-4}$ | 72 | 55,35 |

Tabla 4.53. Adsorción de ion Hg^{2+} . Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras: Carbones activados de P/G.

| Muestras | $q_e \cdot 10^4 / \text{teórica}$ | Pseudo-primero orden | | | 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 | $k_2 \cdot 10^{-3}$ /g mol ⁻¹ h ⁻¹ | R ² |
| P/G-A-350 | 3,11 | 0,58 | 22,96 | 0,943 | 3,62 | 1,13 | 0,986 |
| P/G-A-400 | 4,76 | 3,23 | 1,59 | 0,844 | 4,74 | 0,20 | 0,983 |
| P/G-DC-750 | 3,04 | 0,79 | 1,45 | 0,978 | 2,95 | 14,21 | 0,999 |
| P/G-DC-850 | 1,72 | 0,32 | 15,11 | 0,408 | 1,87 | 2,68 | 0,998 |
| P/G-V-750 | 1,87 | 1,19 | 94,33 | 0,856 | 1,92 | 24,29 | 1,000 |
| P/G-V-850 | 4,31 | 0,83 | 2,28 | 0,987 | 4,29 | 2,65 | 1,000 |
| P/G-V-850-4 | 4,14 | 0,84 | 4,51 | 0,994 | 4,19 | 2,50 | 1,000 |
| P/G-V-900-1 | 4,04 | 1,24 | 32,47 | 0,895 | 4,08 | 10,80 | 1,000 |
| P/G-K-400 | 3,93 | 1,02 | 2,44 | 0,993 | 4,15 | 0,96 | 0,998 |

4.4.1.4.2. Isotermas de adsorción

La Fig. 4.48. pone de manifiesto que las isotermas de adsorción que se han medido para la adsorción de Hg^{2+} por una serie de MCA preparados a partir de P/G son más o menos parecidas al tipo S-d del comentado sistema de clasificación de las isotermas de Giles y col. Las isotermas obtenidas son algo cóncavas a valores bajos de C_e/C_0 y después presentan una rama ascendente de elevada pendiente, que es además creciente con el aumento de C_e/C_0 . Esta variación de la adsorción es compatible con la existencia de adsorción cooperativa y también con un cambio en la orientación del adsorbato con respecto a la superficie del adsorbente, siendo ambos efectos sobre la adsorción más importantes a medida que progresa el proceso. Es de hacer notar, de conformidad con lo expuesto en párrafos anteriores de la presente memoria, el comportamiento de P/G-K-400 ya que, como puede observarse en la citada figura, la isoterma correspondiente a esta muestra es la que empieza a definirse a los valores más bajos de C_e/C_0 y siendo además esta muestra la que presenta el pH_{pcc} (Tabla 4.42.) más pequeño de todas las muestras preparadas a partir de P/G; este comportamiento puede dar idea del mecanismo de adsorción. Por otra parte, los datos de equilibrio (Tabla 4.54.) se ajustan mejor al modelo de la isoterma de Freundlich que al modelo de la isoterma de Langmuir. K_F es mucho menor para las muestras preparadas activando en vapor de agua y con KOH que en aire y en CO_2 .

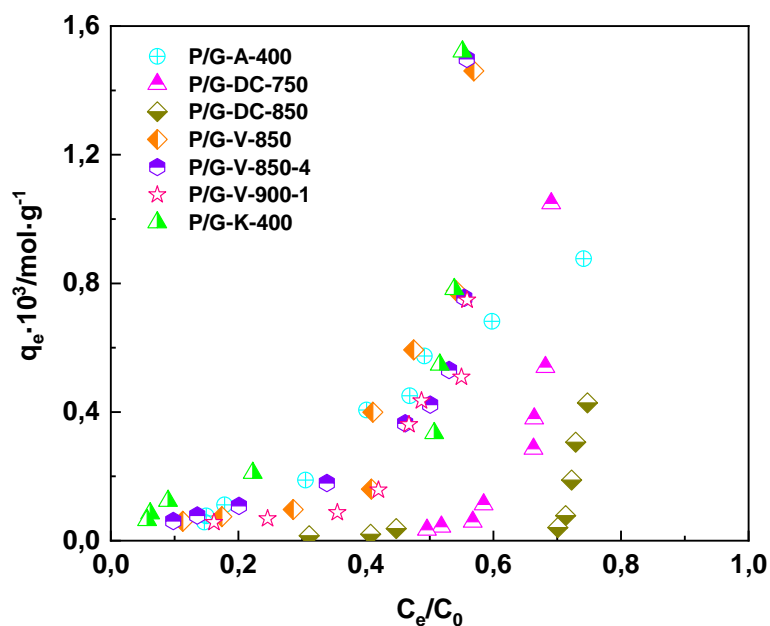


Figura 4.48. Isothermas de adsorción de Hg^{2+} . Muestras: Carbones activados de P/G.

Tabla 4.54. Adsorción del ion Hg^{2+} . Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: Carbones activados de P/G.

| Muestra | Langmuir | | | | Freundlich | | |
|-------------|--|---|-------|-------|------------|---|-------|
| | $Q_0 \cdot 10^4$ /mol g ⁻¹ | $b \cdot 10^{-4}$ /L mol ⁻¹ | R_L | R^2 | 1/n | K_F /mol g/(mol L ⁻¹) ^{1/n} | R^2 |
| P/G-A-400 | -3,54 | -0,46 | -4,20 | 0,881 | 1,64 | 1140,25 | 0,968 |
| P/G-DC-750 | -0,10 | -0,58 | -1,73 | 0,999 | 3,89 | $4,05 \cdot 10^{10}$ | 0,982 |
| P/G-DC-850 | -1,29 | -0,12 | 1,51 | 0,897 | 1,64 | 70,50 | 0,866 |
| P/G-V-850 | 1,63 | 1,87 | 0,17 | 0,994 | 0,51 | 0,01 | 1,000 |
| P/G-V-850-4 | 4,23 | 0,63 | 0,37 | 0,966 | 0,87 | 0,57 | 0,997 |
| P/G-V-900-1 | 1,62 | 1,18 | 0,24 | 0,954 | 0,55 | 0,01 | 0,984 |
| P/G-K-400 | 5,48 | 1,11 | 0,25 | 0,990 | 0,63 | 0,10 | 0,989 |

4.4.2. Adsorción de cloruro de mercurio

4.4.2.1. Productos carbonizados de PET, GN y P/G

4.4.2.1.1. Cinética de adsorción

Las representaciones gráficas de C (mol L^{-1}) frente a t (h) obtenidas para la adsorción de HgCl_2 por los productos carbonizados de PET, GN y P/G (Fig. 4.49.) ponen de manifiesto que la cinética del proceso de adsorción en su primera fase es algo más rápida con P/G-C que con PET-C y GN-C. En la fase posterior, se desacelera dicho proceso y la cinética es entonces también más lenta con PET-C y GN-C que con P/G-C. En relación, esta dependencia de la cinética del proceso de adsorción del HgCl_2 del adsorbente se ha de tener presente la presencia de poros más anchos en P/G-C que en PET-C y GN-C (Fig. 4.9.) y que el adsorbato es una especie química molecular apolar con dipolos de enlace, como se detallará después en esta memoria.

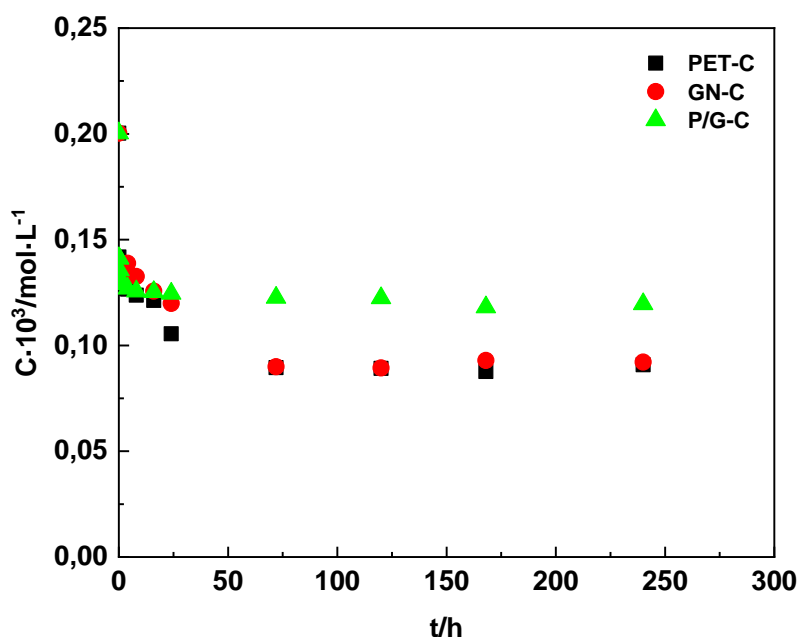


Figura 4.49. Cinéticas de adsorción de HgCl_2 . Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

En la Tabla 4.55. se han incluido los valores obtenidos de t_e y P_a , calculado utilizando la ecuación 4.2, así como los valores de C_0 (mol L^{-1}) y C_f (mol L^{-1}). De acuerdo con los valores de t_e , la cinética del proceso de adsorción de HgCl_2 es más rápida según el orden $P/G-C > PET-C \approx GN-C$. Sin embargo, P_a varía según

la secuencia GN-C > PET-C > P/G-C. Por tanto, es evidente que el proceso es más favorable desde el punto de vista de la cinética o el equilibrio dependiendo de que el adsorbente utilizado sea P/G-C o GN-C. Asimismo es digno de mención que t_e es 2 h y que P_a es del 35,57% para P/G-C.

Tabla 4.55. Adsorción de $HgCl_2$. Tiempo de equilibrio y porcentaje de adsorción. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

| Muestra | $C_0/mol\ L^{-1}$ | $C_f/mol\ L^{-1}$ | t_e/h | $P_a/\%$ |
|---------|-------------------|----------------------|---------|----------|
| PET-C | | $8,95 \cdot 10^{-5}$ | 72 | 54,42 |
| GN-C | $2 \cdot 10^{-4}$ | $8,99 \cdot 10^{-5}$ | 72 | 55,11 |
| P/G-C | | $1,29 \cdot 10^{-4}$ | 2 | 35,57 |

En la Tabla 4.56. se recogen los valores de k_1 , $q_{e,1}$, k_2 , $q_{e,2}$ y R^2 resultantes de los ajustes de los datos cinéticos a las ecuaciones de velocidad de pseudo-primer orden (169) y pseudo-segundo orden (170). Los valores de R^2 indican que, con otro adsorbato diferente como el $HgCl_2$, los datos de $C = f(t)$ se ajustan bien a ambas ecuaciones de velocidad, si bien algo mejor a la ecuación de Ho y Mckay que a la ecuación de Lagergren. Por otra parte, es de hacer notar que k_2 (constante de velocidad específica) varía según P/G-C > GN-C > PET-C, como cabía esperar.

Tabla 4.56. Adsorción de $HgCl_2$. Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

| Muestras | $q_e \cdot 10^4 / \text{teórica}$ | Pseudo-primer orden | | | 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 | $k_2 \cdot 10^{-3}$ /g mol ⁻¹ h ⁻¹ | R^2 |
| PET-C | 2,78 | 1,34 | 7,14 | 0,961 | 2,79 | 2,30 | 0,999 |
| GN-C | 2,70 | 1,19 | 2,83 | 0,997 | 2,73 | 3,59 | 1,000 |
| P/G-C | 2,04 | 0,17 | 0,60 | 0,908 | 2,02 | 7,07 | 1,000 |

4.4.2.1.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción determinadas para el $HgCl_2$ y PET-C, GN-C y P/G-C se han representado todas juntas en la Fig. 4.50. para una mejor comparación de las mismas. En relación con la forma de las citadas isotermas, cabe señalar que las tres isotermas presentan una forma muy parecida, lo que aboga por un mecanismo similar de adsorción del $HgCl_2$ por los tres adsorbentes carbonosos. En las isotermas se distingue un primer tramo ascendente de

pendiente relativamente elevada hasta valores bajos de C_e/C_0 entre $\approx 0,0$ y $0,2$ al que siguen después dos tramos más, uno de menor pendiente entre $C_e/C_0 \approx 0,2$ y $0,6$ y otro de mayor pendiente a $C_e/C_0 > \approx 0,6$. Estos resultados sugieren que cuando se pone en contacto la disolución de $HgCl_2$ con los adsorbentes se produce la adsorción de la sustancia por el mecanismo de monocapa-multicapa. También es posible que a valores elevados de C_e/C_0 el soluto (adsorptivo), debido simplemente a la mayor presencia de éste en el medio, pueda acceder a una fracción de la porosidad, a la que no lo es a valores más bajos de C_e/C_0 . Asimismo, a partir de las isothermas de adsorción se infiere que la afinidad soluto-adsorbente es mayor con PET-C que con GN-C y P/G-C. Estos resultados no son coherentes ni con los valores de S_{BET} y W_0 (Tabla 4.3.) ni con los valores del contenido de cenizas obtenidos para las muestras (Tabla 4.2.). Sí que parecen estar más en línea con el mayor contenido de grupos C=O en PET-C que en GN-C y P/G-C; a saber, la intensidad de la banda a 1726 cm^{-1} es mucho mayor en el espectro de PET-C que en los otros espectros (Fig. 4.10.), y también con el hecho de que el pH_{pcc} sea algo más bajo para PET-C que para GN-C y P/G-C y parecido para esta pareja de muestras (Tabla 4.6.). Estos resultados sugieren que la adsorción de una molécula apolar como el $HgCl_2$ se favorece con una mayor presencia de grupos de carácter ácido en la superficie del adsorbente. Sin embargo, a dicho respecto se ha de hacer notar que, como se verá después en esta memoria, la formación de dichos grupos en el carbón tiene justamente el efecto contrario sobre la adsorción. Por otra parte, los datos del equilibrio de adsorción se ajustan igualmente o mejor a la ecuación de la isoterma de Freundlich que a la ecuación de la isoterma de Langmuir (Tabla 4.57.).

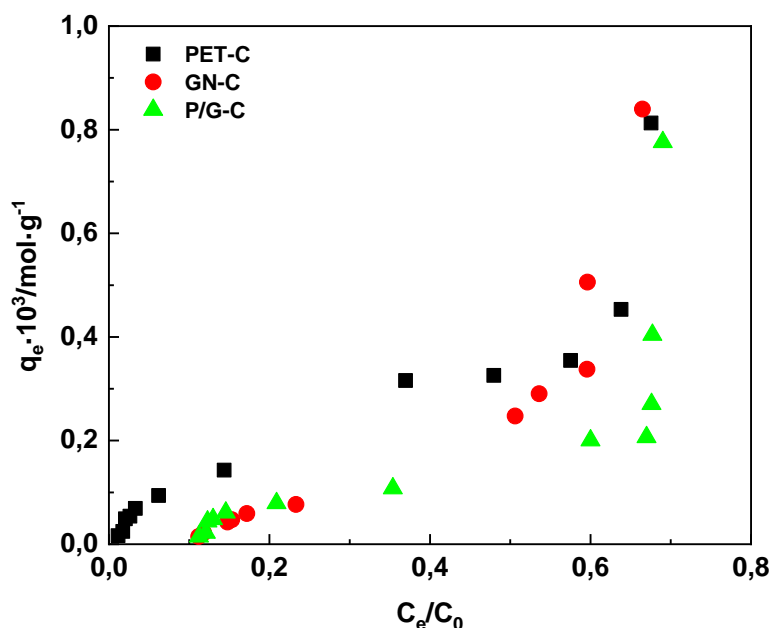


Figura 4.50. Isothermas de adsorción de $HgCl_2$. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

Tabla 4.57. Adsorción de $HgCl_2$. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

| Muestra | Langmuir | | | | Freundlich | | |
|---------|--|---|-------|-------|------------|---|-------|
| | $Q_0 \cdot 10^3$ /mol g ⁻¹ | $b \cdot 10^{-3}$ /L mol ⁻¹ | R_L | R^2 | 1/n | K_F /mol g/(mol L ⁻¹) ^{1/n} | R^2 |
| PET-C | 0,22 | 69,19 | 0,07 | 0,996 | 0,61 | 0,09 | 0,994 |
| GN-C | 0,10 | 48,17 | 0,09 | 0,981 | 0,53 | 0,01 | 0,988 |
| P/G-C | 0,72 | 3,07 | 0,62 | 0,942 | 0,88 | 0,52 | 0,986 |

4.4.2.2. Carbones activados de PET

4.4.2.2.1. Cinética de adsorción

Las representaciones gráficas de C (mol L⁻¹) frente a t (h) para los sistemas de adsorción formados por el $HgCl_2$ en disolución acuosa y la serie de adsorbentes seleccionados se encuentran en la Fig. 4.51. Las curvas de $C = f(t)$ y los valores de t_e y P_a (Tabla 4.58.) indican que, en lo que refiere a la cinética del proceso de adsorción del $HgCl_2$, el comportamiento de las muestras de adsorbente es en general muy favorable, pero sobre todo cuando se trata de los MCA preparados activando en vapor de agua y con KOH. La cinética tan rápida con PET-V-900 y PET-K-850 puede atribuirse al elevado volumen de mesoporos y a la mesoporosidad tan heterogénea que poseen estas dos muestras (Tablas 4.9. y 4.15., Figs. 4.12. y 4.16.; Tablas 4.10. y 4.16., Figs. 4.13. y 4.17.). El volumen

de mesoporos es también algo elevado en PET-V-850, pero bastante menor en PET-A-400 (Tabla 4.10.). Por otra parte, como se infiere a la vista de la Tabla 4.59., los datos de la cinética de adsorción del HgCl_2 se ajustan muy bien a los dos modelos utilizados en el estudio, aunque de una forma más general al modelo de pseudo-segundo orden que al modelo de pseudo-primer orden.

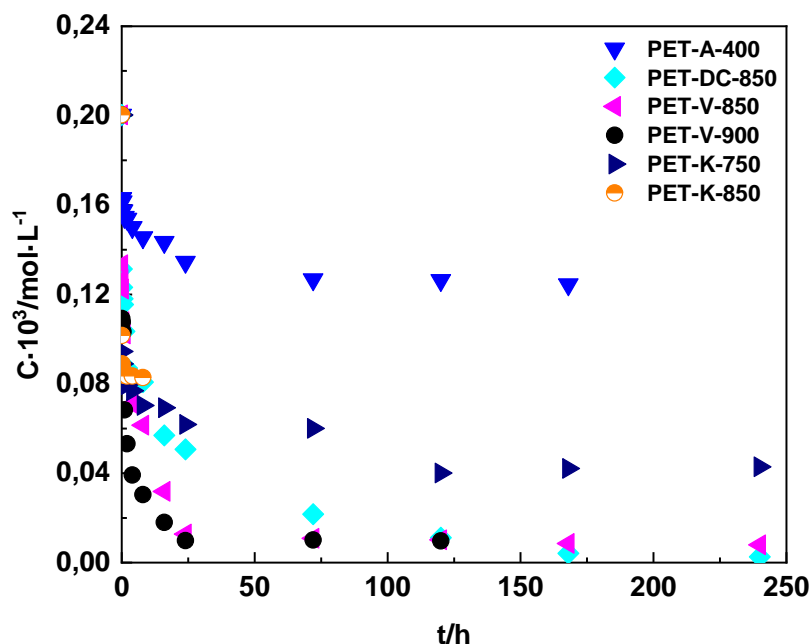


Figura 4.51. Cinéticas de adsorción de HgCl_2 . Muestras: Carbones activados de PET.

Si se comparan los resultados obtenidos en el estudio de la cinética del proceso de adsorción del HgCl_2 con los del ion Hg^{2+} se puede comprobar que el comportamiento de las muestras de adsorbente es bastante mejor con el HgCl_2 . Ello podría estar relacionado con el hecho de que el HgCl_2 sea una molécula lineal (Fig. 4.52.),



Figura 4.52. Estructura molecular del HgCl_2 .

a diferencia del $\text{Hg}(\text{OH})_2$ en cuyo caso la molécula es angular en los dos enlaces O-H. Así, la citada estructura del HgCl_2 podría facilitar la difusión del adsorbato (adsorptivo) en el interior de los poros del adsorbente hacia los centros activos para la adsorción, los cuales se encuentran localizados de forma predominante en la superficie de los microporos del adsorbente.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de t_e y P_a (Tabla 4.58.) indican que el equilibrio de adsorción, en general, se alcanza a un tiempo de contacto inferior a 30 h. Con PET-K-850 dicho tiempo es de 2 h, que contrasta con el tiempo de 120 h requerido con PET-DC-850 y PET-K-750. También es digno de mención el hecho de que P_a sea superior al 90% con PET-DC-850, PET-V-850 y PET-V-900. Estos resultados vuelven a probar la influencia del agente activante y de las condiciones térmicas de activación sobre el comportamiento de los MCA en el proceso de adsorción del $HgCl_2$.

Tabla 4.58. Adsorción de $HgCl_2$. Tiempo de equilibrio y porcentaje de adsorción. Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | $C_0/mol\ L^{-1}$ | $C_f/mol\ L^{-1}$ | t_e/h | $P_a/\%$ |
|------------|-------------------|----------------------|---------|----------|
| PET-A-400 | | $1,35 \cdot 10^{-4}$ | 24 | 32,50 |
| PET-DC-850 | | $1,11 \cdot 10^{-5}$ | 120 | 94,45 |
| PET-V-850 | $2 \cdot 10^{-4}$ | $1,27 \cdot 10^{-5}$ | 24 | 93,65 |
| PET-V-900 | | $9,86 \cdot 10^{-6}$ | 24 | 95,07 |
| PET-K-750 | | $4,01 \cdot 10^{-5}$ | 120 | 79,95 |
| PET-K-850 | | $8,35 \cdot 10^{-5}$ | 2 | 58,25 |

Los datos obtenidos en el análisis de la cinética del proceso de adsorción del $HgCl_2$ (Tabla 4.59.) indican que con todos los MCA utilizados en el estudio es excelente el ajuste al modelo cinético de pseudo-segundo orden. La constante de velocidad específica k_2 varía entre los valores de $0,42 \cdot 10^3\ g\ mol^{-1}\ h^{-1}$ para PET-DC-850 y $278,01 \cdot 10^3\ g\ mol^{-1}\ h^{-1}$ para PET-K-850.

Tabla 4.59. Adsorción de $HgCl_2$. Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestras | $q_e \cdot 10^4 / \text{teórica}$ | Pseudo-primer orden | | | Pseudo-segundo orden | | |
|------------|-----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|-------|--------------------------------------|---|-------|
| | | $q_e \cdot 10^4 / \text{mol g}^{-1}$ | $k_1 \cdot 10^2 / \text{h}^{-1}$ | R^2 | $q_e \cdot 10^4 / \text{mol g}^{-1}$ | $k_2 \cdot 10^{-3} / \text{g mol}^{-1}\ h^{-1}$ | R^2 |
| PET-A-400 | 1,85 | 0,89 | 7,21 | 0,987 | 1,90 | 2,49 | 0,999 |
| PET-DC-850 | 4,92 | 2,56 | 2,65 | 0,970 | 5,00 | 0,42 | 0,999 |
| PET-V-850 | 4,71 | 2,37 | 9,53 | 0,975 | 4,83 | 1,71 | 1,000 |
| PET-V-900 | 4,76 | 1,41 | 12,46 | 0,978 | 4,79 | 4,11 | 1,000 |
| PET-K-750 | 3,98 | 1,04 | 2,05 | 0,944 | 3,97 | 2,65 | 1,000 |
| PET-K-850 | 2,92 | 0,32 | 410,86 | 0,827 | 2,94 | 278,01 | 1,000 |

4.4.2.2.2. Isotermas de adsorción

Como se puede observar en la Fig. 4.53., la forma de las isotermas de adsorción determinadas es diferente para los distintos sistemas de adsorción. Asimismo, se pone de manifiesto que la adsorción del HgCl_2 en condiciones de equilibrio es más favorable con PET-V-850 y PET-V-900, al contrario de lo que sucede con PET-K-750 y PET-K-850. Es posible que, en principio, al menos, sorprendan estos resultados ya que el grado de desarrollo de la microporosidad es bastante menor en la primera pareja de muestras que en las otras dos muestras. Así, a modo de orientación, W_0 es $0,47 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para PET-V-900 (Tabla 4.9.) y $0,71 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para PET-K-850 (Tabla 4.15.). Además, como se infiere de las Figs. 4.12. y 4.16., la distribución de porosidad en la zona de microporos es muy ancha tanto en PET-V-900 (Fig. 4.12.) como en PET-K-850 (Fig. 4.16.). El comportamiento de PET-DC-850 es parecido al que presentan otras muestras, mientras que en el caso de PET-A-400 el comportamiento es incluso peor que para PET-K-850.

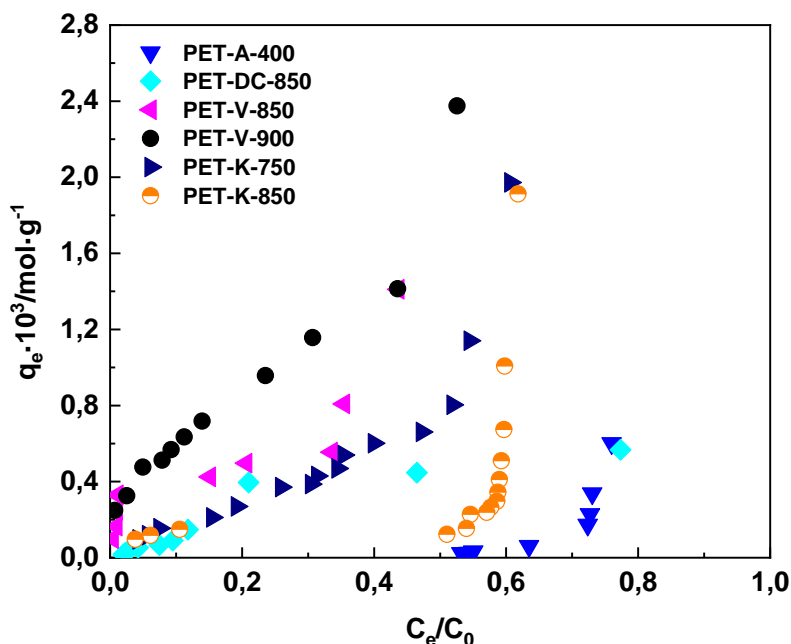
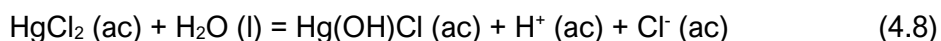


Figura 4.53. Isotermas de adsorción de HgCl_2 . Muestras: Carbones activados de PET.

Estos resultados sugieren que algún factor de tipo químico, en lugar de textural como suele ser más normal, desempeña un papel más determinante en el proceso de adsorción del HgCl_2 . De acuerdo con la bibliografía (245), la mayor parte del HgCl_2 presente en disolución acuosa se encuentra como molécula de HgCl_2 sin disociar, siendo la hidrólisis del compuesto del 1,4% a $25 \text{ }^\circ\text{C}$:



Es evidente por tanto que el HgCl_2 en la disolución de adsorbato se encontrará principalmente en forma molecular. La molécula de HgCl_2 es una especie química apolar ya que, aunque en esta molécula hay dos dipolos de enlace Hg-Cl como consecuencia de la diferencia de electronegatividad existente entre los átomos de Hg y Cl (la electronegatividad atómica es: Hg, 2,00; Cl, 3,16; escala de Pauling) y de la presencia por tanto de dos cargas parciales positivas sobre el átomo de Hg y de una carga parcial negativa sobre cada uno de los átomos de Cl, dicho dipolos están orientados en sentido opuesto y se anulan entre sí (Fig. 4.54.).

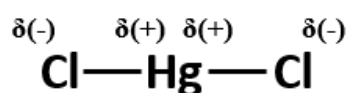


Figura 4.54. Polaridad de la molécula de HgCl_2 .

En cualquier caso, debido a los dipolos de enlace moleculares y a la mayor densidad de carga existente sobre el átomo de Hg cabe pensar que de las dos orientaciones posibles del HgCl_2 sobre la superficie del adsorbente, la orientación paralela sería la que debería adoptar de forma preferente el HgCl_2 en el estado adsorbido. No obstante, también se debe tener en cuenta la carga positiva o negativa de la superficie del adsorbente, cuyo valor promedio viene dado por el pH_{pcc} . Una carga negativa ($\text{pH}_s > \text{pH}_{\text{pcc}}$) favorecería la adsorción del HgCl_2 de forma paralela con respecto a la superficie del adsorbente, mientras que sucedería lo contrario en el caso de una carga positiva ($\text{pH}_s < \text{pH}_{\text{pcc}}$). El que el adsorbato se oriente de una forma u otra sobre la superficie del adsorbente es un factor muy importante ya que el mismo afectaría a la cantidad adsorbida en la adsorción por el mecanismo de adsorción de monocapa-multicapa. En relación con estos comentarios cabe precisar por último que la cantidad adsorbida de HgCl_2 sería mayor en el caso de la orientación vertical del HgCl_2 , debido a la menor ocupación de espacio físico por cada molécula de adsorbato. Según los valores del pH_{pcc} medido para las muestras de adsorbentes empleadas en este estudio (Tablas 4.12. y 4.18.) es evidente que esta última orientación sería la más factible con todas las muestras preparadas por el método de activación física (PET-DC-850, PET-V-850 y PET-V-900), excepto PET-A-400. Por último, cabe indicar que los datos del equilibrio de adsorción se ajustan mejor al modelo de la isoterma de Langmuir que al modelo de la isoterma de Freundlich para un mayor número de

muestras. Los valores de los parámetros obtenidos se encuentran en la Tabla 4.60. Su comparación para los distintos adsorbentes es poco fidedigna dado que no fue posible efectuar el ajuste de los datos de partida en el mismo intervalo de valores de C_e/C_0 en todos los casos.

Tabla 4.60. Adsorción de $HgCl_2$. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | Langmuir | | | | Freundlich | | |
|------------|--|---|-------|-------|------------|---|-------|
| | $Q_0 \cdot 10^4$ /mol g ⁻¹ | $b \cdot 10^{-4}$ /L mol ⁻¹ | R_L | R^2 | 1/n | K_F /mol g/(mol L ⁻¹) ^{1/n} | R^2 |
| PET-A-400 | -0,09 | -0,68 | -2,63 | 0,910 | 6,28 | $1,96 \cdot 10^{20}$ | 0,985 |
| PET-DC-850 | 1,44 | 7,18 | 0,07 | 0,811 | 0,96 | 3,54 | 0,944 |
| PET-V-850 | 4,57 | 45,63 | 0,01 | 0,994 | 0,34 | 2,99 | 0,837 |
| PET-V-900 | 9,66 | 8,77 | 0,05 | 0,985 | 0,44 | 0,07 | 0,974 |
| PET-K-750 | 17,87 | 0,62 | 0,44 | 0,993 | 0,74 | 0,51 | 0,985 |
| PET-K-850 | -0,28 | -0,78 | -1,75 | 1,000 | 8,07 | $1,54 \cdot 10^{28}$ | 0,999 |

4.4.2.3. Carbones activados de GN

4.4.2.3.1. Cinética de adsorción

Según las representaciones gráficas de $C = f(t)$ correspondientes a la adsorción de $HgCl_2$ por las muestras de MCA seleccionadas (Fig. 4.55.), la cinética del proceso de adsorción de dicha sustancia, como suele ser en general normal, es muy rápida en una primera fase del proceso y bastante lenta en la fase posterior hasta la culminación de la misma con la consecución del equilibrio, aunque dependiendo del adsorbente utilizado. Esto último es aplicable a todas las muestras, excepto a GN-DC-850. En el caso de esta muestra es evidente por tanto que la cinética es más rápida que con todas las otras cuatro muestras. El comportamiento de GN-DC-850 en la adsorción del $HgCl_2$ puede que sea sorprendente si se tienen en cuenta simplemente propiedades texturales de los sólidos adsorbentes como el volumen de mesoporos y la distribución de porosidad en la región de los mesoporos (Figs. 4.22. y 4.27., Tablas 4.22. y 4.28.), pues el contenido de mesoporos es bastante menor en GN-DC-850 que en otras muestras de MCA. Estos resultados sugieren que, además de la mesoporosidad, la microporosidad del adsorbente es otro factor que también influye sobre la cinética del proceso de adsorción. En el caso de los microporos, al tratarse de unos poros estrechos, no solo el tamaño, sino que también la forma de los poros puede influir

en la difusión del adsorbato en el interior de estos poros hacia los centros activos localizados en su superficie. Por tanto, dada la geometría lineal tanto del agente activante (CO_2) utilizado en la preparación de GN-DC-850 como del adsorbato (HgCl_2) y como en los dos procesos, a pesar de ser tan diferentes entre sí (uno de ellos es de gasificación y el otro es de adsorción) hay difusión de una especie química (agente gasificante/activante y adsorbato) en porosidad de un determinado sustrato, cabe pensar que por dicho motivo la forma de los microporos presentes en GN-DC-850 es más apropiada para la difusión del HgCl_2 que en el caso de las muestras preparadas con los otros agentes activantes (O_2/N_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(\text{vap})}$, KOH). Los datos de t_e y P_a obtenidos para los sistemas de adsorción investigados (Tabla 4.61.) prueban, como no podía ser de otra forma, que t_e y P_a son mucho más pequeños para GN-DC-850 que para el resto de las muestras. Sin embargo, se ha de hacer notar que el comportamiento de la muestra preparada activando en CO_2 a $850\text{ }^\circ\text{C}$ en la adsorción del HgCl_2 depende de que el material de partida sea GN o PET, ya que los valores de t_e y P_a son muy altos (120 h , $94,45\%$; Tabla 4.58.) para PET-DC-850. Por otra parte, se ha de indicar que la adsorción de HgCl_2 , en comparación con la de Hg^{2+} (Tabla 4.61.) por las muestras activadas de GN es de una forma más general menos o más favorable dependiendo de que se trate de la cinética o del equilibrio de adsorción, respectivamente. Por último, k_2 varía entre los valores de $3,79 \cdot 10^2\text{ g mol}^{-1}\text{ h}^{-1}$ para GN-V-900 y $1015,89 \cdot 10^2\text{ g mol}^{-1}\text{ h}^{-1}$ para GN-DC-850 (Tabla 4.62.).

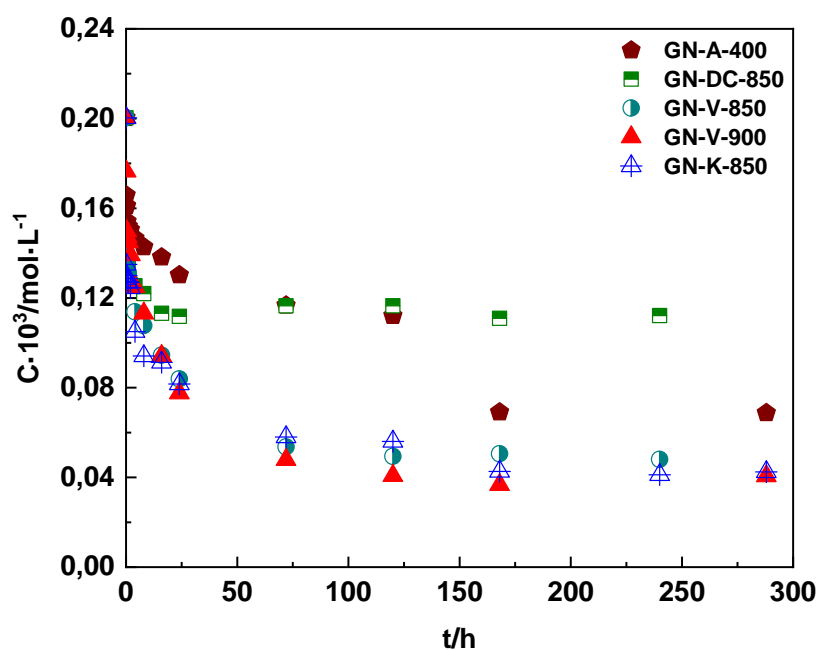


Figura 4.55. Cinéticas de adsorción de HgCl_2 . Muestras: Carbones activados de GN.

Tabla 4.61. Adsorción de HgCl₂. Tiempo de equilibrio y porcentaje de adsorción. Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestra | C ₀ /mol L ⁻¹ | C _f /mol L ⁻¹ | t _e /h | P _a /% |
|-----------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|-------------------|
| GN-A-400 | | 6,91·10 ⁻⁵ | 168 | 65,45 |
| GN-DC-850 | | 1,13·10 ⁻⁴ | 16 | 43,50 |
| GN-V-850 | 2·10 ⁻⁴ | 5,36·10 ⁻⁵ | 72 | 73,20 |
| GN-V-900 | | 4,79·10 ⁻⁵ | 72 | 76,05 |
| GN-K-850 | | 4,27·10 ⁻⁵ | 168 | 78,65 |

Tabla 4.62. Adsorción de HgCl₂. Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestras | q _e ·10 ⁴ /teórica | Pseudo-primero orden | | | Pseudo-segundo orden | | |
|-----------|--|---|---|----------------|---|--|----------------|
| | | q _e ·10 ⁴ /mol g ⁻¹ | k ₁ ·10 ² /h ⁻¹ | R ² | q _e ·10 ⁴ /mol g ⁻¹ | k ₂ ·10 ⁻² /g mol ⁻¹ h ⁻¹ | R ² |
| GN-A-400 | 3,29 | 1,86 | 0,51 | 0,930 | 3,36 | 4,37 | 0,994 |
| GN-DC-850 | 2,20 | 0,65 | 20,80 | 0,940 | 2,10 | 1015,89 | 1,000 |
| GN-V-850 | 3,72 | 2,43 | 5,48 | 0,990 | 3,84 | 9,24 | 0,999 |
| GN-V-900 | 3,90 | 2,55 | 4,65 | 0,999 | 4,10 | 3,79 | 1,000 |
| GN-K-850 | 3,96 | 2,05 | 2,72 | 0,988 | 4,03 | 5,18 | 0,999 |

4.4.2.3.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción determinadas para la adsorción del HgCl₂ por los adsorbentes seleccionados (Fig. 4.56.) ponen de manifiesto que el proceso es más favorable con GN-V-900, GN-V-850 y GN-K-850 que con GN-DC-850 y sobre todo con GN-A-400. Así se observa que hay una buena correlación entre el comportamiento adsorbente de las muestras y el grado de desarrollo de la microporosidad en las mismas, pues W₀ es bastante más elevado para las muestras activadas en vapor de agua y con KOH que en CO₂ o en aire (Tablas 4.21. y 4.27.). Es de hacer notar que la afinidad adsorbato/adsorbente es más alta en el caso de las primeras muestras. Ello es indicativo de una mayor y más fácil disponibilidad de centros activos para la adsorción en el adsorbente, lo cual podría estar relacionado con la facilidad de acceso o de interacción física o química del adsorbato con respecto a dichos centros. En relación con esta posible explicación de los resultados se ha de tener en cuenta que la distribución de porosidad en la zona de microporos es muy ancha especialmente en GN-K-850 (Fig. 4.26.) y que el pH_{pcc} es muy elevado en el caso de GN-V-850 y sobre todo de GN-V-900, al

contrario de lo que sucede cuando se trata de GN-A-400 (Tabla 4.24.). Como se observa a la vista de los datos de la Tabla 4.63., Q_0 varía entre los valores de $0,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ para GN-A-400 y $16,85 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ para GN-K-850.

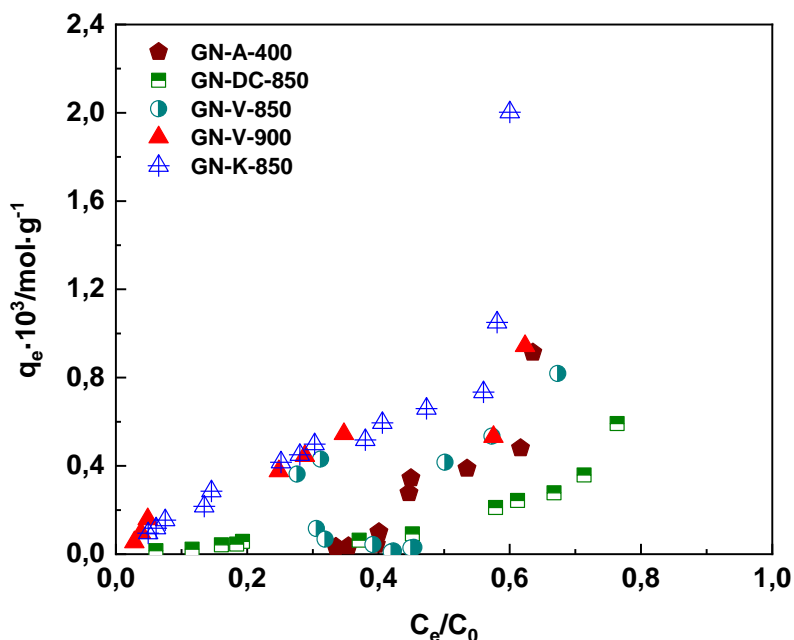


Figura 4.56. Isotermas de adsorción de HgCl_2 . Muestras: Carbones activados de GN.

Tabla 4.63. Adsorción de HgCl_2 . Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestra | Langmuir | | | | Freundlich | | |
|-----------|--|---|-------|-------|------------|---|-------|
| | $Q_0 \cdot 10^4$ /mol g ⁻¹ | $b \cdot 10^{-4}$ /L mol ⁻¹ | R_L | R^2 | 1/n | K_F /mol g/(mol L ⁻¹) ^{1/n} | R^2 |
| GN-A-400 | 0,70 | -0,48 | 26,28 | 0,992 | 1,55 | 93,56 | 0,998 |
| GN-DC-850 | 0,93 | 2,93 | 0,15 | 0,877 | 1,24 | 14,08 | 0,924 |
| GN-V-850 | 6,87 | 2,17 | 0,19 | 0,795 | 0,67 | 0,26 | 0,670 |
| GN-V-900 | 7,05 | 2,97 | 0,14 | 0,953 | 0,53 | 0,08 | 0,954 |
| GN-K-850 | 16,85 | 0,68 | 0,42 | 0,995 | 0,83 | 1,52 | 0,990 |

4.4.2.4. Carbones activados de P/G

4.4.2.4.1. Cinética de adsorción

A la vista de la Fig. 4.57. se infiere que la cinética del proceso de adsorción del HgCl_2 hasta la consecución del equilibrio por las muestras preparadas a partir de P/G depende en una medida muy importante de cada uno de los adsorbentes utilizados. Como viene siendo habitual, en general, la cinética es primero muy

rápida y después mucho más lenta. Los datos presentes en la Tabla 4.64. indican que t_e varía según $P/G\text{-DC-850}$, $P/G\text{-V-750} < P/G\text{-A-350}$, $P/G\text{-400-N} <$ el resto de las muestras y que en el caso de P_a la secuencia es $P/G\text{-A-400} > P/G\text{-A-350} > P/G\text{-V-900-1} > P/G\text{-V-850} > P/G\text{-350-N} > P/G\text{-K-400}$, etc. Por tanto, teniendo en cuenta los resultados obtenidos en el estudio de caracterización de los MCA, se puede concluir que el proceso de adsorción es más favorable con adsorbentes con un $V_{\text{ma-p}}$ y en ocasiones $V_{\text{me-p}}$ alto (Tabla 4.34.) en lo que se refiere a la cinética y con un pH_{pcc} bajo (Tabla 4.36.) o un W_0 alto (Tabla 4.33.) en lo que respecta al equilibrio.

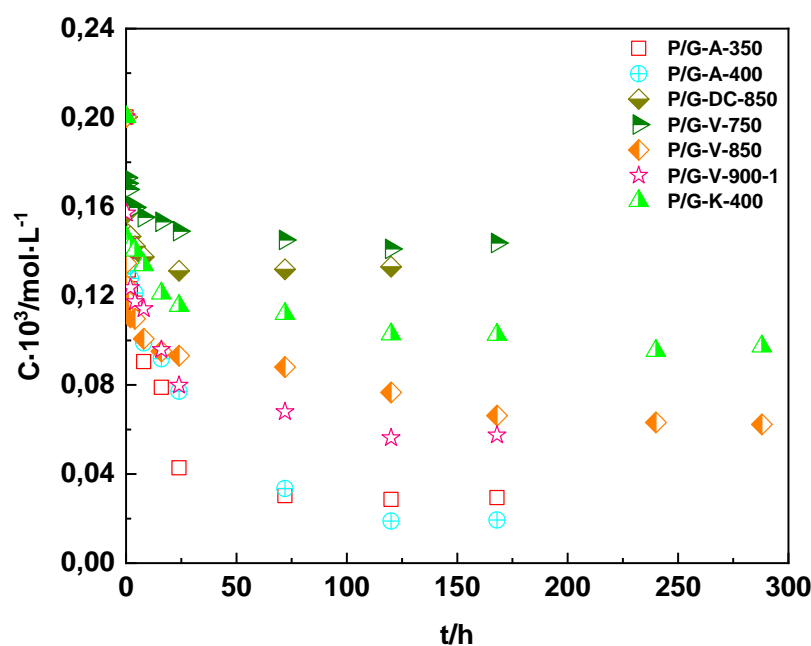


Figura 4.57. Cinéticas de adsorción de HgCl_2 . Muestras: Carbones activados de P/G.

Tabla 4.64. Adsorción de HgCl_2 . Tiempo de equilibrio y porcentaje de adsorción. Muestras: Carbones activados de P/G.

| Muestra | $C_0/\text{mol L}^{-1}$ | $C_f/\text{mol L}^{-1}$ | t_e/h | $P_a/\%$ |
|-------------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------|
| P/G-A-350 | | $3,03 \cdot 10^{-5}$ | 72 | 84,85 |
| P/G-A-400 | | $1,89 \cdot 10^{-5}$ | 120 | 90,55 |
| P/G-DC-850 | | $1,31 \cdot 10^{-4}$ | 24 | 34,50 |
| P/G-V-750 | | $1,49 \cdot 10^{-4}$ | 24 | 25,50 |
| P/G-V-850 | $2 \cdot 10^{-4}$ | $6,63 \cdot 10^{-5}$ | 168 | 66,85 |
| P/G-V-900-1 | | $5,62 \cdot 10^{-5}$ | 120 | 71,90 |
| P/G-K-400 | | $1,03 \cdot 10^{-4}$ | 120 | 48,50 |
| P/G-350-N | | $8,63 \cdot 10^{-5}$ | 120 | 56,85 |
| P/G-400-N | | $1,14 \cdot 10^{-4}$ | 72 | 43,00 |

En comparación con los MCA de GN, los resultados de la adsorción (Tabla 4.65.) son más o menos parecidos dependiendo del agente activante utilizado en la preparación de las muestras (Tablas 4.61. y 4.64.). Así,

Tabla 4.65. Comparación de resultados. Tiempo de equilibrio y porcentaje de adsorción. Muestras: Carbones activados de GN y P/G.

| Muestra | t_e/h | $P_a/\%$ |
|------------|---------|----------|
| GN-A-400 | 168 | 65,45 |
| P/G-A-400 | 120 | 90,55 |
| GN-DC-850 | 16 | 43,50 |
| P/G-DC-850 | 24 | 34,50 |
| GN-V-850 | 72 | 73,20 |
| P/G-V-850 | 168 | 66,85 |

Según los valores de R^2 (Tabla 4.66.) los datos obtenidos en el estudio de la cinética del proceso de adsorción del $HgCl_2$, en general, también con los adsorbentes de P/G se ajustan bastante mejor a una cinética de pseudo-segundo orden que a una cinética de pseudo-primer orden. La constante de velocidad específica (k_2) oscila entre los valores de $4,21 \cdot 10^2 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para P/G-V-900-1 y $223,74 \cdot 10^2 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para P/G-DC-850. Casualmente, también es más elevado el valor de k_2 obtenido para GN-DC-850, el cual es igual a $1015,89 \cdot 10^2 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ (Tabla 4.62.).

Tabla 4.66. Adsorción de $HgCl_2$. Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras: Carbones activados de P/G.

| Muestras | $q_e \cdot 10^4 / \text{teórica}$ | Pseudo-primer orden | | | 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 |
| P/G-A-350 | 4,27 | 0,00 | 6,75 | 0,997 | 4,35 | 9,94 | 1,000 |
| P/G-A-400 | 4,53 | 2,83 | 2,88 | 0,995 | 4,58 | 7,74 | 0,998 |
| P/G-DC-850 | 1,72 | 0,27 | 4,79 | 0,998 | 1,70 | 223,74 | 1,000 |
| P/G-V-750 | 1,33 | 0,47 | 8,82 | 0,948 | 1,45 | 44,61 | 0,999 |
| P/G-V-850 | 3,39 | 1,29 | 1,75 | 0,902 | 3,46 | 12,07 | 0,999 |
| P/G-V-900-1 | 3,59 | 1,55 | 2,56 | 0,920 | 3,72 | 4,21 | 0,999 |
| P/G-K-400 | 2,44 | 1,09 | 5,20 | 1,000 | 2,64 | 7,30 | 1,000 |
| P/G-350-N | 2,84 | 1,20 | 2,72 | 0,950 | 2,86 | 25,18 | 1,000 |
| P/G-400-N | 2,17 | 0,55 | 6,03 | 0,933 | 2,18 | 67,19 | 0,999 |

4.4.2.4.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción del HgCl_2 (Fig. 4.58.) empiezan a definirse a valores muy bajos de C_e/C_0 con muestras como P/G-V-900-1 y P/G-V-850 con un mayor desarrollo del área superficial y de la microporosidad (Tabla 4.33.), mientras que sucede lo contrario con muestras como P/G-A-350, P/G-A-400, etc., con bajos valores del pH_{pcc} (Tabla 4.36.).

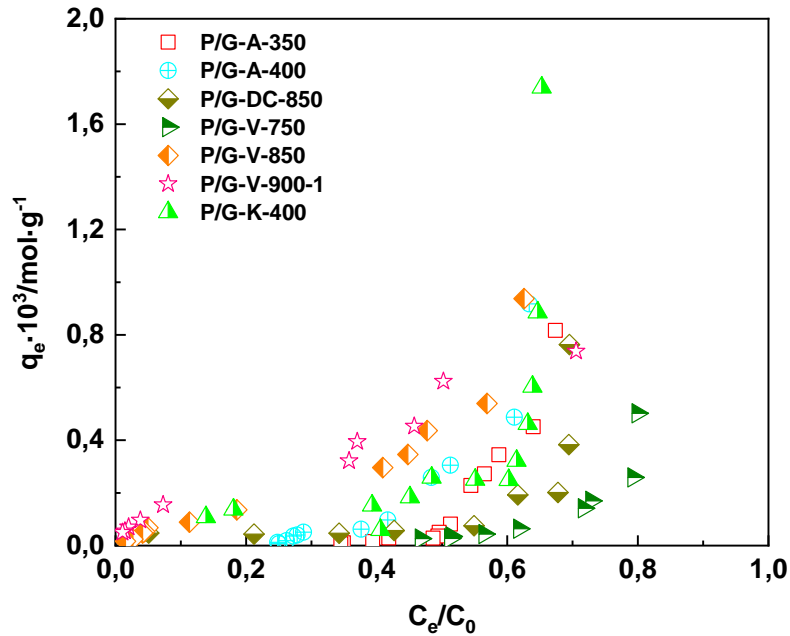


Figura 4.58. Isotermas de adsorción de HgCl_2 . Muestras: Carbones activados de P/G.

En general, los datos del equilibrio se ajustan mejor al modelo de la isoterma de Freundlich que al modelo de la isoterma de Langmuir. Los valores de los parámetros obtenidos se encuentran en la Tabla 4.67.

Tabla 4.67. Adsorción de HgCl₂. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: Carbones activados de P/G.

| Muestra | Langmuir | | | | Freundlich | | |
|-------------|--|---|----------------|----------------|------------|---|----------------|
| | $Q_0 \cdot 10^4$ /mol g ⁻¹ | $b \cdot 10^{-4}$ /L mol ⁻¹ | R _L | R ² | 1/n | K_F /mol g/(mol L ⁻¹) ^{1/n} | R ² |
| P/G-A-350 | -0,09 | -0,81 | -1,63 | 0,983 | 7,19 | 5,12·10 ²⁴ | 0,990 |
| P/G-A-400 | -0,84 | -0,57 | -7,17 | 0,891 | 4,32 | 4,64·10 ¹³ | 0,986 |
| P/G-DC-850 | 0,57 | 14,81 | 0,03 | 0,950 | 0,55 | 0,01 | 0,832 |
| P/G-V-750 | -0,20 | -0,61 | -4,37 | 0,991 | 5,34 | 4,82·10 ¹⁶ | 0,995 |
| P/G-V-850 | 2,77 | 2,59 | 0,16 | 0,995 | 0,90 | 1,38 | 0,998 |
| P/G-V-900-1 | 4,12 | 4,82 | 0,09 | 0,995 | 0,58 | 0,09 | 0,994 |
| P/G-K-400 | 2,25 | 3,57 | 0,12 | 0,941 | 0,56 | 0,04 | 0,990 |
| P/G-350-N | -0,06 | -0,80 | -1,66 | 0,967 | 14,47 | 7,29·10 ⁵² | 0,995 |
| P/G-400-N | -0,02 | -0,73 | -2,17 | 0,939 | 16,99 | 9,29·10 ⁶¹ | 0,989 |

4.4.2.5. Carbones activados de P/G tratados con HNO₃

De los heteroátomos presentes generalmente en los materiales carbonosos como el carbón activado, el oxígeno ha sido seguramente el más investigado de todos, debido sobre todo al interés que ha venido existiendo desde hace mucho tiempo en modificar la naturaleza química de la superficie del material para mejorar su comportamiento en procesos de adsorción, catálisis, etc. Con dichas miras, en general, se ha procedido a la oxidación del carbón utilizando un amplio espectro de agentes químicos en fase gaseosa o en disolución acuosa (peróxido de hidrógeno, ozono, persulfato, ácido nítrico, etc.). En estos estudios, casi siempre se ha puesto especial atención en la formación de grupos funcionales de naturaleza orgánica y carácter ácido como los grupos hidroxilo fenólicos y los grupos de ácido carboxílico. Estos grupos juegan un destacado papel en la adsorción de solutos polares en disolución acuosa ya que suele aceptarse que, una vez disociados a partir de un determinado valor de pH, participan y son los grupos responsables de que tenga lugar el proceso de adsorción. Por esta razón, teniendo en cuenta que dos de los adsorbatos utilizados en este estudio son compuestos de mercurio, uno en principio muy polar (ion Hg²⁺) y el otro apolar (HgCl₂), se consideró que podría ser interesante reoxidar con HNO₃ en disolución acuosa dos muestras de carbón activado que habían sido preparadas previamente mediante gasificación (oxidación/activación) de P/G en aire y ensayar los productos obtenidos como adsorbentes de HgCl₂. De los resultados obtenidos en el estudio se da cuenta a continuación. Antes, sin embargo, es digno de mención

que el tratamiento de los carbones activados en aire con HNO_3 es muy efectivo en la formación de grupos $-\text{COOH}$ en la superficie de los carbones de partida, como queda probado perfectamente por los espectros FT-IR (Fig. 4.34.) y los valores del pH_{pcc} (Tabla 4.36.), y que apenas afecta a la micro- y mesoporosidad de las muestras, originando tan solo un aumento de la macroporosidad (Tablas 4.33. y 4.34.). En lo que se refiere a la adsorción de HgCl_2 , las Figs. 4.59. y 4.60. así como los datos cinéticos y de equilibrio (Tablas 4.66. y 4.67.) ponen de manifiesto con total claridad que el efecto de los cambios químicos producidos en la superficie de los carbones influye muy negativamente sobre el proceso de adsorción. Como el pH_{pcc} es muy bajo para PG-350-N y PG-400-N, (Tabla 4.36.) es evidente que la presencia en la superficie del adsorbente de una mayor cantidad de grupos funcionales oxigenados en lugar de favorecer disuade en una forma muy importante el proceso de adsorción de HgCl_2 . Dichos grupos podrían estar localizados en las entradas de poros de pequeño tamaño dificultando e incluso impidiendo el acceso del adsorbato a las posiciones activas de adsorción.

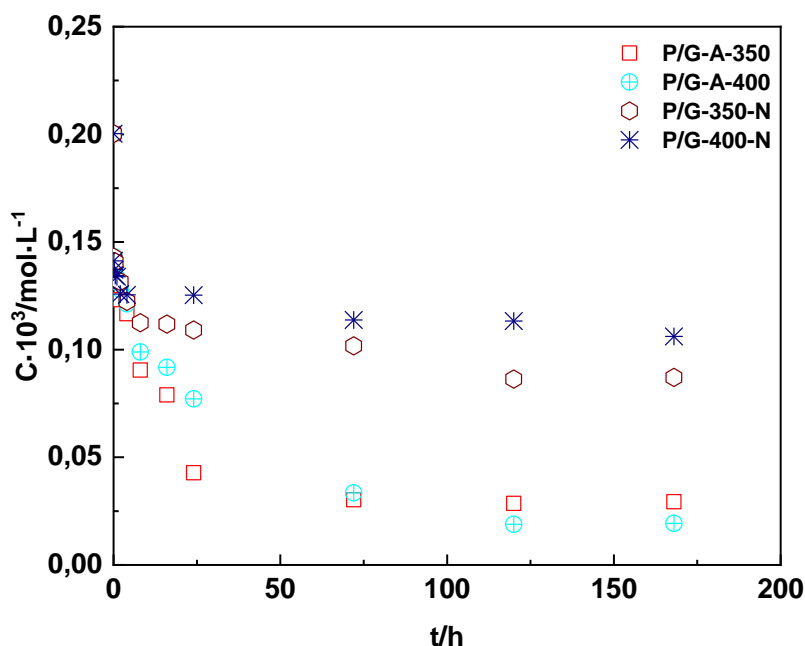


Figura 4.59. Cinéticas de adsorción de HgCl_2 . Muestras: Carbones activados de P/G tratados con HNO_3 .

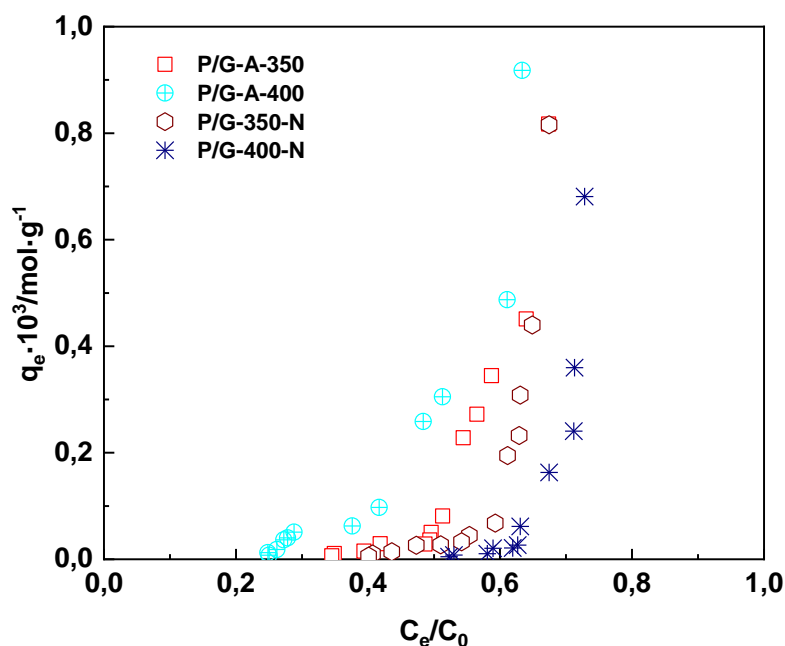


Figura 4.60. Isothermas de adsorción de HgCl_2 . Muestras: Carbones activados de P/G tratados con HNO_3 .

4.4.3. Adsorción de ion mercúrico y cloruro de mercurio. Comparación de resultados

En anteriores apartados de la presente memoria se han presentado y de alguna forma justificado por separado los resultados obtenidos en la adsorción del ion Hg^{2+} y el HgCl_2 molecular en disolución acuosa por casi la totalidad de las muestras preparadas en cada caso a partir de PET, GN y P/G. Por tanto, el estudio se ha dedicado exclusivamente a investigar la influencia del método de preparación del carbón dependiendo del material de partida (esto es, las variables investigadas han sido el propio método de activación, el agente activante y la temperatura de activación) sobre la cinética y el equilibrio del proceso de adsorción de los citados solutos. Por tanto, en el desarrollo de la presente memoria aún no se ha tratado la posible influencia del adsorbato en el proceso de adsorción. Es por ello que, en este apartado, utilizando dos muestras de carbón activado preparadas a partir de los tres materiales de partida por los métodos de activación física en vapor de agua y de activación química con KOH a $850\text{ }^\circ\text{C}$, se comparan los resultados de la adsorción obtenidos para los dos adsorbatos de mercurio. Las Figs. 4.61.-4.64. muestran las representaciones gráficas de los datos de cinética y del equilibrio de adsorción. A la vista de las mismas se deduce que el proceso de adsorción es más favorable generalmente con HgCl_2 que con

Hg^{2+} en el caso de las muestras preparadas en vapor de agua. Con las muestras preparadas con KOH, sin embargo, el comportamiento adsorbente suele ser bastante parecido con los dos adsorbatos. Una excepción a esta regla se presenta en el caso de la muestra PET-K-850. Así, como pone de manifiesto la Fig. 4.65. Como puede observarse, la cinética del proceso de adsorción es muy diferente con Hg^{2+} y con HgCl_2 . Aunque la adsorción es mayor con Hg^{2+} , el proceso está bastante más ralentizado con este adsorbato. En relación con el comportamiento de PET-K-850 en procesos de adsorción se ha de tener presente que se trata de una muestra que posee una porosidad muy bien desarrollada en las regiones de micro- ($W_0 = 0,71 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, Tabla 4.15.), meso- ($V_{\text{me-p}} = 0,81 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) y macroporos ($V_{\text{ma-p}} = 1,77 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) (Tabla 4.16.). Además, la distribución de porosidad es muy ancha en la región de los microporos (Fig. 4.16.). Con PET-K-850, es posible por tanto que la geometría molecular del adsorbato tenga incluso una menor influencia sobre la difusión del mismo en el interior de los poros del adsorbente y sobre el comportamiento en la adsorción de las especies químicas de mercurio en disolución acuosa.

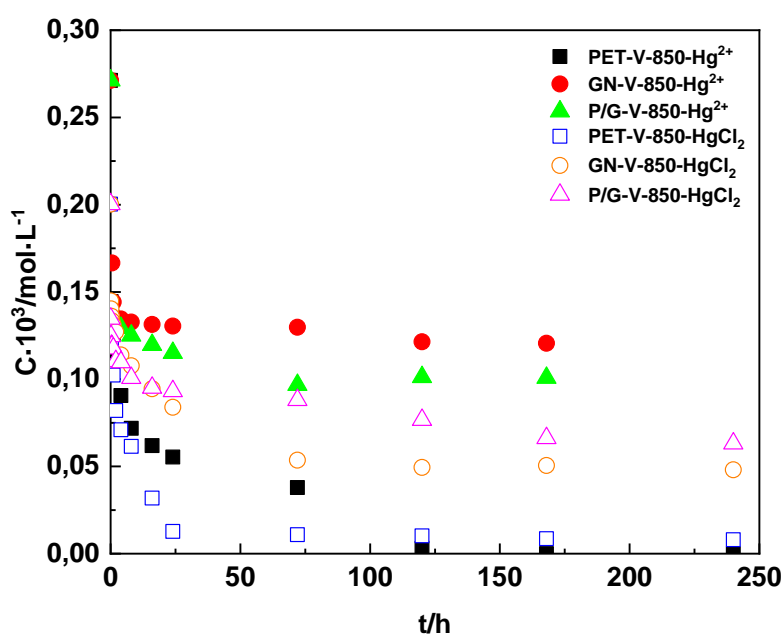


Figura 4.61. Cinéticas de adsorción de Hg^{2+} y HgCl_2 . Muestras: Carbones activados en vapor de agua.

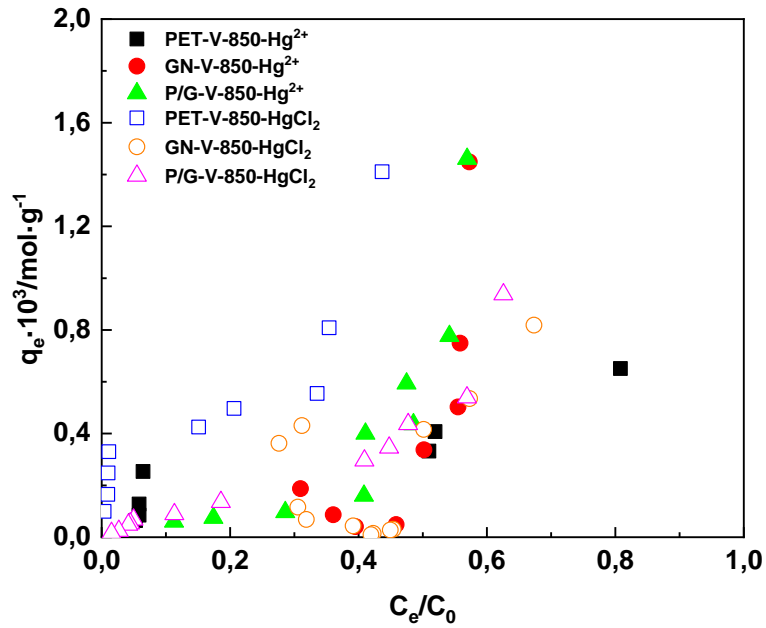


Figura 4.62. Isotermas de adsorción de Hg^{2+} y HgCl_2 . Muestras: Carbones activados en vapor de agua.

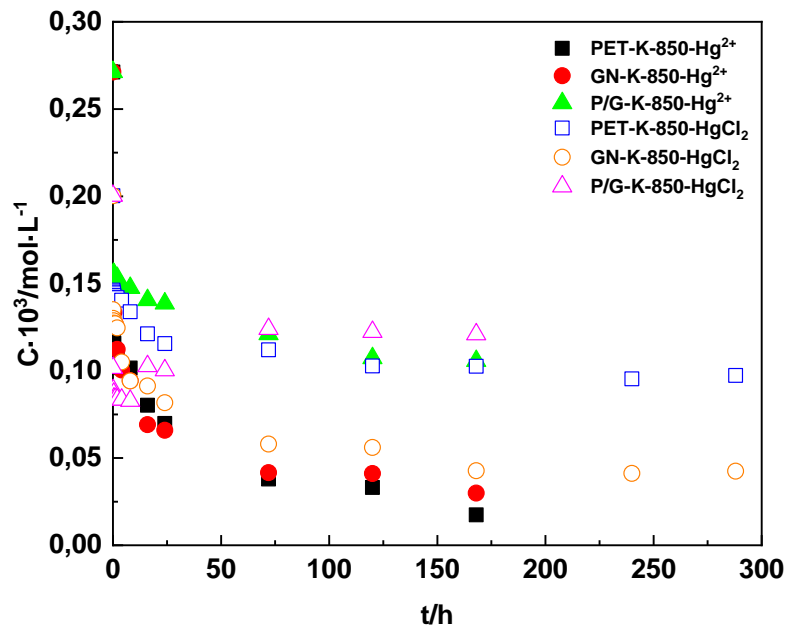


Figura 4.63. Cinéticas de adsorción de Hg^{2+} y HgCl_2 . Muestras: Carbones activados con KOH.

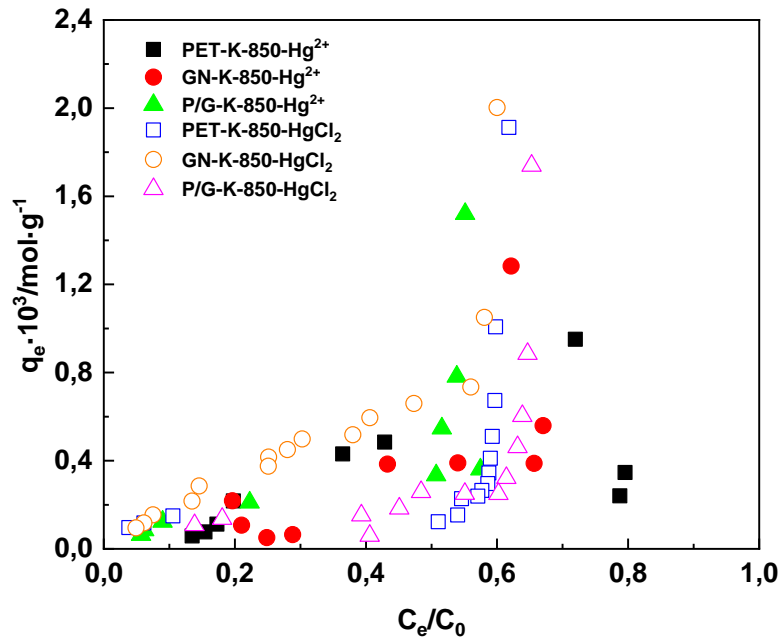


Figura 4.64. Isothermas de adsorción de Hg^{2+} y HgCl_2 . Muestras: Carbones activados con KOH.

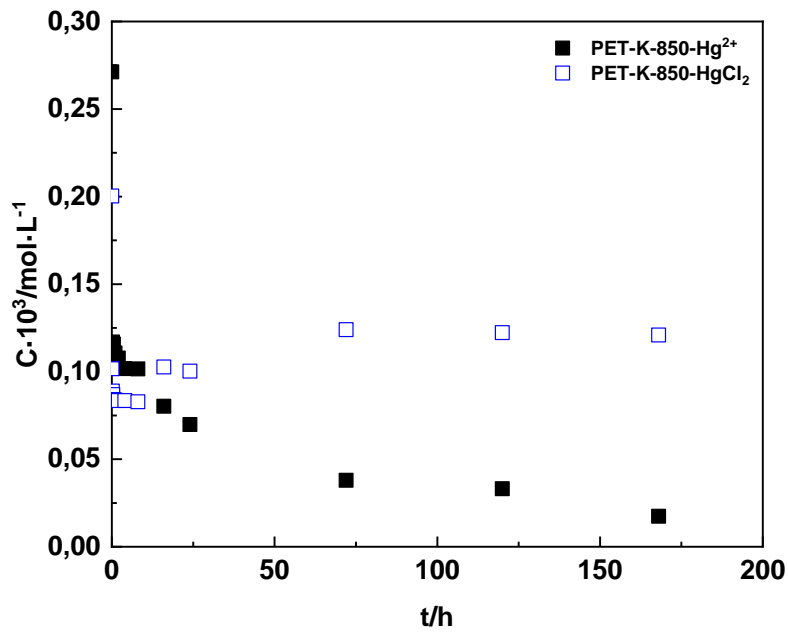


Figura 4.65. Cinéticas de adsorción de Hg^{2+} y HgCl_2 . Muestra: Carbón de PET activado con KOH.

4.4.4. Adsorción de bisfenol A

4.4.4.1. Productos carbonizados de PET, GN y P/G

En el caso del bisfenol A, que es una sustancia química con un tamaño molecular relativamente grande, también se ha observado que la sustancia apenas es adsorbida por los productos carbonizados, tal como es evidente a la vista de los resultados obtenidos en el estudio de la cinética del proceso, los cuales se exponen brevemente a continuación.

4.4.4.1.1. Cinética de adsorción

Según la Fig. 4.66., cuando la disolución de bisfenol A se pone en contacto con los productos carbonizados de los tres materiales de partida tan solo se produce una disminución muy ligera de la concentración de dicha disolución a unos tiempos de contacto muy cortos entre las fases líquida y sólida. Ello indica por tanto que el proceso de adsorción tiene lugar siguiendo una cinética rápida, pero en pequeña medida. El hecho de que el cambio que se produce en la concentración de la disolución a dichos tiempos sea un poco mayor para P/G-C y GN-C que para PET-C sugiere que dicha adsorción podría tener lugar en la superficie de poros grandes como meso- y macroporos, de acuerdo con los valores de V_{me-p} y V_{ma-p} obtenidos para las muestras (Tabla 4.4.).

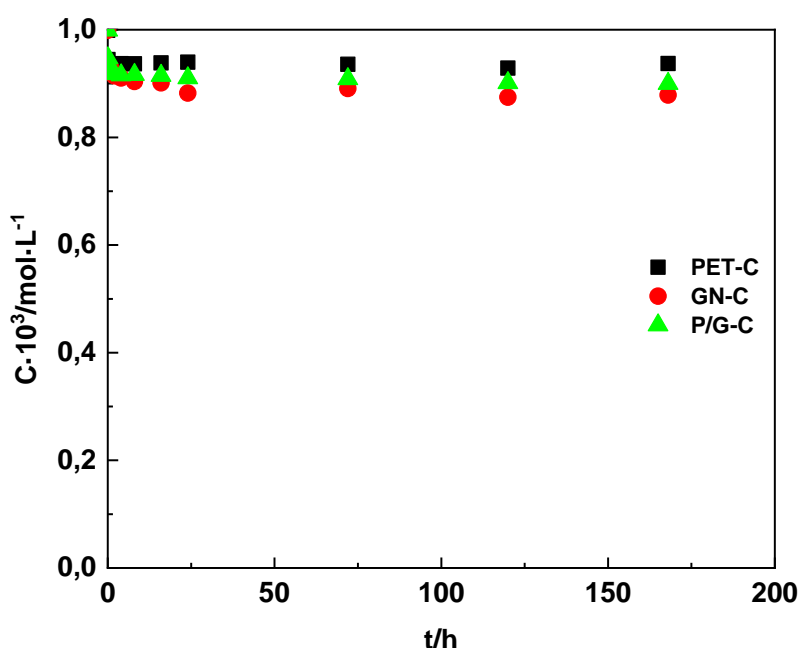


Figura 4.66. Cinéticas de adsorción de BPA. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

Como era de esperar, los valores obtenidos tanto de t_e como de P_a (Tabla 4.68.) son muy bajos para los tres sistemas de adsorción objeto de estudio.

Tabla 4.68. Adsorción de BPA. Tiempo de equilibrio y porcentaje de adsorción. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

| Muestra | $C_0/\text{mol L}^{-1}$ | $C_f/\text{mol L}^{-1}$ | t_e/h | $P_a/\%$ |
|---------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------|
| PET-C | | $0,93 \cdot 10^{-3}$ | 1 | 7,18 |
| GN-C | $1 \cdot 10^{-3}$ | $0,88 \cdot 10^{-3}$ | 4 | 8,85 |
| P/G-C | | $0,92 \cdot 10^{-3}$ | 4 | 8,30 |

El ajuste de los datos de $C = f(t)$ a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y de pseudo-segundo orden ha permitido obtener los valores de q_e , k_1 , k_2 y R^2 recopilados en la Tabla 4.69. En primer lugar, es digno de mención que sean tan elevados los valores resultantes de R^2 en el caso del ajuste al modelo de pseudo-segundo orden. Puede observarse que q_e varía según $\text{GN-C} > \text{P/G-C} > \text{PET-C}$, mientras que para k_2 la secuencia de variación es $\text{PET-C} > \text{GN-C} > \text{P/G-C}$. En resumen, con PET-C se adsorbe una menor cantidad de BPA, pero más rápidamente que con los otros adsorbentes; tal como se infiere a la vista simplemente de la Fig. 4.66.

Tabla 4.69. Adsorción de BPA. Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

| Muestras | $q_e \cdot 10^4/\text{teórica}$ | Pseudo-primer orden | | | 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} | $k_2 \cdot 10^{-3}$ / $\text{g mol}^{-1} \text{h}^{-1}$ | R^2 |
| PET-C | 1,65 | 0,23 | 1,84 | 0,193 | 1,57 | 42,30 | 0,999 |
| GN-C | 3,05 | 1,52 | 8,94 | 0,829 | 2,47 | 16,13 | 0,999 |
| P/G-C | 2,46 | 0,57 | 2,63 | 0,891 | 2,26 | 11,80 | 1,000 |

4.4.4.1.2. Isotermas de adsorción

Como puede observarse en la Fig. 4.67., la adsorción de BPA por los productos carbonizados es muy baja y solo tiene lugar a valores muy altos de la concentración relativa de equilibrio C_e/C_0 . El comportamiento de los adsorbentes está en línea con el escaso desarrollo de la porosidad en los mismos, la cual puede que se encuentre además de alguna forma obstruida, lo que ha de dificultar si no impedir el acceso del adsorbato a los centros de adsorción. A ello ha de contribuir el tamaño molecular relativamente grande del propio adsorbato ($9,4 \times 5,3 \times 4,3$, en Å (246)).

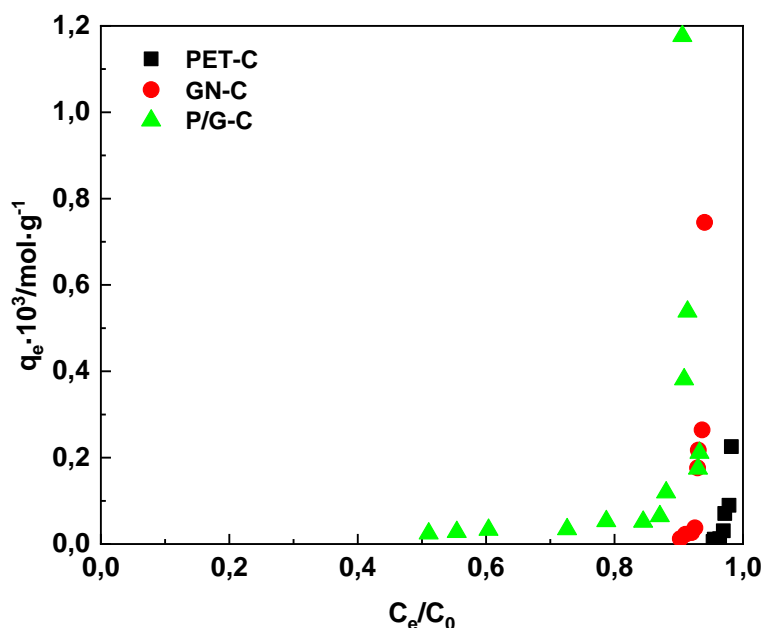


Figura 4.67. Isothermas de adsorción de BPA. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

A partir de las isothermas de adsorción se han obtenido las constantes de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich, cuyos valores se han recogido en la Tabla 4.70.

Tabla 4.70. Adsorción de BPA. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

| Muestra | Langmuir | | | | Freundlich | | |
|---------|--|---|--------|-------|------------|---|-------|
| | $Q_0 \cdot 10^7$ /mol g ⁻¹ | $b \cdot 10^{-3}$ /L mol ⁻¹ | R_L | R^2 | 1/n | K_F /mol g/(mol L ⁻¹) ^{1/n} | R^2 |
| PET-C | -1,67 | -1,03 | -36,02 | 0,479 | 108,83 | ∞ | 0,962 |
| GN-C | -5,00 | -1,08 | -13,02 | 0,875 | 95,97 | $1,86 \cdot 10^{287}$ | 0,980 |
| P/G-C | 485 | -0,66 | 2,94 | 0,992 | 1,81 | 21,72 | 1,000 |

4.4.4.2. Carbones activados de PET

En relación con la adsorción de bisfenol A por adsorbentes de materiales carbonosos activados se ha de tener presente la estructura molecular de esta sustancia (Fig. 4.68.)

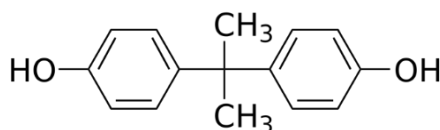


Figura 4.68. Bisfenol A (2-2-bis-4-hidroxifenil propano).

ya que a la vista de la misma parece probable que la presencia del grupo propano puente entre los dos anillos fenólicos, es posible que factores de tipo estérico (a saber, como consecuencia de estos efectos puede que haya una distorsión estructural en la agrupación atómica y que la estructura tetraédrica del CH_4 cambie hacia una geometría piramidal triangular con los tres átomos de H de los grupos $-\text{CH}_3$ en los vértices de la base de la pirámide) fuercen a que la interacción del adsorbato con la superficie del adsorbente tenga lugar por los grupos $-\text{OH}$ en vez de por los anillos bencénicos. Dado que los grupos $-\text{OH}$ del bisfenol A se encontrarán disociados o no según el pH del medio, la especie química del adsorbato activa que participará en el proceso de adsorción será la especie molecular a pH ácido y la especie aniónica (ion bisfenolato) a pH básico. Debido a la dependencia de la adsorción del pH de la disolución, cabe suponer que un factor muy importante en relación con el proceso es la superficie química del adsorbente. A la misma conclusión se llegó también antes en un estudio previo de Bautista-Toledo y col. (246) en el que se indicaba que la adsorción de bisfenol A por carbón activado depende fundamentalmente del pH de la disolución de adsorbato y de la naturaleza química de la superficie del carbón. Por otra parte, M. Calero y col. (247) han observado que el papel del pH de la disolución no es relevante en la adsorción de bisfenol A por carbón activado a valores del pH inferiores a 9 y a un tiempo de contacto de 48 h, si bien aprecian una ligera tendencia a obtener una mayor retención al aumentar la acidez del medio. En cualquier caso, cabe reseñar que el hecho de que el bisfenol A posea dos grupos $-\text{OH}$ por los que puede interaccionar de forma simultánea con el adsorbente puede favorecer el proceso de adsorción como consecuencia de una mayor estabilización del adsorbato en el estado adsorbido.

4.4.4.2.1. Cinética de adsorción

En la Fig. 4.69. pueden observarse las representaciones gráficas de $C = f(t)$ para los sistemas de adsorción estudiados. De la citada figura se infiere que con todas las muestras de adsorbente la mayor parte de la adsorción se ha producido ya a valores bastante bajos del tiempo de contacto, ≤ 25 h. En relación con ello destaca sobre todo la muestra PET-K-850, en cuyo caso dicho tiempo es incluso inferior a 25 h. Estos resultados deben ser resaltados teniendo en cuenta que la adsorción con materiales sólidos porosos implica la difusión del adsorbato no solo en el seno de la disolución, sino también en el interior de los poros del adsorbente

y que estos poros pueden variar mucho en su tamaño desde unos poros más anchos como los macroporos y los mesoporos hasta otros poros más estrechos como los microporos. No obstante, se observa que existen grandes diferencias en el comportamiento adsorbente de las distintas muestras en el tiempo de equilibrio y en la cantidad adsorbida en condiciones de equilibrio. El primero es mucho menor con PET-DC-850, PET-A-400 y PET-V-850 que, con las restantes muestras, mientras que con la segunda sucede todo lo contrario. Como muestra la Fig. 4.69., dicha cantidad es mucho mayor según el orden $PET-K-850 > PET-V-900 > PET-K-750 \gg PET-V-850 > PET-A-400 > PET-DC-850$. De hecho (véase la Tabla 4.71.), P_a presenta valores superiores al 90% para las tres primeras muestras y es igual al 5,52% para PET-DC-850, variando entre este último valor y el valor del 96,54% obtenido para PET-K-850. Se puede concluir por tanto que PET-DC-850, PET-A-400 y PET-V-850 adsorben poco, pero muy rápidamente, mientras que PET-K-850, PET-V-900 y PET-K-750 adsorben mucho, pero mucho más lentamente. De toda la serie de muestras, PET-K-850 es la muestra que presenta el mejor comportamiento de todas; esto es, la mayor capacidad de adsorción en un tiempo de adsorción relativamente más corto. Los valores de los parámetros derivados del ajuste de los datos cinéticos a los modelos de pseudo-primer orden y de pseudo-segundo orden (Tabla 4.72.) prueban que, como era de esperar, k_2 es más elevada sobre todo con PET-DC-850 y también, aunque menos, con PET-A-400 y PET-V-850; mientras que q_e es mucho más baja con estas tres muestras, al contrario de lo que sucede con PET-K-850, PET-V-900 y PET-K-750.

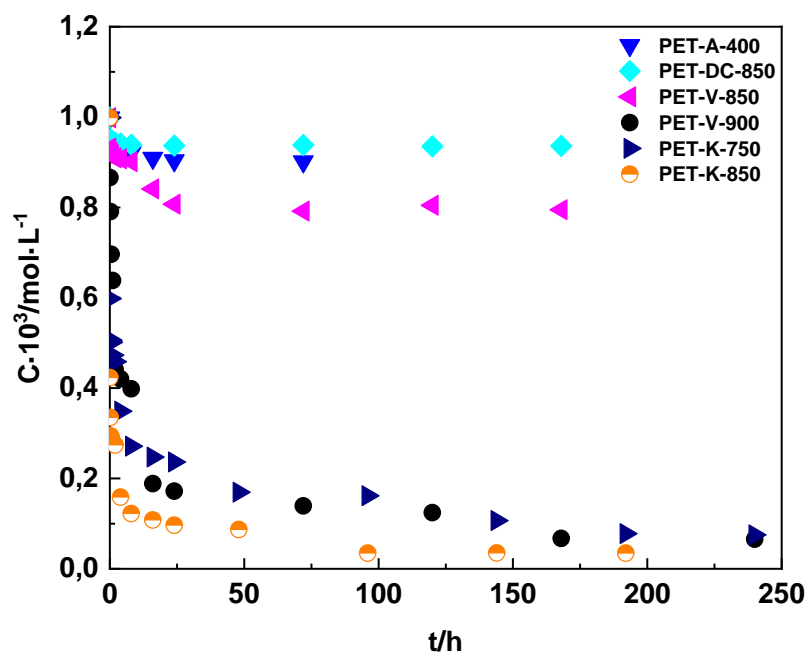


Figura 4.69. Cinéticas de adsorción de BPA. Muestras: Carbones activados de PET.

Tabla 4.71. Adsorción de BPA. Tiempo de equilibrio y porcentaje de adsorción. Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | $C_0/\text{mol L}^{-1}$ | $C_f/\text{mol L}^{-1}$ | t_e/h | $P_a/\%$ |
|------------|-------------------------|-------------------------|---------|----------|
| PET-A-400 | $1 \cdot 10^{-3}$ | $9,04 \cdot 10^{-4}$ | 4 | 6,83 |
| PET-DC-850 | | $9,39 \cdot 10^{-4}$ | 2 | 5,52 |
| PET-V-850 | | $8,07 \cdot 10^{-4}$ | 24 | 19,30 |
| PET-V-900 | | $6,72 \cdot 10^{-5}$ | 168 | 93,28 |
| PET-K-750 | | $7,78 \cdot 10^{-5}$ | 192 | 92,22 |
| PET-K-850 | | $3,46 \cdot 10^{-5}$ | 96 | 96,54 |

Tabla 4.72. Adsorción de BPA. Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestras | $q_e \cdot 10^3 / \text{teórica}$ | Pseudo-primer orden | | | Pseudo-segundo orden | | |
|------------|-----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|-------|--------------------------------------|---|-------|
| | | $q_e \cdot 10^3 / \text{mol g}^{-1}$ | $k_1 \cdot 10^2 / \text{h}^{-1}$ | R^2 | $q_e \cdot 10^3 / \text{mol g}^{-1}$ | $k_2 \cdot 10^{-2} / \text{g mol}^{-1} \text{h}^{-1}$ | R^2 |
| PET-A-400 | 0,24 | 0,11 | 11,40 | 0,985 | 0,20 | 173,61 | 0,996 |
| PET-DC-850 | 0,15 | 0,03 | 31,07 | 0,993 | 0,15 | 836,59 | 1,000 |
| PET-V-850 | 0,50 | 0,34 | 11,86 | 0,989 | 0,51 | 12,82 | 0,999 |
| PET-V-900 | 2,33 | 1,35 | 7,55 | 0,919 | 2,33 | 1,72 | 0,999 |
| PET-K-750 | 2,31 | 0,93 | 2,99 | 0,983 | 2,10 | 5,58 | 0,999 |
| PET-K-850 | 2,41 | 0,39 | 4,74 | 0,997 | 2,42 | 5,84 | 1,000 |

4.4.4.2.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción que se han medido para los sistemas de adsorción estudiados se encuentran representadas gráficamente en la Fig. 4.70. Por su forma, estas isotermas son ya más o menos parecidas a la isoterma típica del tipo Langmuir. Nótese el aumento que tiene lugar en la adsorción a valores muy bajos ($C_e/C_0 \approx 0,0$) y la presencia del “plateau” en la isoterma. Asimismo, es digno de mención el gran aumento de la adsorción a valores relativamente elevados de C_e/C_0 . Consecuentemente, es lógico pensar que los datos de equilibrio se ajusten mejor al modelo de la isoterma de Langmuir que al modelo de la isoterma de Freundlich, tal como se pone claramente de manifiesto a la vista de los valores de R^2 , que en general son superiores a 0,999 (Tabla 4.73.). De acuerdo con la posición relativa de las isotermas en la Fig. 4.70. es obvio que Q_0 sea bastante parecida para las muestras PET-K-850, PET-K-750 y PET-V-900, lo cual es coherente con los valores de W_0 obtenidos para PET-V-900, PET-K-750 y PET-K-850 (Tablas 4.9. y 4.15.). Según los datos de las Tablas 4.12. y 4.18., el pH_{pcc} varía según PET-V-900 (7,20) > PET-K-850 (6,35) > PET-K-750 (5,20); y suponiendo que el bisfenol A en disolución acuosa se encuentra en parte disociado y es adsorbido entonces como anión fenolato, el proceso de adsorción sería más favorable de acuerdo con el citado orden de las muestras. De forma muy diferente, la adsorción de BPA es un proceso mucho menos favorable con PET-A-400 y aún menos con PET-V-850 y sobre todo con PET-DC-850. En este último caso se puede considerar que la adsorción de BPA es prácticamente despreciable.

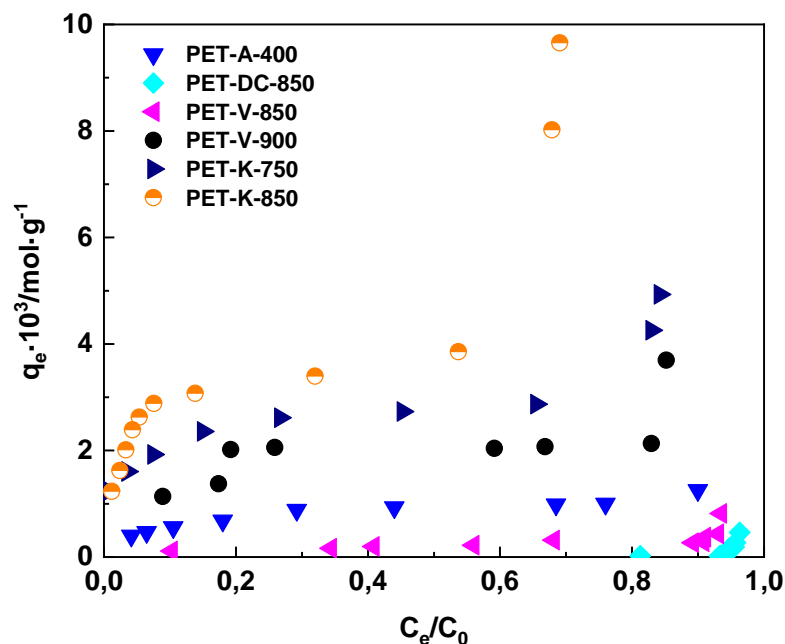


Figura 4.70. Isotermas de adsorción de BPA. Muestras: Carbones activados de PET.

Tabla 4.73. Adsorción de BPA. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | Langmuir | | | | Freundlich | | |
|------------|--|---|-------|-------|------------|---|-------|
| | $Q_0 \cdot 10^3$ /mol g ⁻¹ | $b \cdot 10^{-4}$ /L mol ⁻¹ | R_L | R^2 | 1/n | K_F /mol g/(mol L ⁻¹) ^{1/n} | R^2 |
| PET-A-400 | 0,00 | -0,10 | 48,63 | 0,755 | 65,75 | $9,77 \cdot 10^{194}$ | 0,726 |
| PET-DC-850 | 0,01 | -0,19 | -1,06 | 0,606 | 102,73 | $3,98 \cdot 10^{306}$ | 0,998 |
| PET-V-850 | 0,33 | 0,42 | 0,19 | 0,981 | 0,40 | 0,01 | 1,000 |
| PET-V-900 | 2,43 | 0,87 | 0,10 | 0,998 | 0,31 | 3,28 | 0,999 |
| PET-K-750 | 3,02 | 2,53 | 0,04 | 0,999 | 0,20 | 4,93 | 0,985 |
| PET-K-850 | 3,64 | 4,36 | 0,02 | 0,999 | 0,40 | 0,13 | 0,934 |

4.4.4.3. Carbones activados de GN

4.4.4.3.1. Cinética de adsorción

En el caso de los productos activados preparados a partir de GN, las curvas obtenidas al representar $C = f(t)$ (Fig. 4.71.) permiten agrupar a los adsorbentes en dos grupos muy diferentes entre sí en relación con la cinética del proceso de adsorción de BPA. El primer grupo de muestras está formado por GN-A-400 y GN-DC-850 y el segundo grupo por GN-V-850, GN-V-900 y GN-K-850. Con las primeras muestras la cinética del proceso de adsorción es rápida, pero la adsorción es pequeña, mientras que con el segundo grupo la cinética es bastante

más lenta, pero la adsorción es bastante mayor. Como ejemplo orientativo, tan solo indicar que (Tabla 4.74.) t_e varía entre 4 h para GN-DC-850 y 120 h para GN-V-900 y que P_a oscila entre 7,18% para GN-A-400 y 32,80% para GN-K-850. Como cabía esperar k_2 (Tabla 4.75.) es mucho más alta con GN-DC-850 que con los restantes adsorbentes. Sin embargo, se ha de indicar que los V_{me-p} y V_{ma-p} son mucho más elevados para GN-V-850, en especial, que para GN-DC-850 (Tabla 4.22.).

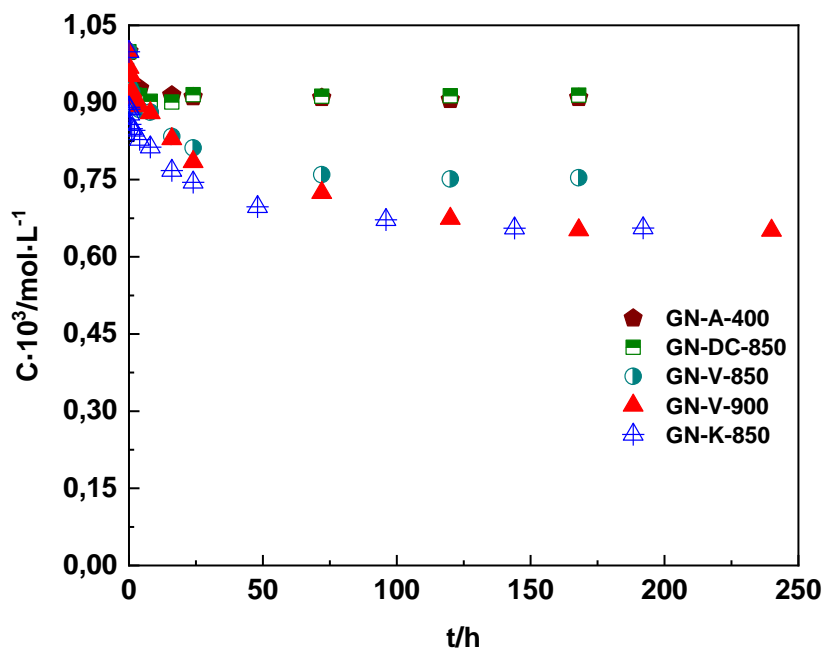


Figura 4.71. Cinéticas de adsorción de BPA. Muestras: Carbones activados de GN.

Tabla 4.74. Adsorción de BPA. Tiempo de equilibrio y porcentaje de adsorción. Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestra | $C_0/\text{mol L}^{-1}$ | $C_f/\text{mol L}^{-1}$ | t_e/h | $P_a/\%$ |
|-----------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------|
| GN-A-400 | | $9,14 \cdot 10^{-4}$ | 4 | 7,18 |
| GN-DC-850 | | $9,13 \cdot 10^{-4}$ | 4 | 8,56 |
| GN-V-850 | $1 \cdot 10^{-3}$ | $7,60 \cdot 10^{-4}$ | 72 | 24,00 |
| GN-V-900 | | $6,74 \cdot 10^{-4}$ | 120 | 32,60 |
| GN-K-850 | | $6,72 \cdot 10^{-4}$ | 96 | 32,80 |

Tabla 4.75. Adsorción de BPA. Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestras | $q_e \cdot 10^4 / \text{teórica}$ | P-seudo primer orden | | | 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 | $k_2 \cdot 10^{-3}$ /g mol ⁻¹ h ⁻¹ | R ² |
| GN-A-400 | 2,22 | 0,64 | 11,56 | 0,984 | 2,34 | 3,53 | 1,000 |
| GN-DC-850 | 2,11 | 0,41 | 30,10 | 0,925 | 2,11 | 45,64 | 1,000 |
| GN-V-850 | 6,15 | 4,08 | 4,33 | 0,999 | 6,45 | 0,22 | 0,999 |
| GN-V-900 | 8,68 | 6,36 | 1,96 | 0,985 | 9,42 | 0,06 | 1,000 |
| GN-K-850 | 8,58 | 4,98 | 3,32 | 0,998 | 9,00 | 1,25 | 1,000 |

4.4.4.3.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción de BPA en disolución acuosa que se han medido utilizando las muestras GN-V-900 y GN-K-850 como adsorbentes (Fig. 4.72.) ponen de manifiesto que las dos muestras se comportan de forma parecida en todo el intervalo de valores de C_e/C_0 estudiado, en lo que se refiere al proceso de adsorción en condiciones de equilibrio. A esta misma conclusión también se llega de acuerdo con los resultados obtenidos en el estudio de la cinética de dicho proceso, ya que P_a es igual a 32,60% para GN-V-900 y a 32,80% para GN-K-850. Esta concordancia tan buena en los resultados no era de prever si se tiene en cuenta que W_0 es igual a 0,14 cm³ g⁻¹ para GN-V-900 (Tabla 4.21.) y a 0,20 cm³ g⁻¹ para GN-K-850 (Tabla 4.27.). Además, la distribución de la porosidad en la zona de los microporos es algo más ancha en GN-K-850 (Fig. 4.26.) que en GN-V-900 (Fig. 4.21.), lo que debería facilitar el acceso del adsorbato a las posiciones activas de adsorción en el caso de GN-K-850. Por otra parte, el pH_{pcc} es bastante más bajo para GN-K-850 (7,80, Tabla 4.30.) que para GN-V-900 (11,20, Tabla 4.24.). Con los restantes adsorbentes, la afinidad adsorbato/adsorbente es muy baja y el proceso de adsorción tan solo tiene lugar a valores altos de C_e/C_0 .

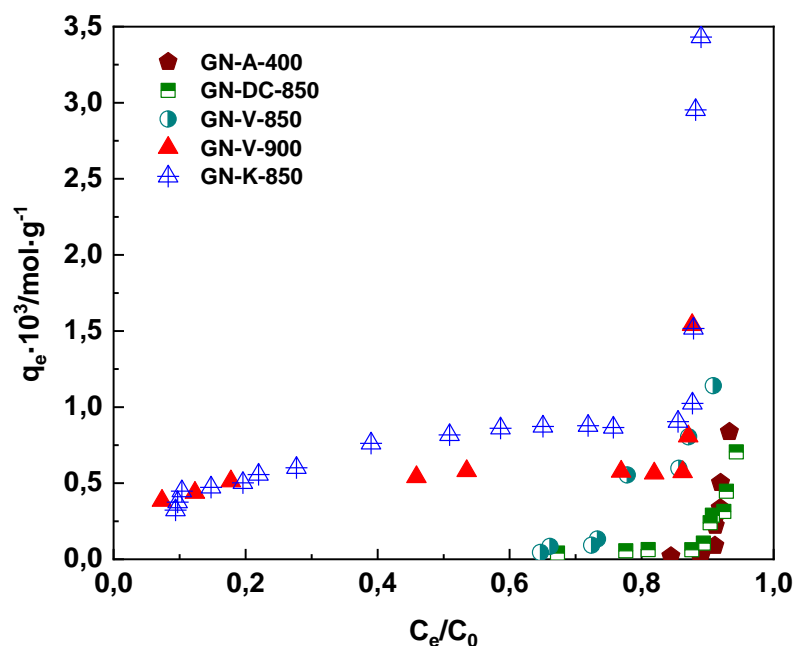


Figura 4.72. Isotermas de adsorción de BPA. Muestras: Carbones activados de GN.

A partir de las isotermas de adsorción se han obtenido las constantes de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich, cuyos valores se recogen en la Tabla 4.76.

Tabla 4.76. Adsorción de BPA. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestra | Langmuir | | | | Freundlich | | |
|-----------|--|---|--------|-------|------------|---|-------|
| | $Q_0 \cdot 10^4$ /mol g ⁻¹ | $b \cdot 10^{-4}$ /L mol ⁻¹ | R_L | R^2 | 1/n | K_F /mol g/(mol L ⁻¹) ^{1/n} | R^2 |
| GN-A-400 | -0,03 | -0,10 | -32,76 | 0,900 | 69,15 | $3,31 \cdot 10^{206}$ | 0,999 |
| GN-DC-850 | -0,38 | -0,08 | 4,32 | 0,997 | 12,45 | $2,00 \cdot 10^{34}$ | 0,992 |
| GN-V-850 | -0,10 | -0,13 | -3,90 | 0,975 | 10,73 | $5,12 \cdot 10^{29}$ | 0,993 |
| GN-V-900 | 5,95 | 2,56 | 0,04 | 1,000 | 0,15 | $1,68 \cdot 10^{-3}$ | 0,990 |
| GN-K-850 | 11,17 | 0,53 | 0,16 | 0,998 | 0,40 | 0,02 | 0,993 |

4.4.4.4. Carbones activados de P/G

4.4.4.4.1. Cinética de adsorción

La Fig. 4.73. indica que la cinética del proceso de adsorción de BPA por los MCA de P/G es más rápida con las muestras preparadas por el método de activación física en aire (P/G-A-350) y en CO₂ (P/G-DC-850) y por el método de activación química con KOH (P/G-K-400). Por el contrario, la cinética es más lenta con las muestras activadas en aire (P/G-A-400) y en vapor de agua (PG-V-850,

PG-V-850-4 y P/G-V-900-1). Sin embargo, como viene siendo habitual, la capacidad de adsorción es mucho mayor en el caso de estas últimas muestras en comparación con las primeras. De acuerdo con estos resultados es evidente que las muestras con una mayor capacidad de adsorción han de poseer una fracción de porosidad que, tal vez porque está formada por poros demasiado estrechos o por poros con constricciones, dificulta la difusión del adsorbato hacia los centros activos para la adsorción. Parece probable que el factor determinante del comportamiento del adsorbente en el proceso de adsorción es el tamaño relativo del agente activante, que ha de controlar el tamaño de los poros originados en el adsorbente, en relación con el adsorbato. Así, aunque con la gasificación progresiva del material se generen poros cada vez más anchos, siempre habrá una fracción de porosidad estrecha (esto es, de tamaño parecido al del agente activante) a la que no podrá acceder o que en el caso más favorable será de difícil acceso al adsorbato. Los datos de la Tabla 4.77. muestran que t_e es igual a 4 h (proceso prácticamente instantáneo) para P/G-A-350 y para P/G-DC-850, que es un tiempo de equilibrio que contrasta con las 168 h en el caso de P/G-V-900-1. Sin embargo, P_a varía entre los valores de 7,60% para P/G-DC-850 y 45,00% para P/G-V-900-1. Los datos experimentales de la cinética de adsorción de BPA (Tabla 4.78.) se ajustan de una forma que podría considerarse como excelente al modelo de pseudo-segundo orden. Los valores de k_2 varían entre $0,04 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para P/G-V-900-1 y $4,77 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para P/G-DC-850.

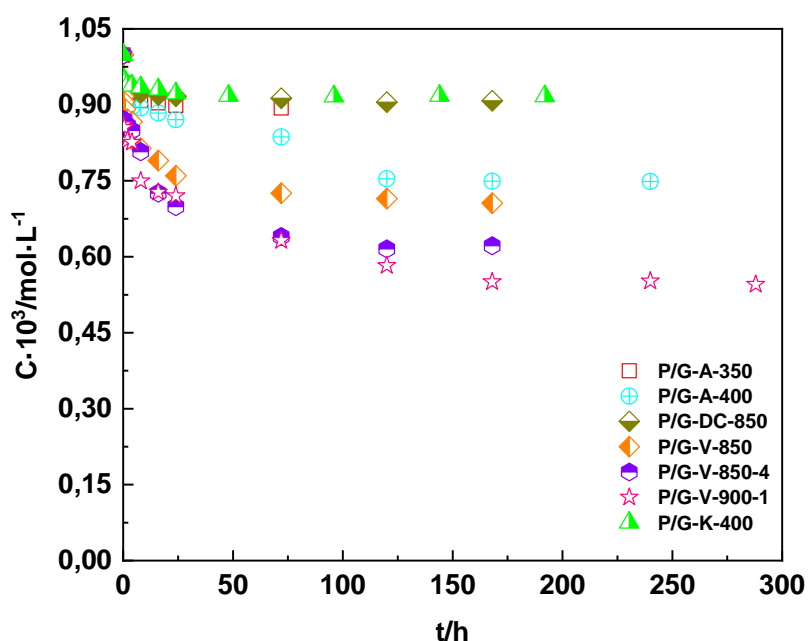


Figura 4.73. Cinéticas de adsorción de BPA. Muestras: Carbones activados de P/G.

Tabla 4.77. Adsorción de BPA. Tiempo de equilibrio y porcentaje de adsorción. Muestras: Carbones activados de P/G.

| Muestra | $C_0/\text{mol L}^{-1}$ | $C_f/\text{mol L}^{-1}$ | t_e/h | $P_a/\%$ |
|-------------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------|
| P/G-A-350 | | $9,13 \cdot 10^{-4}$ | 4 | 8,70 |
| P/G-A-400 | | $7,54 \cdot 10^{-4}$ | 120 | 24,60 |
| P/G-DC-850 | | $9,24 \cdot 10^{-4}$ | 4 | 7,60 |
| P/G-V-850 | $1 \cdot 10^{-3}$ | $7,26 \cdot 10^{-4}$ | 72 | 27,40 |
| P/G-V-850-4 | | $6,40 \cdot 10^{-4}$ | 72 | 36,00 |
| P/G-V-900-1 | | $5,50 \cdot 10^{-4}$ | 168 | 45,00 |
| P/G-K-400 | | $9,23 \cdot 10^{-4}$ | 24 | 7,70 |

Tabla 4.78. Adsorción de BPA. Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras: Carbones activados de P/G.

| Muestras | $q_e \cdot 10^4/\text{teórica}$ | Pseudo-primero orden | | | 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 | $k_2 \cdot 10^{-3}$ /g mol ⁻¹ h ⁻¹ | R ² |
| P/G-A-350 | 2,56 | 1,07 | 23,95 | 0,997 | 2,69 | 2,05 | 1,000 |
| P/G-A-400 | 6,25 | 3,71 | 0,78 | 0,993 | 6,74 | 0,09 | 0,998 |
| P/G-DC-850 | 2,02 | 2,08 | 226,96 | 0,976 | 2,17 | 4,77 | 1,000 |
| P/G-V-850 | 7,21 | 2,68 | 2,67 | 0,993 | 7,60 | 0,18 | 1,000 |
| P/G-V-850-4 | 9,50 | 5,19 | 4,01 | 0,980 | 9,95 | 0,14 | 0,999 |
| P/G-V-900-1 | 11,25 | 6,42 | 1,77 | 0,995 | 12,13 | 0,04 | 0,999 |
| P/G-K-400 | 2,03 | 0,75 | 7,85 | 0,993 | 2,05 | 4,02 | 1,000 |

4.4.4.4.2. Isotermas de adsorción

De acuerdo con la Fig. 4.74. es evidente la determinante influencia del agente activante y del método de activación sobre el comportamiento de los productos obtenidos sobre el equilibrio del proceso de adsorción de BPA. La isoterma correspondiente a la muestra P/G-V-900-1 es más o menos parecida a las que suelen determinarse con un adsorbente típico como el carbón activado mientras que con P/G-K-400, por el contrario, la adsorción tan solo tiene lugar, eso sí de una forma muy acusada, a valores muy altos de C_e/C_0 , próximos a la unidad. Estas diferencias en el comportamiento adsorbente de ambas muestras pueden explicarse en base al desarrollo tan desigual de la microporosidad en ambos productos, pues W_0 es igual a $0,30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para P/G-V-900-1 (Tabla 4.33.) y a $0,00 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para P/G-K-400 (Tabla 4.39.); esto es, P/G-K-400 no contiene microporos. Por otra parte, el pH_{pcc} es 8,80 para P/G-V-900-1 (Tabla 4.36.) y 5,60

para P/G-K-400 (Tabla 4.42.), que son unos valores que también sugieren que la adsorción no tiene lugar en P/G-K-400 debido a la repulsión electrostática entre la carga negativa de la superficie de esta muestra y los electrones π de los anillos bencénicos aromáticos del adsorbato. La capacidad de la monocapa Q_0 es igual $1,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ para P/G-V-900-1 (Tabla 4.79.).

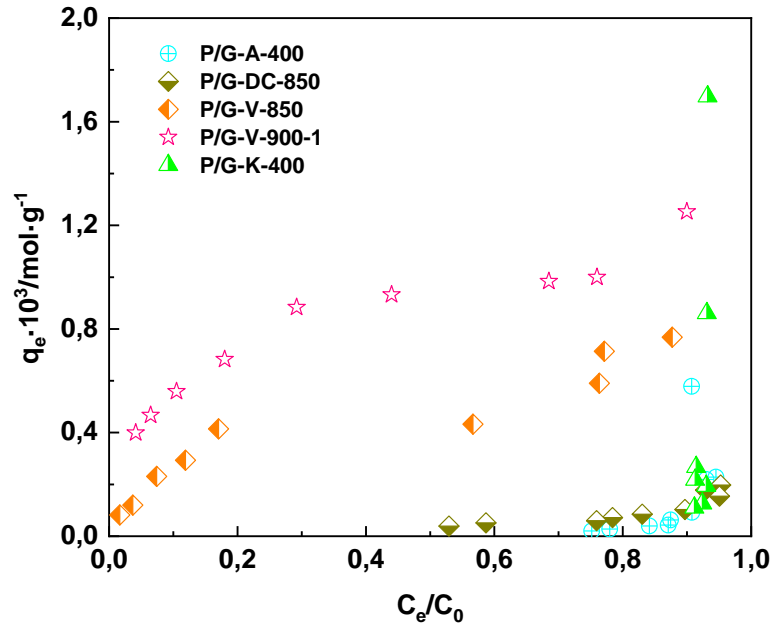


Figura 4.74. Isothermas de adsorción de BPA. Muestras: Carbones activados de P/G.

Tabla 4.79. Adsorción de BPA. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: Carbones activados de P/G.

| Muestra | Langmuir | | | | Freundlich | | |
|-------------|--|---|--------|-------|------------|---|-------|
| | $Q_0 \cdot 10^3$ /mol g ⁻¹ | $b \cdot 10^{-4}$ /L mol ⁻¹ | R_L | R^2 | 1/n | K_F /mol g/(mol L ⁻¹) ^{1/n} | R^2 |
| P/G-A-400 | 0,01 | -0,10 | -27,36 | 0,982 | 7,73 | $3,03 \cdot 10^{19}$ | 0,997 |
| P/G-DC-850 | -0,08 | -0,06 | 2,65 | 0,973 | 1,76 | 23,26 | 0,985 |
| P/G-V-850 | 0,51 | 1,05 | 0,09 | 0,997 | 0,68 | 0,14 | 0,982 |
| P/G-V-900-1 | 1,12 | 1,12 | 0,08 | 1,000 | 0,37 | 0,02 | 1,000 |
| P/G-K-400 | -0,06 | -0,11 | -14,69 | 0,979 | 83,87 | $2,40 \cdot 10^{251}$ | 0,938 |

4.4.5. Adsorción de fenol

4.4.5.1. Productos carbonizados de PET, GN y P/G

4.4.5.1.1. Cinética de adsorción

Con los productos pirolizados de PET, GN y P/G como adsorbentes y el fenol en disolución acuosa como adsorbato, en un principio, no se realizaron las experiencias de adsorción en disolución dado que los resultados obtenidos en una serie de pruebas previas, las cuales se llevaron a cabo para determinar la estabilidad de esta sustancia en disolución acuosa y seleccionar la concentración de la disolución inicial a ser utilizada en la realización de dichas experiencias, pusieron de manifiesto que la capacidad de adsorción de los adsorbentes es prácticamente muy baja o incluso inaccesible al método analítico de medida en el caso más favorable. Entonces se pensó que ello podía estar relacionado con el desarrollo tan bajo de la microporosidad en los adsorbentes y con el tamaño del adsorbato. Si el contenido de microporos es ya pequeño en el adsorbente y si dichos poros son además estrechos o se encuentran bloqueados por productos pirolíticos, cabe suponer que resulte difícil el acceso a los mismos de las especies químicas del adsorbato presentes en la disolución acuosa. El hecho de que la meso- y macroporosidad se encuentren en buena medida desarrolladas en GN-C y que la macroporosidad también lo esté en P/G-C no parece influir en la medida en que tiene lugar la adsorción del fenol. En cualquier caso, a pesar de los primeros indicios y por si hubiera habido algún tipo de error, recientemente se ha intentado de nuevo y los resultados obtenidos de $C = f(t)$ se encuentran representados en la Fig. 4.75. No deja de ser sorprendente el comportamiento mostrado por los productos carbonizados en la adsorción del fenol en comparación al BPA dadas las diferencias existentes en el tamaño y en la estructura molecular de ambas sustancias.

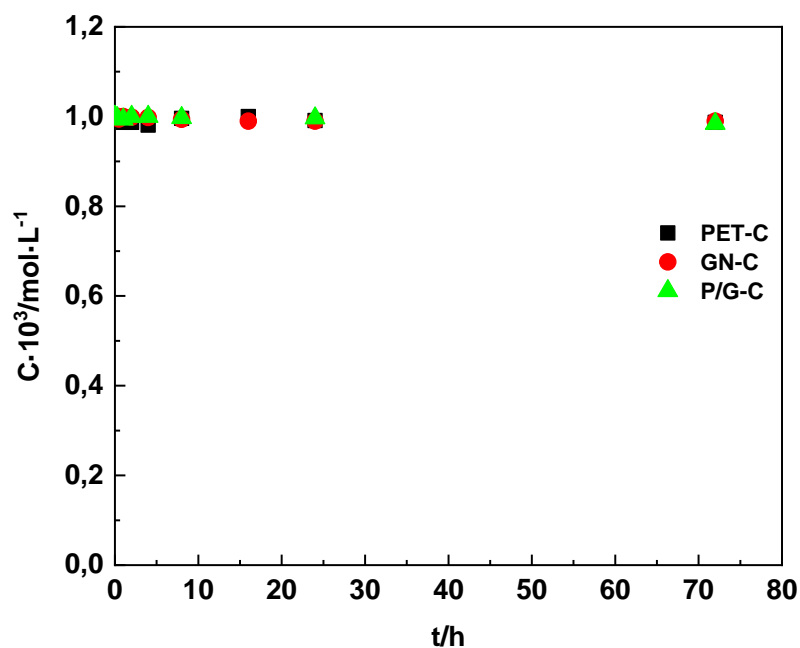


Figura 4.75. Cinéticas de adsorción de fenol. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

Como cabía esperar, al igual que sucede en el caso del bisfenol A, tanto t_e como P_a (Tabla 4.80.) son muy bajos para los sistemas de adsorción formados por los productos carbonizados y el fenol en disolución acuosa.

Tabla 4.80. Adsorción de fenol. Tiempo de equilibrio y porcentaje de adsorción. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

| Muestra | $C_0/\text{mol L}^{-1}$ | $C_f/\text{mol L}^{-1}$ | t_e/h | $P_a/\%$ |
|---------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------|
| PET-C | | $0,98 \cdot 10^{-3}$ | 4 | 1,90 |
| GN-C | $1 \cdot 10^{-3}$ | $0,99 \cdot 10^{-3}$ | 2 | 0,15 |
| P/G-C | | $0,99 \cdot 10^{-3}$ | 1 | 0,62 |

El ajuste de los datos de $C = f(t)$ a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden y de pseudo-segundo orden ha permitido obtener los valores de q_e , k_1 , k_2 y R^2 recopilados en la Tabla 4.81.

Tabla 4.81. Adsorción de fenol. Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

| Muestras | $q_e \cdot 10^5 / \text{teórica}$ | Pseudo-primero orden | | | Pseudo-segundo orden | | |
|----------|-----------------------------------|--|--------------------------------------|----------------|--|---|----------------|
| | | $q_e \cdot 10^5$ /mol g ⁻¹ | $k_1 \cdot 10^2$ /h ⁻¹ | R ² | $q_e \cdot 10^5$ /mol g ⁻¹ | $k_2 \cdot 10^{-4}$ /g mol ⁻¹ h ⁻¹ | R ² |
| PET-C | 2,75 | 3,78 | 6,72 | 0,674 | 3,22 | 7,31 | 1,000 |
| GN-C | 2,56 | 2,82 | 12,83 | 0,999 | 2,69 | 1,32 | 0,993 |
| P/G-C | 2,39 | 2,50 | 2,10 | 0,993 | 0,88 | 20,92 | 0,989 |

4.4.5.1.2. Isotermas de adsorción

Como puede observarse en la Fig. 4.76. la adsorción de fenol por los productos carbonizados es prácticamente nula y solo tiene lugar a valores de C_e/C_0 próximos a la unidad. Como se deduce a la vista de la Tabla 4.82., no hay un buen ajuste de los datos resultantes de las isotermas a los modelos de Langmuir y Freundlich.

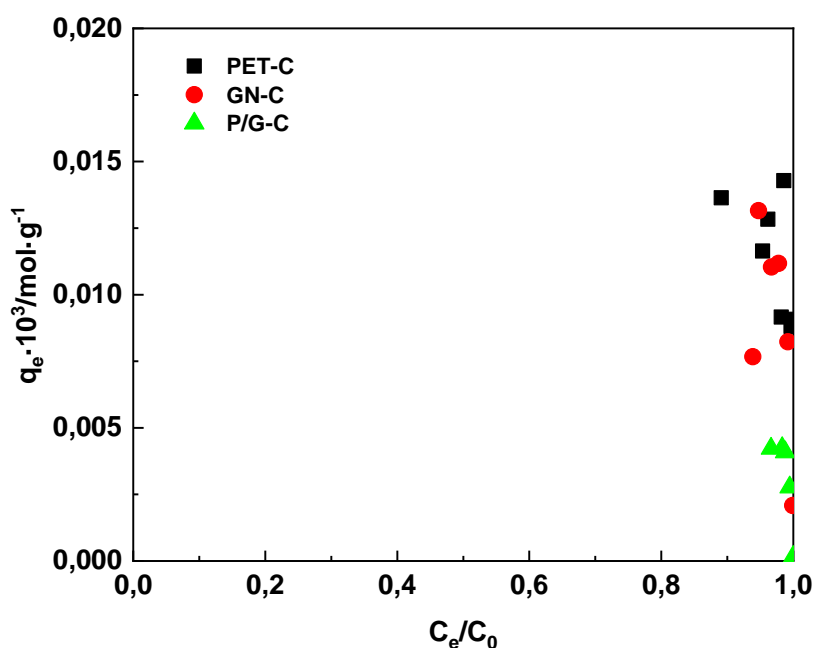


Figura 4.76. Isotermas de adsorción de fenol. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

Tabla 4.82. Adsorción de BPA. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: Productos carbonizados de PET, GN y P/G.

| Muestra | Langmuir | | | | Freundlich | | |
|---------|--|---|--------|-------|------------|---|-------|
| | $Q_0 \cdot 10^7$ /mol g ⁻¹ | $b \cdot 10^{-3}$ /L mol ⁻¹ | R_L | R^2 | 1/n | K_F /mol g/(mol L ⁻¹) ^{1/n} | R^2 |
| PET-C | -1,67 | -1,03 | -36,02 | 0,479 | 108,83 | ∞ | 0,962 |
| GN-C | -5,00 | -1,08 | -13,02 | 0,875 | 95,97 | $1,86 \cdot 10^{287}$ | 0,980 |
| P/G-C | -485,34 | -0,66 | 2,95 | 0,992 | 1,81 | 21,72 | 1,000 |

4.4.5.2. Carbones activados de PET

4.4.5.2.1. Cinética de adsorción

Los datos experimentales de C (mol L⁻¹) en función de t (h) que se han obtenido para los sistemas de adsorción formados por las muestras de adsorbente seleccionadas y el fenol como adsorbato en disolución acuosa se encuentran representados en la Fig. 4.77. Según esta figura, es posible el agrupamiento de los adsorbentes en dos grupos diferentes según la cinética del proceso de adsorción de fenol. Por un lado, están las muestras PET-A-400 y PET-DC-850 en cuyo caso la adsorción es realmente muy pequeña y puede que, como suele ser bastante habitual, tenga lugar con gran rapidez. Por otro lado, están las muestras activadas en vapor de agua y con KOH, que presentan un comportamiento bastante parecido entre sí, sobre todo cuando se trata de cada una de las dos parejas de muestras preparadas con el mismo agente activante. Estos últimos resultados eran de prever en base a los elevados valores de V_{me-p} y a la heterogeneidad de la porosidad en la región de los mesoporos de muestras como PET-V-900 y PET-K-850 (Tablas 4.10. y 4.16., Figs. 4.13. y 4.17.). En el caso de PET-K-750 la isoterma de adsorción de N₂ a -196 °C (Fig. 4.16.) prueba la presencia en la misma de un volumen elevado de mesoporos (0,49 cm³ g⁻¹, Tabla 4.15.) y de una distribución bastante ancha de la porosidad en la región de los mesoporos, lo que podría facilitar el acceso del adsorbato a las posiciones activas de adsorción presentes en la superficie del adsorbente. En cualquier caso, se ha tener presente el diferente tamaño de las moléculas de N₂ y fenol, la temperatura de adsorción en un caso y en el otro, así como el medio (a saber, no es lo mismo la adsorción de una sustancia en estado gaseoso o líquido o en disolución acuosa), y por tanto en la difusión de ambos adsorbatos en los mesoporos en el recorrido hacia los microporos. Además, es probable que el tamaño del fenol sea incluso

mayor que el tamaño molecular debido a la formación de enlaces de hidrógeno con moléculas de agua y por tanto de agregados moleculares. De hecho, como es bien sabido, los enlaces de hidrógeno entre el fenol y el agua son responsables de que dicha sustancia sea soluble en este disolvente.

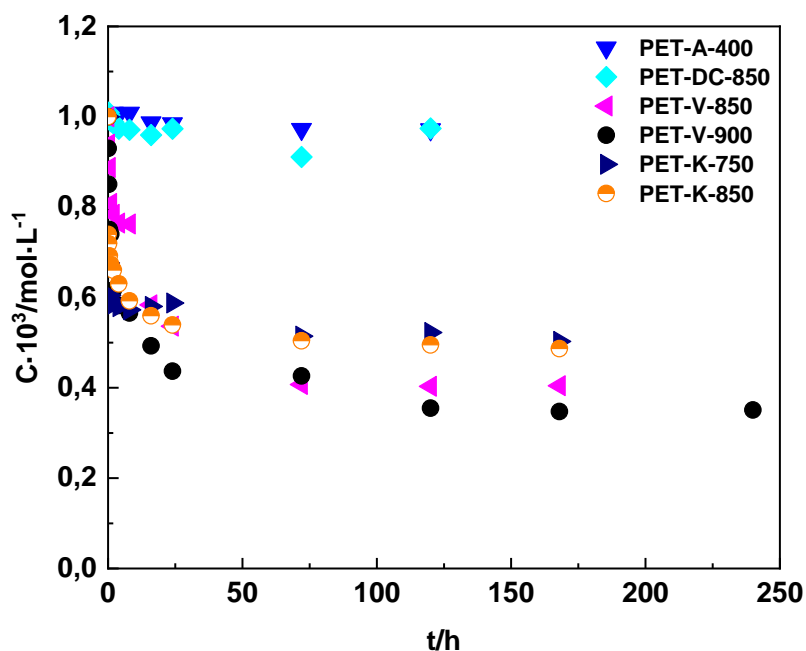


Figura 4.77. Cinéticas de adsorción de fenol. Muestras: Carbones activados de PET.

Como muestra la Fig. 4.77., la mayor parte de la adsorción de fenol por las muestras de adsorbente con una mayor actividad tiene lugar a valores del tiempo de contacto entre las fases líquida y sólida inferiores a ≈ 25 h, lo que da idea de la celeridad del proceso de adsorción; a pesar de que el tiempo de contacto que se dejó después fuera mucho mayor para asegurar de esta forma que se había alcanzado ya el equilibrio de adsorción-desorción (Tabla 4.83.). En relación con los datos recogidos en la Tabla 4.83. es digno de mención que la cantidad de fenol adsorbida en condiciones de equilibrio es muy próxima e incluso bastante superior al 50% con las muestras de adsorbente activadas en vapor de agua y con KOH.

Tabla 4.83. Adsorción de fenol. Tiempo de equilibrio y porcentaje de adsorción. Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | $C_0/\text{mol L}^{-1}$ | $C_i/\text{mol L}^{-1}$ | t_e/h | $P_a/\%$ |
|------------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------|
| PET-A-400 | 1·10 ⁻³ | 9,87·10 ⁻⁴ | 16 | 1,30 |
| PET-DC-850 | | 9,59·10 ⁻⁴ | 16 | 4,05 |
| PET-V-850 | | 4,07·10 ⁻⁴ | 72 | 59,26 |
| PET-V-900 | | 3,55·10 ⁻⁴ | 120 | 64,50 |
| PET-K-750 | | 5,14·10 ⁻⁴ | 72 | 48,60 |
| PET-K-850 | | 5,04·10 ⁻⁴ | 72 | 49,60 |

Como viene siendo bastante normal hasta ahora en el presente estudio, los datos de $C = f(t)$ en general se ajustan bastante bien a los modelos cinéticos de pseudo-primero orden y de pseudo-segundo orden, si bien algo mejor en este segundo caso que en el primer caso. Es de hacer notar, como era de esperar de acuerdo con el comentario del párrafo anterior, que la constante cinética k_2 (Tabla 4.84.) sea mayor para PET-K-750 que para PET-V-850, PET-V-900 y PET-K-850 y que suceda justamente lo contrario con q_e .

Tabla 4.84. Adsorción de fenol. Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestras | $q_e \cdot 10^3/\text{teórica}$ | Pseudo-primero orden | | | Pseudo-segundo orden | | |
|------------|---------------------------------|--|--------------------------------------|----------------|--|---|----------------|
| | | $q_e \cdot 10^3$ /mol g ⁻¹ | $k_1 \cdot 10^2$ /h ⁻¹ | R ² | $q_e \cdot 10^3$ /mol g ⁻¹ | $k_2 \cdot 10^{-2}$ /g mol ⁻¹ h ⁻¹ | R ² |
| PET-A-400 | 0,07 | 0,11 | 6,72 | 1,000 | 0,09 | 4,66 | 0,991 |
| PET-DC-850 | 0,14 | 0,13 | 7,02 | 0,998 | 0,06 | 266,18 | 1,000 |
| PET-V-850 | 1,49 | 1,18 | 6,84 | 0,998 | 1,56 | 0,92 | 0,999 |
| PET-V-900 | 1,62 | 0,63 | 3,55 | 0,994 | 1,64 | 2,81 | 1,000 |
| PET-K-750 | 1,20 | 0,20 | 2,44 | 0,958 | 1,22 | 23,62 | 1,000 |
| PET-K-850 | 1,25 | 0,32 | 4,61 | 0,999 | 1,30 | 3,03 | 1,000 |

4.4.5.2.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción que se han determinado para los sistemas de adsorción objeto de estudio pueden observarse en la Fig. 4.78. Como puede comprobarse, las isotermas son generalmente -exceptuando las isotermas de PET-A-400 y PET-DC-850- bastante parecidas a las que suelen obtenerse con un adsorbente típico y casi universal como el carbón activado, ya que muestran la presencia de un primer tramo ascendente de pendiente más o menos elevada a

valores bajos de C_e/C_0 y después otro tramo más prolongado a mayores valores de C_e/C_0 , que es prácticamente paralelo al eje de abscisa y que se conoce como “plateau” de la isoterma y, por último, un tramo también de elevada pendiente a valores todavía más altos de C_e/C_0 . Estos tres tramos de la isoterma se han asociado normalmente con la formación de una monocapa de soluto en la superficie del adsorbente, la barrera de energía que se tiene que superar para que progrese la adsorción, y la adsorción en multicapa o el acceso del adsorbato a una fracción de la porosidad del adsorbente que es inaccesible al adsorbato a valores más bajos de la concentración de la disolución en contacto con el adsorbente. En cualquier caso, el aumento más o menos repentino de la adsorción a valores bajos de C_e/C_0 (véase la isoterma medida para PET-V-850) da idea de la afinidad adsorbato-adsorbente. El hecho de que dicho tramo de mejor o peor forma se encuentre presente en las isotermas de adsorción de fenol, a diferencia de lo que sucede en la mayor parte de los casos con el ion Hg^{2+} (Fig. 4.43.) y el $HgCl_2$ (Fig. 4.53.), es probable que esté relacionado con que el fenol es una sustancia de naturaleza orgánica que posee un anillo bencénico en su estructura molecular y que debido a las interacciones hidrofóbicas puede mostrar una cierta tendencia a adsorberse sobre los anillos bencénicos del adsorbente, en lugar de con la intervención de los grupos funcionales presentes en la superficie de éste que poseen por tanto carácter hidrofílico. No obstante, se ha de matizar que dependiendo del pH del medio el fenol se encontrará más o menos disociado y en equilibrio con el anión fenolato, el cual podría entonces intervenir también como un ion cargado negativamente en el proceso de adsorción. La forma de las isotermas de adsorción, que es más parecida a la isoterma tipo Langmuir, tiene su reflejo en los valores de R^2 resultantes del ajuste de los datos de equilibrio a la ecuación de la isoterma de Langmuir, los cuales son en todos los casos superiores al 0,999 y muy próximos por tanto a 1,000 (Tabla 4.85.). La capacidad de la monocapa (Q_0) varía entre $1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ para PET-K-750 y $1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ para PET-V-900.

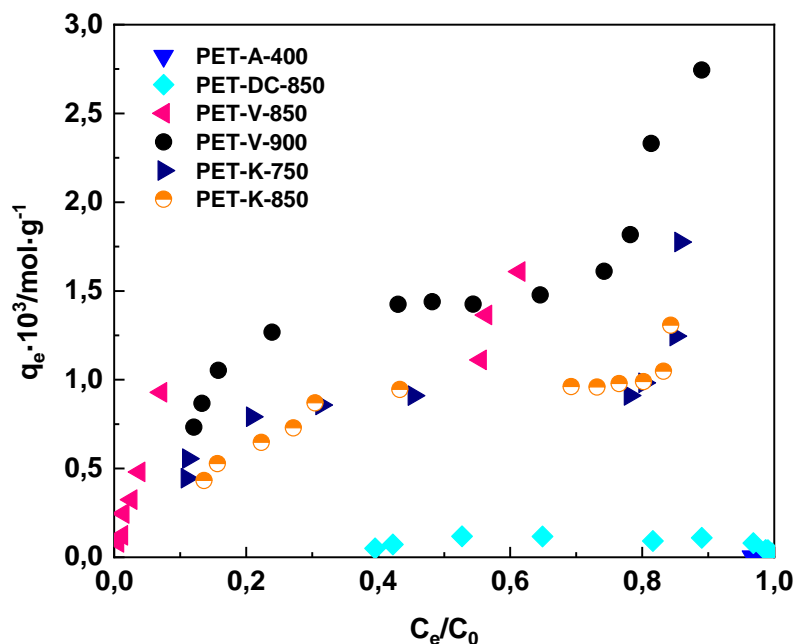


Figura 4.78. Isotermas de adsorción de fenol. Muestras: Carbones activados de PET.

Tabla 4.85. Adsorción de fenol. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: Carbones activados de PET.

| Muestra | Langmuir | | | | Freundlich | | |
|------------|--|---|-------|-------|------------|---|-------|
| | $Q_0 \cdot 10^3$ /mol g ⁻¹ | $b \cdot 10^{-4}$ /L mol ⁻¹ | R_L | R^2 | 1/n | K_F /mol g/(mol L ⁻¹) ^{1/n} | R^2 |
| PET-A-400 | 0,00 | -0,13 | -3,04 | 0,984 | -16,23 | $9,33 \cdot 10^{-55}$ | 0,999 |
| PET-DC-850 | 0,05 | -0,26 | -0,62 | 0,999 | -0,97 | $9,14 \cdot 10^{-8}$ | 0,997 |
| PET-V-850 | 1,22 | 1,90 | 0,05 | 0,994 | 0,43 | $3,13 \cdot 10^{-2}$ | 0,981 |
| PET-V-900 | 1,67 | 1,20 | 0,08 | 0,998 | 0,32 | $1,68 \cdot 10^{-2}$ | 0,913 |
| PET-K-750 | 1,00 | 1,52 | 0,06 | 0,995 | 0,13 | $2,39 \cdot 10^{-3}$ | 0,857 |
| PET-K-850 | 1,12 | 9,32 | 0,10 | 0,991 | 0,33 | $1,05 \cdot 10^{-2}$ | 0,985 |

4.4.5.3. Carbones activados de GN

4.4.5.3.1. Cinética de adsorción

De la Fig. 4.79. se puede inferir que la cinética del proceso de adsorción de fenol tiene lugar más rápidamente con GN-A-400 y GN-DC-850 que con GN-V-850, GN-V-900 y GN-K-850. La medida en la que tiene lugar el proceso es mayor y parecida con estas tres últimas muestras que con los productos de la activación en aire y en CO₂, como era de esperar. Los datos de la Tabla 4.86. indican que t_e varía según GN-A-400 < GN-DC-850 << GN-K-850 = GN-V-900 < GN-V-850 y P_a según GN-V-850 > GN-K-850 > GN-V-900 >> GN-A-400 ≈ GN-DC-850. Es de

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

hacer notar que t_e es igual a 1 h con GN-A-400, siendo por tanto el proceso en este caso prácticamente instantáneo. Sin embargo, los valores de P_a ponen de manifiesto que la adsorción de fenol por los carbones no es muy favorable en ninguno de los casos. De acuerdo con estos comentarios, en la Tabla 4.87. puede observarse que k_2 presenta un valor muy elevado con GN-DC-850 y GN-A-400 en comparación con GN-K-850 y GN-V-900 y sobre todo con GN-V-850.

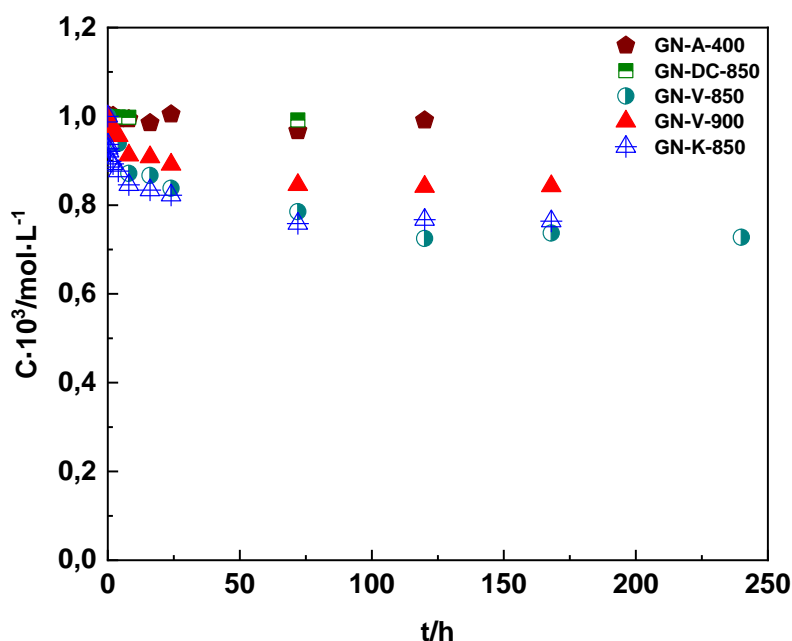


Figura 4.79. Cinéticas de adsorción de fenol. Muestras: Carbones activados de GN.

Tabla 4.86. Adsorción de fenol. Tiempo de equilibrio y porcentaje de adsorción. Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestra | $C_0/\text{mol L}^{-1}$ | $C_f/\text{mol L}^{-1}$ | t_e/h | $P_a/\%$ |
|-----------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------|
| GN-A-400 | | $9,98 \cdot 10^{-4}$ | 1 | 0,21 |
| GN-DC-850 | | $9,98 \cdot 10^{-4}$ | 8 | 0,20 |
| GN-V-850 | $1 \cdot 10^{-3}$ | $7,25 \cdot 10^{-4}$ | 120 | 27,50 |
| GN-V-900 | | $8,46 \cdot 10^{-4}$ | 72 | 15,42 |
| GN-K-850 | | $7,58 \cdot 10^{-4}$ | 72 | 24,20 |

Tabla 4.87. Adsorción de fenol. Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestras | $q_e \cdot 10^4 / \text{teórica}$ | Pseudo-primer orden | | | 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 |
| GN-A-400 | 0,53 | 0,55 | 8,15 | 0,986 | 0,23 | 619,55 | 0,994 |
| GN-DC-850 | 0,13 | 0,10 | 3,59 | 0,893 | 0,05 | 4591,33 | 0,956 |
| GN-V-850 | 6,73 | 4,55 | 1,98 | 0,990 | 7,08 | 1,49 | 0,997 |
| GN-V-900 | 3,94 | 3,33 | 3,18 | 0,994 | 4,07 | 4,98 | 1,000 |
| GN-K-850 | 5,93 | 3,00 | 2,81 | 0,997 | 6,03 | 5,36 | 0,999 |

4.4.5.3.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción determinadas para la adsorción de fenol por los carbones activados de GN (Fig. 4.80.) evidencian la ausencia de afinidad entre el adsorbato y los adsorbentes, dado que el proceso no comienza hasta unos valores elevados de C_e/C_0 (< 0,50 en el mejor de los casos). Tal como se ha hecho a lo largo de este estudio, se han aplicado las ecuaciones de Langmuir y Freundlich a los resultados obtenidos y las constantes y datos de estos ajustes se encuentran en la Tabla 4.88. Los valores recogidos en dicha tabla indican que los mismos no se ajustan bien a los modelos teóricos de Langmuir y Freundlich.

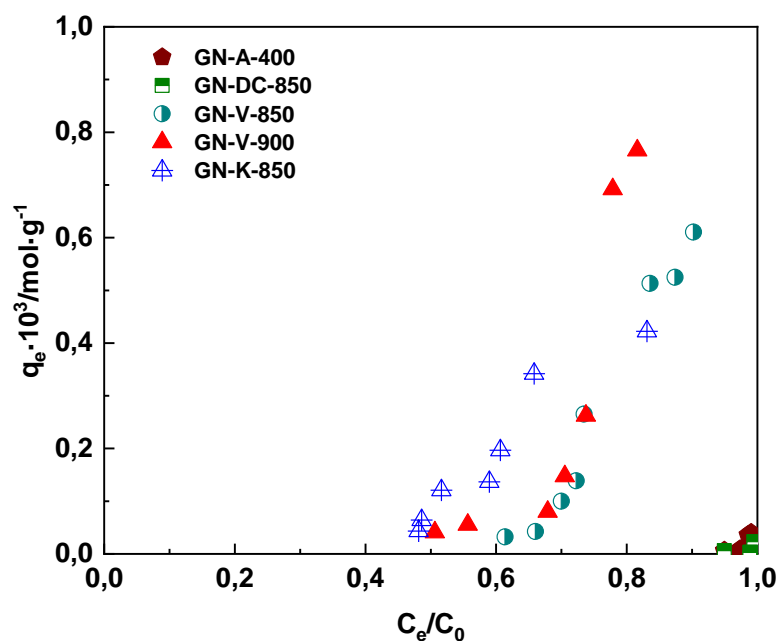
**Figura 4.80.** Isotermas de adsorción de fenol. Muestras: Carbones activados de GN.

Tabla 4.88. Adsorción de fenol. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: Carbones activados de GN.

| Muestra | Langmuir | | | | Freundlich | | |
|-----------|--|---|--------|-------|------------|---|-------|
| | $Q_0 \cdot 10^6$ /mol g ⁻¹ | $b \cdot 10^{-3}$ /L mol ⁻¹ | R_L | R^2 | 1/n | K_F /mol g/(mol L ⁻¹) ^{1/n} | R^2 |
| GN-A-400 | -1,01 | -0,91 | 11,10 | 0,957 | 8,84 | $3,32 \cdot 10^{21}$ | 0,962 |
| GN-DC-850 | 0,25 | -1,06 | -16,32 | 0,917 | -16,94 | $3,99 \cdot 10^{-57}$ | 0,948 |
| GN-V-850 | -7,56 | -1,32 | -3,12 | 0,995 | 7,58 | $8,07 \cdot 10^{19}$ | 0,995 |
| GN-V-900 | -48,82 | -0,92 | 13,19 | 0,891 | 4,24 | $3,88 \cdot 10^9$ | 0,975 |
| GN-K-850 | -6,06 | -1,85 | -1,18 | 0,832 | 3,45 | $1,95 \cdot 10^7$ | 0,957 |

4.4.5.4. Carbones activados de P/G

4.4.5.4.1. Cinética de adsorción

A la vista de la Fig. 4.81. se desprende que la adsorción de fenol es solamente elevada con P/G-V-900-1. Con esta muestra se produce la adsorción de una cantidad muy importante de fenol a valores muy bajos del tiempo de contacto del adsorbato con el adsorbente pero después, a mayores tiempos, la cantidad retenida de fenol disminuye gradualmente hasta la consecución del equilibrio de adsorción. La adsorción de fenol con P/G-V-850 como adsorbente tiene lugar al igual que con P/G-V-900-1 pero en bastante menor medida. Con P/G-A-400, P/G-DC-850 y P/G-K-400, solo se adsorbe una parte muy pequeña del fenol presente en la disolución inicial de la sustancia, aunque el proceso tiene lugar con gran rapidez. De acuerdo con estos comentarios, los datos de la Tabla 4.89. muestran que t_e es mucho menor con P/G-DC-850, P/G-K-400, P/G-A-400 y P/G-V-850 que con P/G-V-900-1, al contrario de lo que sucede en el caso de P_a . Los resultados obtenidos en este estudio de la adsorción de fenol por las muestras de carbón activado preparadas a partir de P/G son coherentes con las propiedades texturales de los distintos adsorbentes. Así, por ejemplo, W_0 es igual a $0,02 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para P/G-A-400 y a $0,30 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para P/G-V-900-1 (Tabla 4.33.). Sin embargo, V_{me-p} es igual a $0,03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para P/G-A-400 y a $0,22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para P/G-V-900-1 (Tabla 4.34.), lo que sugiere que el factor que controla la cinética del proceso de adsorción es la difusión del adsorbato en el interior de los microporos del adsorbente. Para P/G-K-400, W_0 y V_{me-p} son igual a $0,00 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (Tablas 4.39. y 4.40.). El hecho de que k_2 (Tabla 4.90.) presente un valor tan elevado con esta muestra de adsorbente es atribuible a que la adsorción tiene lugar con la

participación de centros activos que son accesibles muy fácilmente al adsorbato, tal vez porque se encuentran presentes en la superficie externa o en la superficie de poros grandes como los macroporos; V_{ma-p} es igual a $0,07 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para P/G-K-400 (Tabla 4.40.).

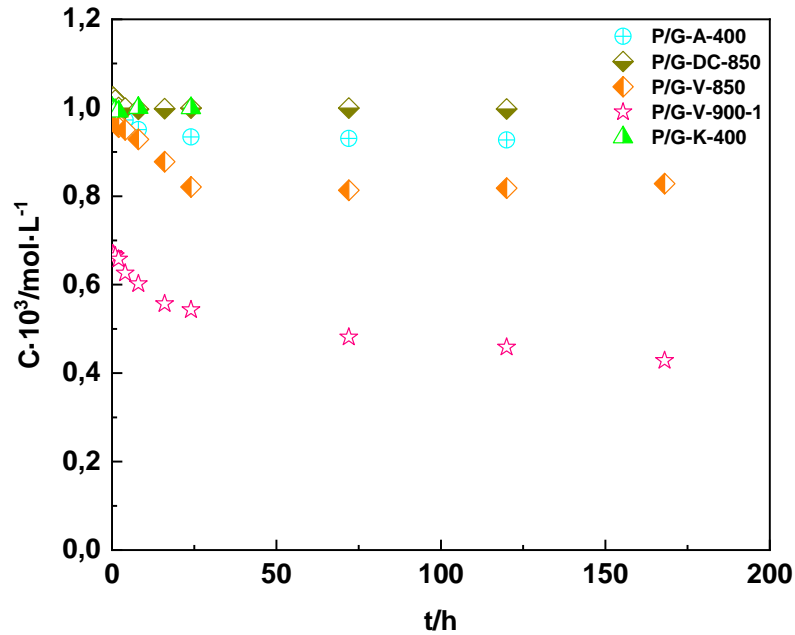


Figura 4.81. Cinéticas de adsorción de fenol. Muestras: Carbones activados de P/G.

Tabla 4.89. Adsorción de fenol. Tiempo de equilibrio y porcentaje de adsorción. Muestras: Carbones activados de P/G.

| Muestra | $C_0/\text{mol L}^{-1}$ | $C_f/\text{mol L}^{-1}$ | t_e/h | $P_a/\%$ |
|-------------|-------------------------|-------------------------|----------------|----------|
| P/G-A-400 | | $9,34 \cdot 10^{-4}$ | 24 | 6,60 |
| P/G-DC-850 | | $9,99 \cdot 10^{-4}$ | 4 | 0,09 |
| P/G-V-850 | $1 \cdot 10^{-3}$ | $8,21 \cdot 10^{-4}$ | 24 | 17,91 |
| P/G-V-900-1 | | $4,58 \cdot 10^{-4}$ | 120 | 54,20 |
| P/G-K-400 | | $9,82 \cdot 10^{-4}$ | 4 | 1,83 |

Tabla 4.90. Adsorción de fenol. Datos cinéticos y de equilibrio. Muestras: Carbones activados de P/G.

| Muestras | $q_e \cdot 10^4 / \text{teórica}$ | Pseudo-primero orden | | | 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 | $k_2 \cdot 10^{-3}$ /g mol ⁻¹ h ⁻¹ | R ² |
| P/G-A-400 | 1,69 | 1,88 | 15,98 | 0,997 | 1,87 | 1,32 | 1,000 |
| P/G-DC-850 | 0,05 | 0,04 | 2,28 | 0,324 | 0,02 | 135,35 | 0,979 |
| P/G-V-850 | 4,42 | 3,75 | 2,03 | 0,990 | 4,52 | 0,63 | 0,996 |
| P/G-V-900-1 | 13,92 | 4,20 | 2,03 | 0,995 | 13,94 | 0,17 | 1,000 |
| P/G-K-400 | 0,04 | 0,04 | 3,50 | 0,959 | 0,14 | 9872,42 | 0,984 |

4.4.5.4.2. Isotermas de adsorción

Las isotermas de adsorción de fenol por los carbones activados de P/G se encuentran representadas en la Fig. 4.82. Las isotermas de P/G-A-400, P/G-DC-850 y P/G-K-400 se definen a valores bastante elevados de C_e/C_0 próximos a la unidad, por lo que se puede considerar que la adsorción de fenol es despreciable. De forma muy diferente, la adsorción de fenol es un proceso mucho más favorable para P/G-V-900-1 que para P/G-V-850 que, por otra parte, son las muestras que poseen un desarrollo de la microporosidad (Tabla 4.33.). A partir de las isotermas de adsorción se han obtenido las constantes de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich, cuyos valores se han recogido en la Tabla 4.91. Como se observa a la vista de los datos de dicha tabla, Q_0 es $11,08 \cdot 10^{-4}$ mol g⁻¹ para P/G-V-900-1 y $3,47 \cdot 10^{-4}$ mol g⁻¹ para P/G-V-850, lo que está de acuerdo con la posición relativa de las isotermas en la Fig. 4.82. y es coherente con los valores de W_0 obtenidos para P/G-V-900-1 y P/G-V-850 (Tabla 4.33.). Esta conclusión también se apoya en los resultados obtenidos en el estudio de la cinética de dicho proceso, ya que P_a es igual a 54,20% para P/G-V-900-1 y a 17,91% para P/G-V-850.

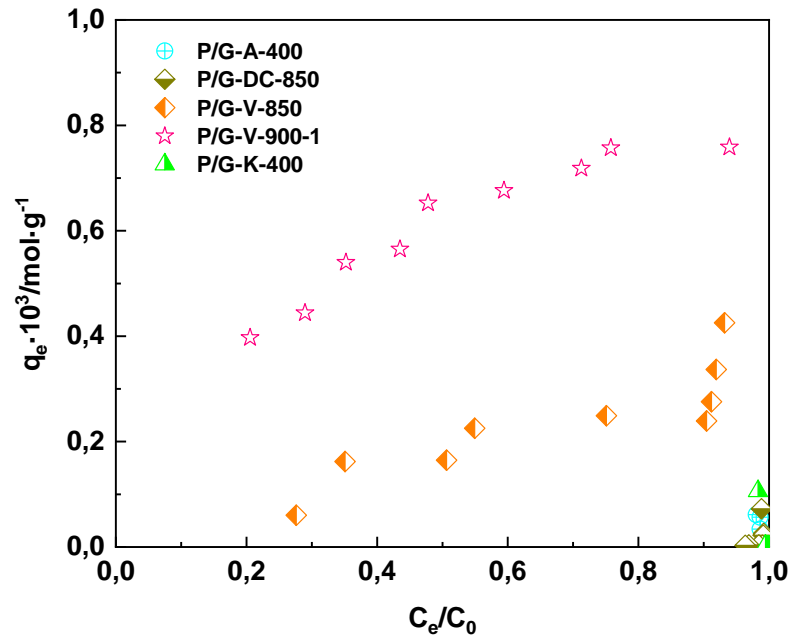


Figura 4.82. Isothermas de adsorción de fenol. Muestras: Carbones activados de P/G.

Tabla 4.91. Adsorción de fenol. Parámetros de las ecuaciones de Langmuir y Freundlich. Muestras: Carbones activados de P/G.

| Muestra | Langmuir | | | | Freundlich | | |
|-------------|--|---|--------|-------|------------|---|-------|
| | $Q_0 \cdot 10^4$ /mol g ⁻¹ | $b \cdot 10^{-3}$ /L mol ⁻¹ | R_L | R^2 | 1/n | K_F /mol g/(mol L ⁻¹) ^{1/n} | R^2 |
| P/G-A-400 | 0,00 | -0,95 | 20,46 | 0,899 | -107,26 | 0,00 | 0,906 |
| P/G-DC-850 | 0,00 | -1,04 | -24,23 | 0,998 | 74,63 | $3,39 \cdot 10^{219}$ | 0,995 |
| P/G-V-850 | 3,47 | 2,85 | 0,26 | 0,937 | 1,30 | 2,72 | 0,973 |
| P/G-V-900-1 | 11,08 | 2,69 | 0,27 | 0,997 | 0,48 | $2,37 \cdot 10^{-2}$ | 0,992 |
| P/G-K-400 | 0,00 | -1,15 | -6,83 | 0,950 | -309,90 | 0,00 | 0,977 |

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente estudio sobre la preparación de materiales carbonosos adsorbentes (MCA) a partir de tres materiales de partida, como el plástico de botellas (PET), la goma de neumáticos fuera de uso (GN) y una mezcla de un plástico y una goma de origen industrial (P/G), y en la caracterización de los MCA resultantes y el ensayo de los mismos en la adsorción de Hg^{2+} , HgCl_2 , bisfenol A y fenol en disolución acuosa, una vez comparados con los encontrados en la bibliografía, han permitido extraer, entre otras, las siguientes conclusiones:

1.- La preparación de los MCA se ha llevado a cabo en una única etapa de carbonización en atmósfera de N_2 o de activación por el método de activación física en las atmósferas de aire, CO_2 o vapor de agua y por el método de activación química con KOH. Los materiales de partida y los MCA (carbonizados y productos activados) han sido caracterizados mediante los análisis elemental y aproximado (contenido de cenizas), TG/DTG, DRX, microscopía SEM, espectroscopía FT-IR, adsorción física de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$, porosimetría de mercurio y medida de la densidad por desplazamiento de mercurio.

2.- Los resultados de los análisis elemental y aproximado de PET, GN y P/G, y en concreto de los contenidos de carbono, azufre y cenizas, prueban que son unos materiales apropiados para su utilización en la preparación de MCA.

3.- Con independencia del material de partida, los productos carbonizados poseen una porosidad muy escasa en la región de los microporos. Sin embargo, el desarrollo de la meso- y macroporosidad es mayor en GN-C y tan solo de la macroporosidad en P/G-C. Además, la porosidad es bastante homogénea en ambas regiones de la porosidad. En la superficie de los carbones son abundantes los grupos funcionales oxigenados de diferente naturaleza química. El pH_{pcc} es bastante parecido para los tres productos carbonizados, variando entre 8,45 y 9,40.

4.- En la preparación de los MCA a partir de PET por el método de activación física, el rendimiento del proceso depende del agente activante y de la temperatura. El rendimiento varía entre los valores de 16,8% y el 5,6% obtenidos para las muestras activadas en aire a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y en vapor de agua a $900\text{ }^\circ\text{C}$. El contenido de carbono es superior al 80% para todos los productos activados.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

5.- El agente activante y la temperatura también influyen de una forma muy importante sobre la textura porosa de los productos activados. S_{BET} y W_0 presentan unos valores muy elevados solamente en el caso de los carbones activados en vapor de agua a 850 °C y sobre todo a 900 °C. S_{BET} es 1061 m² g⁻¹ para PET-V-900. Algo parecido sucede igualmente en el caso de $V_{\text{me-p}}$ y también, aunque mucho menos, de $V_{\text{ma-p}}$ activando a 900 °C; $V_{\text{me-p}}$ es 0,36 cm³ g⁻¹ y $V_{\text{ma-p}}$ es 0,08 cm³ g⁻¹ para PET-V-900.

6.- En general, los espectros FT-IR registrados para los MCA de PET exhiben bandas y hombros de bastante intensidad asignables a vibraciones de enlace $\nu(\text{O-H})$, $\nu(\text{C=O})$ y $\nu(\text{C-O-C})$. El pH_{pcc} es bastante más bajo para PET-A-400 (5,15) que para los carbones activados en vapor de agua y sobre todo en CO₂ (8,55).

7.- Cuando se trata de los MCA preparados también a partir de PET pero por el método de activación química con KOH a tres temperaturas diferentes, en comparación con el método de activación física, se observa que, aunque dependiendo de la temperatura de activación, los rendimientos son más altos, los contenidos de carbono son más bajos (entre el 64,40% y el 78,70%), los valores de S_{BET} y W_0 son mucho más altos (1990 m² g⁻¹ y 0,71 cm³ g⁻¹, PET-K-850) y los valores de $V_{\text{me-p}}$ y $V_{\text{ma-p}}$ son muy elevados solamente en el caso de PET-K-850. Sin embargo, en general, el pH_{pcc} es bajo para los productos de la activación química del PET.

8.- En lo que se refiere a los MCA de GN, el rendimiento del proceso de activación de este material por el método físico oscila entre el 23,0% y el 39,8%, pudiendo ser por tanto mucho mayor que con el PET. Por el contrario, el contenido de carbono de las muestras es por lo general inferior al 80%. Asimismo, los valores de S_{BET} y W_0 son mucho más bajos con GN (como mucho, $S_{\text{BET}} = 341$ m² g⁻¹ para GN-V-900), mientras que los $V_{\text{me-p}}$ y $V_{\text{ma-p}}$ suelen ser bastante altos con este material de partida (por ejemplo, 0,34 y 0,55 cm³ g⁻¹; GN-V-850). El pH_{pcc} es también elevado, excepto -como con PET- en el caso de GN-A-400 (5,85).

9.- La activación de GN por el método químico con KOH a 750-850 °C en términos comparativos con el método físico origina un menor rendimiento del proceso, un menor contenido de carbono en las muestras (28,80% - 64,20%), unos valores de S_{BET} y W_0 algo más altos (en el caso más favorable, 510 m² g⁻¹ y 0,20 cm³ g⁻¹ para GN-K-850), un valor relativamente muy elevado de $V_{\text{me-p}}$ (0,65

$\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) y mucho menor de $V_{\text{ma-p}}$ para GN-K-750 (solo si se activa a $750 \text{ }^\circ\text{C}$, que es la temperatura más baja de todas) y unos valores también bastante bajos del pH_{pcc} .

10.- Con P/G, el rendimiento del proceso de preparación de los MCA varía dentro de un intervalo muy amplio comprendido entre el 1,0% para P/G-V-900-2 y el 27,1% para P/G-A-350. El rendimiento disminuye de una forma muy importante con la subida de la temperatura y el aumento del tiempo de calentamiento en vapor de agua. El contenido de carbono está en torno al 80,0%, siendo elevado para todas las muestras. Con este material de partida, en general, se consiguen unos peores desarrollos del área superficial y de la microporosidad que con PET y GN. Por ejemplo, S_{BET} es $457 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y W_0 es $0,21 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para P/G-V-850. Tampoco se generan mesoporos en una cantidad significativa, salvo activando a $900 \text{ }^\circ\text{C}$ en vapor de agua ($V_{\text{me-p}}$ es $0,22 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para P/G-V-900-1). Por el contrario, $V_{\text{ma-p}}$ es elevado para la mayoría de las muestras, siendo igual a $1,72 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ para P/G-V-900-1. El pH_{pcc} varía entre 5,50 para P/G-A-350 y 8,80 para P/G-V-900-1. Su valor depende del agente activante: $\text{aire} < \text{CO}_2 < \text{vapor de agua}$.

11.- La activación de P/G por el método químico, aunque se realizaron múltiples pruebas, al final resultó que el método no era viable debido supuestamente a incompatibilidades térmicas en la estabilidad de P/G y a la acción activante del KOH. En consecuencia, utilizando KOH tan solo se preparó una muestra, cuyas características químico-físicas son a veces -como por ejemplo en el caso del pH_{pcc} - parecidas a las que presentan las muestras preparadas activando el material en aire.

12.- La oxidación de las muestras activadas en aire con HNO_3 origina un aumento muy importante en el rendimiento del proceso y unos ligeros cambios en el contenido de carbono, S_{BET} , W_0 , $V_{\text{me-p}}$ y $V_{\text{ma-p}}$. Sin embargo, los espectros FT-IR de las muestras prueban una formación muy importante de grupos funcionales superficiales de ácido carboxílico, lo que da lugar a unos valores muy bajos del pH_{pcc} ($= 2,10$ para las dos muestras oxidadas).

13.- En términos comparativos para los MCA preparados a partir de los tres materiales de partida por los métodos de activación física y química, los resultados obtenidos indican que el mayor desarrollo de la porosidad en las regiones de micro-, meso- y macroporos se consigue utilizando PET y activando por el método

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

químico, como queda probado por el valor tan elevado del V'_T de $3,29 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ obtenido para PET-K-850. También aumentan de una forma importante la meso- y macroporosidad con GN (vapor de agua; V'_T , $1,06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, GN-V-850), la mesoporosidad con PET (vapor de agua; V'_T , $0,91 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, PET-V-900) y la macroporosidad con P/G (vapor de agua; V'_T , $0,88 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, P/G-V-850). Para las muestras preparadas a $850 \text{ }^\circ\text{C}$, el pH_{pcc} varía según: GN (vapor de agua, 9,95) > P/G (vapor de agua, 8,75) > GN (KOH, 7,80) > PET (vapor de agua, 7,70) > PET (KOH, 6,35).

14.- En lo que respecta a la adsorción de solutos en disolución acuosa, en cuanto al ion Hg^{2+} en primer lugar, el producto carbonizado con el mejor comportamiento adsorbente en el equilibrio de adsorción es GN-C. El porcentaje de adsorción en dichas condiciones (P_a) con esta muestra es del 46,30% de la cantidad de sustancia presente en la disolución inicial. Sin embargo, la constante de velocidad específica k_2 (a saber, resultante del ajuste de los datos de la concentración y el tiempo de adsorción a un modelo cinético de pseudo-segundo orden) es menor para GN-C que para PET-C y P/G-C.

15.- Los carbones activados preparados a partir de PET tanto por el método de activación física como por el método de activación química muestran un buen comportamiento en la adsorción del ion Hg^{2+} . En el equilibrio, se ha adsorbido ya casi el 100% del soluto disponible inicialmente en la disolución con una serie de tres muestras activadas en vapor de agua y con KOH. P_a es también superior al 90% con PET-K-850. La constante k_2 es sin embargo más alta con PET-DC-850 que con el resto de las muestras utilizadas en el estudio. Sin embargo, la capacidad de la monocapa (Q_0 , obtenida del ajuste de los datos de equilibrio según la ecuación de la isoterma de Langmuir) presenta el valor más alto con PET-K-750. Los resultados de la adsorción del ion Hg^{2+} se han interpretado en base a la especiación de este ion en disolución acuosa.

16.- En lo que se refiere a los MCA de GN, el mejor comportamiento adsorbente frente al ion Hg^{2+} en condiciones de equilibrio corresponde en este caso a GN-A-400 y a GN-K-850. Para estas muestras P_a es igual al 86,75% y al 84,65%, respectivamente. La constante k_2 es sin embargo más alta y con bastante diferencia con GN-DC-850. Las isotermas de adsorción muestran que la afinidad adsorbato/adsorbente es mayor con GN-A-400, en cuyo caso es también más alta Q_0 .

17.- Con los carbones preparados a partir de P/G, en general, la cinética del proceso de adsorción del ion Hg^{2+} es más rápida que con los productos de PET y GN. P_a suele ser superior al 50%, correspondiendo su máximo valor de \approx el 70% a P/G-A-400, en condiciones del equilibrio de adsorción. La constante k_2 es más elevada con P/G-V-750, P/G-DC-750 y P/G-V-900-1, mientras que Q_0 es más alta con P/G-K-400 y P/G-V-850-4.

18.- En la adsorción de HgCl_2 , el comportamiento de PET-C, GN-C y P/G-C es mejor en comparación al ion Hg^{2+} . Además, dicho comportamiento no es muy diferente para los tres productos carbonizados. Así, t_e es 2 h con P/G-C, P_a es 55,11% con GN-C, k_2 es $7,07 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ con P/G-C y Q_0 es $0,72 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ también con P/G-C. Por tanto, en vista de estos resultados es evidente que el proceso de adsorción tiene lugar de forma más favorable con la muestra P/G-C. Sin embargo, las isotermas de adsorción ponen de manifiesto con total claridad que la afinidad adsorbato/adsorbente es mayor y con bastante diferencia en el caso de PET-C.

19.- Los MCA de PET también se comportan de una forma significativamente más favorable en la adsorción de HgCl_2 que de Hg^{2+} . Dicho en pocas palabras, dichos carbones en menos tiempo adsorben más HgCl_2 que Hg^{2+} lo cual se ha relacionado, entre otros posibles factores, con las diferencias existentes en la geometría molecular de los dos adsorbatos en disolución acuosa. El tiempo de adsorción t_e es inferior a 25 h con PET-A-400, PET-V-850, PET-V-900 y sobre todo PET-K-850 (tan solo 2 h) y P_a es superior al 90% con PET-DC-850, PET-V-850 y PET-V-900. La constante k_2 es $2,49 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ con PET-A-400 y $2,65 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ con PET-K-750. Con esta última muestra, Q_0 es igual a $17,87 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$.

20.- Con los MCA de GN, la adsorción de HgCl_2 es sin embargo menos prometedora que con los productos activados de PET. Con los primeros MCA, en general, t_e es superior a 70 h, excepto con GN-DC-850 (16 h) y P_a es inferior al 80%. También en este caso con GN-DC-850 es muy elevado el valor de k_2 , mientras que Q_0 presenta el valor más alto de $16,85 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ con GN-K-850.

21.- El comportamiento de los MCA de P/G en la adsorción de HgCl_2 es con un número bastante elevado de muestras parecido al observado con muestras activadas de PET. En el caso que nos ocupa destacan sobre todo las muestras P/G-A-350 y P/G-A-400, con las que P_a es igual al 84,85% y al 90,55%,

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

respectivamente. La constante de velocidad específica (k_2) es sin embargo más alta con P/G-DC-850. Con las muestras de P/G, en general, suele ser baja la afinidad adsorbato/adsorbente. Esto sucede especialmente con las muestras preparadas en aire y oxidadas después con HNO_3 .

22.- En el estudio de la adsorción de las dos especies químicas de mercurio con bastante frecuencia se han observado los dos comportamientos siguientes. Uno de ellos, que se presenta con distintas muestras dependiendo del material de partida y del método de activación en cuyo caso se adsorben cantidades muy elevadas de los solutos en tiempos de adsorción bastante prolongados. Y el otro que suele presentarse con muestras como las preparadas activando en CO_2 en cuyo caso se adsorbe muy poco soluto muy rápidamente. En resumen, con las muestras preparadas en este estudio es posible disponer de unos adsorbentes que son muy efectivos, mientras que otros son muy eficaces.

23.- La adsorción de BPA por los productos carbonizados de PET, GN y P/G es muy baja, aunque el proceso tiene lugar con gran rapidez. El mejor comportamiento en el equilibrio de adsorción se presenta con GN-C, en cuyo caso t_e es 4 h y P_a es 8,85%. La constante de velocidad k_2 es más alta ($42,30 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$) con PET-C.

24.- El comportamiento de los MCA preparados a partir de PET en la adsorción de BPA es realmente notorio, sobre todo en lo que se refiere a la cinética que es superior al 90% con tres de las seis muestras utilizadas: PET-V-900, PET-K-750 y PET-K-850, pero sobre todo con esta última muestra, en cuyo caso P_a es 96,54%. Sin embargo, k_2 ($= 836,59 \cdot 10^2 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$) presenta el valor más alto con PET-DC-850. La capacidad de la monocapa Q_0 es alrededor de $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$ para las muestras de PET-V-900, PET-K-750 y PET-K-850.

25.- Con los MCA preparados a partir de GN, en comparación con los carbones de PET, el proceso de adsorción de BPA es menos favorable de forma notable tanto en la cinética como en el equilibrio. P_a es como mucho igual al 32,80% con GN-K-850 y los valores de k_2 son también por regla general bastante más bajos. Por ejemplo, k_2 es $1,25 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para GN-K-850 y $5,84 \cdot 10^2 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ para PET-K-850. Igualmente, para esta pareja de muestras, Q_0 es $11,17 \cdot 10^{-4} \text{ mol g}^{-1}$ y $3,64 \cdot 10^{-3} \text{ mol g}^{-1}$, respectivamente.

26.- Con los MCA derivados de P/G el comportamiento en la adsorción de BPA es bastante parecido al que presentan los carbones de GN. Por ejemplo, para la pareja formada por P/G-V-850 y GN-V-850: t_e , 72 h; P_a , 27,40% y 24,00%; k_2 , $0,18 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$ y $0,22 \cdot 10^3 \text{ g mol}^{-1} \text{ h}^{-1}$.

27.- La adsorción de fenol por los productos carbonizados de PET, GN y P/G es realmente muy baja, despreciable, con independencia del tiempo de contacto entre las fases líquida y sólida y en especial del equilibrio del proceso. Con las muestras activadas de PET y GN el comportamiento adsorbente es bastante mejor. En general, la cinética del proceso es rápida, pero la adsorción es muy pequeña, con los productos activados en aire y en CO_2 . Por el contrario, la cinética es más lenta y la cantidad adsorbida es mayor con los carbones activados en vapor de agua y con KOH. En general, los resultados son más prometedores con los carbones de PET que de GN y con los productos preparados activando en vapor de agua que con KOH.

28.- Como conclusión general, el hecho de que en este estudio se hayan utilizado tres materiales de partida en la preparación de los MCA ha permitido obtener un número elevado de materiales con unas características texturales y químicas de su superficie muy diferentes entre sí, lo cual se ha reflejado en su comportamiento como adsorbentes en la adsorción de los distintos solutos en disolución acuosa. En relación con esto último se ha observado bastante frecuentemente que carbones con una baja capacidad de adsorción adsorben muy rápidamente, mientras que otros con una mayor capacidad de adsorción lo hacen más lentamente o, siendo más precisos, primero rápidamente y después lentamente, según la fase del proceso. En resumen, la mayor parte de los MCA preparados en este estudio podrían ser más o menos útiles en una aplicación determinada de los mismos dependiendo de si lo que interesa es la cinética (eliminación rápida de pequeñas cantidades) o la termodinámica del proceso (eliminación más lenta de mayores cantidades).

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

1. A. L. Andradý, M.A. Neal. Philos. Trans. R. Soc. B-Biol. Sci. 364, 1977-1984 (2009).
2. <https://www.britannica.com/science/polymer/Synthetic-polymers>
3. M- Adame-Pereira, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano. Bol. Grupo Esp. Carbon. 59, 20-24 (2021).
4. https://www.myrubbercouncil.com/industry/world_production.php
5. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/>
6. L.N. Ji. Appl. Mech. Mater. 312, 406-410 (2013).
7. K. Naskar, U. Gohs, U. Wagenknecht, G. Heinrich. Express Polym. Lett. 3, 677-683 (2009).
8. <https://www.market-research-experts.com/wp/transportation/market-research-report-on-epdm-rubber/>
9. N. Lucas, C. Bienaime, C. Belloy, M. Queneudec, F. Silvestre, J. E. Nava-Saucedo. Chemosphere. 73, 429-442 (2008).
10. Y. Tokiwa, B.P. Calabia, C.U. Ugwu, S. Aiba. Int. J. Mol. Sci. 10, 3722-3742 (2009).
11. <https://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/polyethylene-terephthalate/>
12. <http://www.petresin.org/recycling.asp>
13. https://zerowasteurope.eu/wp-content/uploads/2022/02/HCIP_V13-1.pdf
14. <https://www.posventa.info/texto-diario/mostrar/2996251/insa-turbo-renueva-y-recicla-el-17-de-los-nfu-generados-al-ano-en-espana>
15. <https://www.lavanguardia.com/natural/20200127/473027237787/residuo-recurso-sostenible-neumaticos-brl.html>
16. <https://www.signus.es/memoria2020/index.html>
17. <https://acortar.link/LnWXSsk>
18. V.L. Shulman. Tyre Recycling. Vol 15. Smithers Rapra Publishing; pp 6-14 (2004).

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

19. A.M. Mastral, R. Murillo, M.S. Callén, T. García. Fuel Process. Technol. 60, 231-242 (1999).
20. A.M. Mastral, R. Murillo, M.S. Callén, T. García, C.E. Snape. Energy Fuels. 14, 739-744 (2000).
21. S. Mirmiran, H. Pakdel, C. Roy. J. Anal. Appl. Pyrolysis. 22, 205-215 (1992).
22. A.I. Isayev. Recycling of Rubbers. En: B. Erman, J.E. Mark, C.M. Roland (eds), The Science and Technology of Rubber, Capítulo 15, Academic Press, Nueva York, pp 697-764, 2013.
23. P.T. Williams, S. Besler. Fuel. 74, 1277-1283 (1995).
24. M. Kyari, A. Cunliffe, P.T. Williams. Energy Fuels. 19, 1165-1173 (2005).
25. J. Dodds, W.F. Domenico, D.R. Evans, L.W. Fish, P.L. Lassahn, W.J. Toth. Scrap Tires: A resource and technology evaluation of tire pyrolysis and other selected alternate technologies. EG y G Idaho, Inc., Idaho Falls (USA), 1983.
26. <https://www.statista.com/statistics/625275/global-tire-market-volume/>
27. <https://homeguides.sfgate.com/environmental-impacts-throwing-away-tires-79649.html>
28. Waikato Regional Council. Guidance for the Storage and Stockpiling of End of Life Tyres for Local Government: He aratohu whakaputu wīra tawhito mō ngā kaunihera o te motu. Waikato Regional Council, 2017.
29. <https://www.yourarticlelibrary.com/hazards/short-article-on-plastic-hazards/5754/>
30. <https://www.online-sciences.com/health/dangers-and-bad-effects-of-burning-plastics-and-rubber-on-humans-and-global-warming>
31. https://en.wikipedia.org/wiki/Plastic_pollution
32. D.C.K. Ko, E.L.K. Mui, K.S.T. Lau, G. Mckay. Waste Manage. 24, 875-888 (2004).
33. <https://www.alternet.org/2016/03/toxic-traps-when-these-7-types-plastic-are-dangerous/>
34. <http://www.redcicla.com/neumaticos.html>

35. <http://www.cedex.es/NR/rdonlyres/8496201A-DDA1-43E1-BE04-D31F308A12E3/119956/NEUMATICOSFUERADEUSO1.pdf>
36. B.Z. Savas, S. Ahmad, D. Fedroff. *Adv. Concr. Constr.* 1574, 80-88 (1997).
37. Tratamiento Neumáticos Usados. Memoria 2020.
38. <http://www.ipt srl.com/wp-content/uploads/2013/05/EPDM-APPLICATION-MARKET.pdf>
39. <http://www.chemmarket.info/en/home/article/1817/>
40. H.H. Cornish, K.J. Hahn, M.L. Barth. *Environ. Health Perspect.* 11, 191-196 (1975).
41. G. Burillo, R.L. Clough, T. Czvikovszky, O. Guven, A. Le Moel, W.W. Liu, A. Singh, J.T. Yang, T. Zaharescu. *Radiat. Phys. Chem.* 64, 41-51 (2002).
42. K. Stevenson, B. Stallwood, A.G. Hart. *Bioremediat. J.* 12, 1-11 (2008).
43. S.M. Al-Salem, P. Lettieri, J. Baeyens. *Waste Manage.* 29, 2625-2643 (2009).
44. G. Ramos, F.J. Alguacil, F.A. López. *Rev. Metal.* 47, 273-284 (2011).
45. M.A. Yazdi, J. Yang, L. Yihui, H. Su. *Int. J. Civ. Eng.* 9, 1656-1661 (2015).
46. A. Fazli, D. Rodrigue. *Materials.* 13, 782 (2020).
47. F. Awaja, D. Pavel. *Eur. Polym. J.* 41, 1453-1477 (2005).
48. I.A. Ignatyev, W. Thielemans, B. Vander Beke. *ChemSusChem.* 7, 1579-1593 (2014).
49. B. Geyer, G. Lorenz, A. Kandelbauer. *Express Polym. Lett.* 10, 559-586 (2016).
50. N. Singh, D. Hui, R. Singh, I.P.S. Ahuja, L. Feo, F. Fraternali. *Compos. Pt. B-Eng.* 115, 409-422 (2017).
51. C. Sathiskumar, S. Karthikeyan. *Sustain. Mater. Technol.* 22, e00125 (2019).
52. Z.O.G. Schyns, M.P. Shaver. *Macromol. Rapid Commun.* 42, 2000415 (2020).
53. J.P. Lange. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9, 15722-15738 (2021).

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

54. Damayanti, H.S. Wu. *Polymers*. 13, 1475 (2021).
55. A. Carniel, V. de A. Waldow, A. Machado de Castro. *Biotechnol. Adv.* 52, 107811 (2021).
56. R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law. *Sci. Adv.* 3, e1700782 (2017).
57. A. Chamas, H. Moon, J.J. Zheng, Y. Qiu, T. Tabassum, J.H. Jang, M. Abu-Omar, S.L. Scott, S. Suh. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8, 3494-3511 (2020).
58. M.A. Wójtowicz, M.A. Serio. *Chemtech*. 26, 48-53 (1996).
59. J.M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo. *J. Environ. Manage.* 85, 833-846 (2007).
60. A. Bazargan, C.W. Hui, G. McKay. Porous carbons from plastic waste. En: T. Long, B. Voit, O. Okay (eds), *Porous Carbons - Hyperbranched Polymers - Polymer Solvation. Advances in Polymer Science, Volumen 266*, Springer, Cham, pp 1-25, 2013.
61. N.U. Yağşi. Production and characterization of activated carbon from apricot stones. Tesis Doctoral. Middle East Technical University, Turquía, 2004.
62. M. Smisek, S. Cerney. *Active Carbon: Manufacture, Properties and Applications*. Elsevier. Amsterdam, 1970.
63. H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso. *Activated Carbon*. Activated Carbon. Elsevier. Amsterdam, 2006.
64. R.C. Bansal, J.B. Donnet, F. Stoeckli. *Active Carbon*. Marcel Dekker. Nueva York, 1988.
65. H.P. Boehm. *Carbon*. 32, 759-769 (1994).
66. A. Contescu, M. Vass, C. Contescu, K. Putyera, J.A. Schwarz. *Carbon*. 36, 247-258 (1998).
67. C.A. León y León, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic. *Carbon*. 30, 797-811 (1992).
68. M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin. *Carbon*. 37, 1215-1221 (1999).

69. J.A. Menéndez, J. Phillips, B. Xia, L.R. Radovic. *Langmuir*. 12, 4404-4410 (1996).
70. J. Biscoe, B.E. Warren. *J. Appl. Phys.* 13, 364-371 (1942).
71. S. Kasaoka, Y. Sakata, E. Tanaka, R. Naitoh. *Int. Chem. Eng.* 29, 101-114 (1989).
72. C.S. Castro, M.C. Guerreiro, L.C.A. Oliveira, M. Gonçalves, A.S. Anastácio, M. Nazzarro. *Appl. Catal. A-Gen.* 367, 53-58 (2009).
73. M.M. Dubinin. *Zhur. Phys. Chem.* 34, 959 (1960).
74. D.H. Everett. *Pure Appl. Chem.* 31, 577-638 (1972).
75. M.M. Dubinin. En: E. Matijevich (ed), *Progress in Surface and Membrane Science*, Volumen 9, Academic Press, Londres, pp 231-248, 1979.
76. J.R. González-Velasco, J.A. González-Marcos, M.P. González-Marcos, J.I. Gutiérrez-Ortiz, M.A. Gutiérrez-Ortiz. *Cinética Química aplicada. Síntesis*. Madrid, 1999.
77. T. Otowa, R. Tanibata, M. Itoh. *Gas Sep. Purif.* 7, 241-245 (1993).
78. Z.H. Hu, M.P. Srinivasan. *Microporous Mesoporous Mat.* 43, 267-275 (2001).
79. Z.H. Hu, M.P. Srinivasan, Y.M. Ni. *Carbon.* 39, 877-886 (2001).
80. O. Ioannidou, A. Zabaniotou. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 11, 1966-2005 (2007).
81. D. Savova, E. Apak, E. Ekinici, F. Yardim, N. Petrov, T. Budinova, M. Razvigorova, V. Minkova. *Biomass Bioenerg.* 21, 133-142 (2001).
82. B.S. Girgis, S.S. Yunis, A.M. Soliman. *Mater. Lett.* 57, 164-172 (2002).
83. T.Y. Zhang, W.P. Walawender, L.T. Fan, M. Fan, D. Dugaard, R.C. Brown. *Chem. Eng. J.* 105, 53-59 (2004).
84. M.M. Dubinin, E.D. Zaverina, D.P. Timofeeva. *Zhurnal Fiz. Khimii.* 23, 1129-1140 (1949).
85. M.M. Dubinin, E.D. Zaverina, L.V. Radushkevich. *Zhurnal Fiz. Khimii.* 21, 1351-1362 (1947).

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

86. A.R. Reed, P.T. Williams. *Int. J. Energy Res.* 28, 131-145 (2004).
87. N. Mohamad Nor, L.C. Lau, K.T. Lee, A.R. Mohamed. *J. Environ. Chem. Eng.* 1, 658-666 (2013).
88. R. Torregrosa, J.M. Martín-Martínez. *Fuel.* 70, 1173-1180 (1991).
89. F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso. *Carbon.* 29, 999-1007 (1991).
90. N.R. Khalili, M. Campbell, G. Sandi, J. Golaś. *Carbon.* 38, 1905-1915 (2000).
91. M. Jagtoyen, F. Derbyshire. *Carbon.* 31, 1185-1192 (1993).
92. T. Vernersson, P.R. Bonelli, E.G. Cerrella, A.L. Cukierman. *Bioresour. Technol.* 83, 95-104 (2002).
93. F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J.M.D. Tascón. *Polym. Degrad. Stabil.* 75, 375-383 (2002).
94. T. Otawa, M. Yamada, R. Tanibata, M. Kawakami, E.F. Vansant, R. Dewolfs. *Gas Separation Technology.* Elsevier, Amsterdam, pp. 263-270, 1990.
95. Z.H. Hu, E.F. Vansant. *Microporous Mater.* 3, 603-612 (1995).
96. J. Díaz-Terán, D.M. Nevskaja, A.J. López-Peinado, A. Jerez. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 187, 167-175 (2001).
97. M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. *Carbon.* 41, 267-275 (2003).
98. M.A. Lillo-Ródenas, J.P. Marco-Lozar, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 80, 166-174 (2007).
99. G. Busca. *Heterogeneous Catalytic Materials: Solid State Chemistry, Surface Chemistry and Catalytic Behaviour.* Elsevier, Oxford, pp. 1-463, 2014.
100. A. Bernalte García, C. Valenzuela. *Boletín geológico y minero.* 96, 58-61 (1985).
101. *Annual Book of ASTM Standards.* ASTM D 2866-11, Total Ash Content of Activated Carbon.

102. J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger. *Pure Appl. Chem.* 66, 1739-1758 (1994).
103. Ç. Şentorun-Shalaby, M.G. Uçak-Astarlioğlu, L. Artok, Ç. Sarici. *Microporous Mesoporous Mat.* 88, 126-134 (2006).
104. R.L. Tseng, S.K. Tseng. *J. Colloid Interface Sci.* 287, 428-437 (2005).
105. M.L. Martínez, M.M Torres, C.A. Guzmán, D.M. Maestri. *Ind. Crop. Prod.* 23, 23-28 (2006).
106. S.J. Gregg, K.S.W. Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity.* Academic Press, Londres, 1982.
107. *Annual Book of ASTM Standards.* ASTM D 4820-99, Carbon Black-Surface Area by Multipoint B.E.T. Nitrogen Adsorption.
108. H. Marsh. *Fuel.* 44, 253-268 (1965).
109. H. Marsh, B. Rand. *J. Colloid Interface Sci.* 33, 101-116 (1970).
110. W. Rudzinski, D.H. Everett. *Adsorption of gases on heterogeneous surfaces.* Academic Press, Londres, 1991.
111. S. Lowell, J.E. Shields. *Powder Surface Area and Porosity.* 3^o Edición. Chapman & Hall, Nueva York, 1991.
112. M.M. Dubinin. *Chem. Rev.* 60, 235-241 (1960).
113. M.M. Dubinin. En: P.L. Walker (ed.) *Chemistry and Physics of Carbon*, Vol. 2, Marcel Dekker, Nueva York, pp. 51-120, 1966.
114. D. Dollimore, P. Spooner, A. Turner. *Surf. Technol.* 4, 121-160 (1976).
115. J.W. Sutherland. En: R.L. Bond (ed.). *Porous carbon solids*, Academic Press, Nueva York, 1967.
116. S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* 62, 1723-1732 (1940).
117. I. Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.* 40, 1361-1403 (1918).
118. S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309-319 (1938).

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

119. K.S.W. Sing, P.H. Everett, Raw Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska. *Pure Appl. Chem.* 57, 603-619 (1985).
120. D. Dollimore. P. Spooner, A. Turner. *Thermochim. Acta.* 38, 15-26 (1980).
121. I.N. Levine. *Fisicoquímica*, Vol. 1, 5ª Edición. McGraw Hill, Madrid, pp 483-489, 2004.
122. M.M. Dubinin. *Zhurnal Fiz. Khimii.* 39, 1305-1317 (1965).
123. H.F. Stoeckli, F. Kraehenbuehl. *Carbon.* 19, 353-356 (1981).
124. ISO 15901-3:2007. Pore size distribution and porosity of solid materials by mercury porosimetry and gas adsorption — Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption.
125. H.F. Stoeckli, P. Rebstein, L. Ballerini. *Carbon.* 28, 907-909 (1990).
126. M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellés. *Carbon.* 33, 1105-1113 (1995).
127. K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, H. kuwabara. *Carbon.* 30, 1075-1088 (1992).
128. N. Setoyama, T. Suzuki, K. Kaneko. *Carbon.* 36, 1459-1467 (1998).
129. G. Horvath, K. Kawazoe. *J. Chem. Eng. Jpn.* 16, 470-475 (1983).
130. G. Horvath. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 141, 295-304 (1998).
131. R. Evans, U.M.B. Marconi, P. Tarazona. *J. Chem. Phys.* 84, 2376-2399 (1986).
132. C. Lastoskie, K.E. Gubbins, N. Quirke. *J. Phys. Chem.* 97, 4786-4796 (1993).
133. N.A. Seaton, J.P.R.B. Walton, N. Quirke. *Carbon.* 27, 853-861 (1989).
134. O.P. Mahajan, P.L. Walker. Porosity of Coals and Coal Products. En: Jr.C. Karr (ed.). *Analytical Methods for Coal and Coal Products*. Vol. 1. Academic Press, Londres, pp. 125-162, 1978.
135. P.N. Cheremisinoff, F. Ellerbusch (eds.). *Carbon adsorption handbook*. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, 1978.
136. W.M.A.W. Daud, A.H. Houshamnd. *J. Nat. Gas Chem.* 19, 267-279 (2010).

137. H.P. Boehm. Chemical Identification of Surface Groups. En: D.D Eley, H. Pines, P.B. Weisz (eds.). *Advances in Catalysis*, Vol. 16. Academic Press, Londres, pp 179-274, 1966.
138. T.J. Bandosz, C.O. Ania. Surface chemistry of activated carbons and its characterization. En: T.J. Bandosz (ed.). *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Vol. 7, Capítulo 4. Elsevier, 159-229, 2006.
139. M.S. Shafeeyan, W.M.A.W. Daud, A. Houshamnd, A. Shamiri. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 89, 143-151 (2010).
140. V. Gómez-Serrano, F. Piriz-Almeida, C.J. Durán-Valle, J. Pastor-Villegas. *Carbon*. 37, 1517-1528 (1999).
141. A. Barroso-Bogeat, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González. V. Gómez-Serrano. *Energy Fuels*. 28, 4096-4103 (2014).
142. R.T. Yang. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. Wiley Interscience, John Wiley & Sons, Inc., Nueva Jersey, 2003.
143. I.R. Ie, C.H. Hung, Y.S. Jen, C.S. Yuan, W.H. Chen. *Chem. Eng. J.* 229, 469-476 (2013).
144. G. Panthi, M. Park. *J. Hazard. Mater.* 424, 2022.
145. T. Alfatah, E.M. Mistar, M.D. Supardan. *J. Water Process. Eng.* 43, (2021).
146. D.W. Boening. *Chemosphere*. 40, 1335-1351 (2000).
147. E.A. Kim, A.L. Seyfferth, S. Fendorf, R.G. Luthy. *Water Res.* 45, 453-460 (2011).
148. A. Bollen, A. Wenke, H. Biester. *Water Res.* 42, 91-100 (2008).
149. P. Guerra, M. Kim, S. Teslic, M. Alaei, S.A. Smyth. *J. Environ. Manage.* 152, 192-200 (2015).
150. S. Almeida, A. Raposo, M. Almeida-González, C. Carrascosa. *Compr. Rev. Food. Sci. Food Saf.* 17, 1503-1517 (2018).
151. A. Bhatnagar, L. Anastopoulos. *Chemosphere*. 168, 885-902 (2017).
152. N. Li, W.W. Jiang, M. Ma, D.H. Wang, Z.J. Wang. *J. Hazard. Mater.* 320, 289-295 (2016).

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

153. J.H. Kang, F. Kondo, Y. Katayama. *Toxicology*. 226, 79-89 (2006).
154. L.N. Vandenberg, M.V. Maffini, C. Sonnenschein, B.S. Rubin, A.M. Soto. *Endocr. Rev.* 30, 75-95 (2009).
155. N. Genç, Ö. Kılıçoğlu, A.O. Narci. *Environ. Technol.* 38, 424-432 (2017).
156. A. Zafra, M. del Olmo, B. Suarez, E. Hontoria, A. Navalon, J.L. Vilchez. *Water Res.* 37, 735-742 (2003).
157. E. Salamanca-Fernández, M. Rodríguez-Barranco, P. Amiano, J. Delfrade, M.D. Chirlaque, S. Colorado, M. Guevara, A. Jiménez, J.P. Arrebola, F. Vela, N. Olea, A. Agudo, M.J. Sánchez. *Environ. Health*. 20, (2021).
158. Reglamento (UE) 2018/213 de la Comisión.
159. <https://acortar.link/im4SIQ>
160. I. Jiménez-Díaz, A. Zafra-Gómez, O. Ballesteros, N. Navea, A. Navalón, M.F. Fernández, N. Olea, J.L. Vilchez. *J. Chromatogr. B.* 878, 3363-3369 (2010).
161. M.A. Crespín, M. Gallego, M. Valcarcel. *J. Chromatogr. B.* 773, 89-96 (2002).
162. N.S. Abuzaid, G.F. Nakhla. *Sep. Sci. Technol.* 32, 1255-1272 (1997).
163. T.M. Grant, C.J. King. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29, 264-271 (1990).
164. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp115.pdf>
165. A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak. *Chemosphere*. 58, 1049-1070 (2005).
166. <https://acortar.link/rFDEOE>
167. F. Rozada Gómez. Fabricación de adsorbentes a partir de residuos de difícil gestión: caracterización, pruebas de adsorción y regeneración. Tesis Doctoral. Universidad de León, 2005.
168. E.M. Cuerda Correa. Procesos de adsorción para descontaminación ambiental. En: M.Á. Álvarez Merino, F. Carrasco Marín (eds.). *Aplicaciones de adsorbentes y catalizadores en procesos medioambientales y energéticos*. Universidad Internacional de Andalucía, p. 9-52, 2016.
169. S. Lagergren, B.K. Svenska. *Vetensk. Akad. Handl.* 24, 1-39 (1898).

170. Y.S. Ho, G. McKay. *Process Biochem.* 34, 451-465 (1999).
171. D. Kavitha, C. Namasivayam. *Bioresour. Technol.* 98, 14-21 (2007).
172. T.W. Weber, R.K. Chakravorti. *AIChE J.* 20, 228-238 (1974).
173. H. Freundlich. *J. Phys. Chem.* 57, 387-397 (1985).
174. E. Manchón-Vizuete, A. Macías-García, A. Nadal-Gisbert, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano. *Microporous Mesoporous Mat.* 67, 35-41 (2004).
175. V. Gómez-Serrano, M. Adame-Pereira, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28, 24342-24354 (2021).
176. C. Troca-Torrado, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, M. Alfaro-Domínguez, V. Gómez-Serrano. *Fuel Process. Technol.* 92, 206-212 (2011).
177. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2020/>
178. M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, M. Alfaro-Domínguez, V. Gómez-Serrano. *J. Environ. Manage.* 92, 2193-2200 (2011).
179. P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon, K. Nakagawa, S.R. Mukai, H. Tamon. *Carbon.* 41, 157-164 (2003).
180. S. Ogasawara, M. Kuroda, N. Wakao. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 2552-2556 (1987).
181. A. M. Cunliffe, P.T. Williams. *Energy Fuels.* 13, 166-175 (1999).
182. R. Helleur, N. Popovic, M. Ikura, M. Stanciulescu, D. Liu. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 58, 813-824 (2001).
183. Y.R. Lin, H.S. Teng. *Microporous Mesoporous Mat.* 54, 167-174 (2002).
184. K. Nakagawa, A. Namba, S.R. Mukai, H. Tamon, P. Ariyadejwanich, W. Tanthapanichakoon. *Water Res.* 38, 1791-1798 (2004).
185. A. Zabaniotou, P. Madau, P.D. Oudenne, C.G. Jung, M.P. Delplancke, A. Fontana. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 72, 289-297 (2004).
186. W. Tanthapanichakoon, P. Ariyadejwanich, P. Japthong, K. Nakagawa, S.R. Mukai, H. Tamon. *Water Res.* 39, 1347-1353 (2005).
187. P.T. Williams, S. Besler, D.T. Taylor. *Fuel.* 69, 1474-1482 (1990).

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

188. Z.H. Li, J. Zhang, S.J. Chen. *Express Polym. Lett.* 2, 695-704 (2008).
189. G. López, M. Olazar, M. Artetxe, M. Amutio, G. Elordi, J. Bilbao. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 85, 539-543 (2009).
190. J.F. González, J.M. Encinar, C.M. González-García, E. Sabio, A. Ramiro, J.L. Canito, J. Ganan. *Appl. Surf. Sci.* 252, 5999-6004 (2006).
191. S. Galvagno, G. Casciaro, S. Casu, M. Martino, C. Mingazzini, A. Russo, S. Portofino. *Waste Manage.* 29, 678-689 (2009).
192. P. González-García. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 82, 1393-1414 (2018).
193. N.A. Bakar, N. Othman, Z.M. Yunus, W.A.H. Altowayti, M. Tahir, N. Fitriani, S.N.A. Mohd-Salleh. *Environ. Technol. Innov.* 22, 101445 (2021).
194. F. Lian, B. Xing, L. Zhu. *J. Colloid Interface Sci.* 360, 725-730 (2011).
195. R. Mendoza-Carrasco, E.M. Cuerda-Correa, M.F. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano. *J. Environ. Manage.* 181, 522-535 (2016).
196. K. László. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 265, 32-39 (2005).
197. K. László, P. Podkościelny, A. Dabrowski. *Appl. Surf. Sci.* 252, 5752-5762 (2006).
198. K. Nakagawa, S.R. Mukai, T. Suzuki, H. Tamon. *Carbon.* 41, 823-831 (2003).
199. N.V. Sych, N.T. Kartel, N.N. Tsyba, V.V. Strelko. *Appl. Surf. Sci.* 252, 8062-8066 (2006).
200. F. Rodríguez-Reinoso. *Carbon.* 36, 159-175 (1998).
201. C. Valenzuela-Calahorra, A. Bernalte-García, V. Gómez-Serrano, M.J. Bernalte-García. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 12, 61-70 (1987).
202. J.F. Byrne, H. Marsh. *Introductory Overview.* En: J.W. Patrick (ed.). *Porosity in Carbons: characterization and applications.* Edwards Arnold, Londres, pp 1-48, 1995.
203. P. Bermejo da Costa. *Aplicación de la espectroscopía infrarroja al estudio de materiales carbonosos.* P.F.C. Escuela de Ingenierías Industriales, UEx, 2001.

204. V. Gómez-Serrano, M.C. Fernández-González, M.L. Rojas-Cervantes, M.F. Alexandre-Franco, A. Macías-García. *Bull. Mat. Sci.* 26, 721-732 (2003).
205. V. Gómez-Serrano, M.C. Fernández-González, M. Alexandre-Franco, A. Macías-García. *Ann. Chim.-Sci. Mat.* 30, 77-94 (2005).
206. K.J. Powell, P.L. Brown, R.H. Byrne, T. Gajda, G. Hefter, S. Sjöberg, H. Wanner. *Pure Appl. Chem.* 77, 739-800 (2005).
207. C.H. Scuracchio, D.A. Waki, M.L.C.P. da Silva. *J. Therm. Anal. Calorim.* 87, 893-897 (2007).
208. E. Kwon, M.J. Castaldi. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5996-6002 (2009).
209. T. Amari, N.J. Themelis, I.K. Wernick. *Resour. Policy.* 25, 179-188 (1999).
210. W. Kaminsky, C. Mennerich. *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 58, 803-811 (2001).
211. J. Yang, S. Kaliaguine, C. Roy. *Rubber Chem. Technol.* 66, 213-229 (1993).
212. A. Brems, J. Baeyens, C. Vandecasteele, R. Dewil. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 61, 721-731 (2011).
213. G.S. Miguel, J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola. *Appl. Catal. B-Environ.* 64, 209-219 (2006).
214. C. Gamlin, N.K. Dutta, N. Roy-Choudhury, D. Kehoe, J. Matison. *Thermochim. Acta.* 367-368, 185-193 (2001).
215. C. Valenzuela Calahorro. *Introducción a la Química Inorgánica.* MacGraw Hill, Interamericana de España, Madrid, 1999.
216. E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher. *Structure Determination of Organic Compounds. Tables of Spectral Data.* Springer, Berlín, Heidelberg, 2009.
217. A. Macías-García, C. Valenzuela-Calahorro, V. Gómez-Serrano, A. Espinosa-Mansilla. *Carbon.* 31, 1249-1255 (1993).
218. J. Coates. *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach.* En: R.A. Meyers (ed.). *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2000.
219. P.T. Williams, E.A. Williams. *Energy Fuels.* 13, 188-196 (1999).

CAPÍTULO 6. BIBLIOGRAFÍA

220. N. Dimitrov, L.K. Krehula, A.P. Siročić, Z. Hrnjak-Murgić. *Polym. Degrad. Stabil.* 98, 972-979 (2013).
221. P.T. Williams. *Waste Manage.* 33, 1714-1728 (2013).
222. R.A. Meyers. *Coal desulfurization*. Marcel Dekker Inc., Nueva York, 1977.
223. D. Susa, J. Haydary. *Chem. Pap.* 67, 1521-1526 (2013).
224. K. Unapumnuk, T.C. Keener, M. Lu, F. Liang. *Fuel.* 87, 951-956 (2008).
225. M. López-Manchado, L. Torre, J.M. Kenny. *Rubber Chem. Technol.* 73, 694-705 (2000).
226. N.B Sanches, S.N. Cassu, M.F. Diniz, R.D.C.L. Dutra. *Polimeros.* 24, 269-275 (2014).
227. D. Li, H. Haneda. *Chemosphere.* 51, 129-137 (2003).
228. Y. Kim, D.J. Jang. *RSC Adv.* 3, 16945–16948 (2013).
229. C. Cruz-Vázquez, F. Rocha-Alonzo, S.E. Burruel-Ibarra, M. Barboza-Flores, R. Bernal, M. Inoue. *Appl. Phys. A-Mater. Sci. Process.* 79, 1941-1945 (2004).
230. A. Takamura, K. Inoue, T. Sakai. *Conversion of Refuse Energy, First International Conference*. Montreux, Suiza, 1975.
231. H. Darmstadt, C. Roy, S. Kaliaguine. *Carbon.* 32, 1399-1406 (1994).
232. A.G. Buekens. *Conserv. Recycling.* 1, 247-271 (1977).
233. H.S. Teng, Y.C. Lin, L.Y. Hsu. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 50, 1940-1946 (2000).
234. H.S. Teng, M.A. Serio, M.A. Wójtowiez, R. Bassilakis, P.R. Solomon. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 3102-3111 (1995).
235. M. Takesue, H. Hayashi, R.L. Smith. *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 55, 98-124 (2009).
236. G. Lopez, M. Olazar, M. Amutio, R. Aguado, J. Bilbao. *Energy Fuels.* 23, 5423-5431 (2009).
237. M. Ruiz-Fernández, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano. *Adsorption.* 17, 621-629 (2011).

238. E.J. Aylas Orejón, G. Picasso Escobar, M. del R. Sun Kou. Rev. Soc. Quím. Perú. 82, 339-351 (2016).
239. P. Rodríguez Estupiñan, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraján. Afinidad. 565, 49-56 (2014).
240. C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith. J. Chem. Soc. 3973-3993 (1960).
241. C.F. Baes, R.S. Mesmer. The Hydrolysis of Cations. John Wiley & Sons, Nueva York, 1976.
242. H. Remy. Treatise on Inorganic Chemistry. Vol. 2. Elsevier, Amsterdam, 1956.
243. J. Emsley. The Elements. Clarendon Press, Oxford, 1989.
244. M.B. Desta. J. Thermodyn. 375830 (2013).
245. J.C. Bailar Jr., H.J. Emeléus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson. Comprehensive Inorganic Chemistry. Vol. 3. Pergamon Press, Oxford, 1973.
246. I. Bautista-Toledo, M.A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, F.J. Vegas Fernández. Environ. Sci. Technol. 39, 6246-6250 (2005).
247. <https://www.aguasresiduales.info/revista/articulos/tratamiento-de-efluentes-acuosos-con-contaminantes-emergentes>

