



# UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

## TESIS DOCTORAL

**Preparación y caracterización de carbón activado a partir de residuos de biomasa y su utilización en tratamientos de descontaminación del agua.**

*Ahmedou Idriss Bah  
Badajoz, 2012*



**UNIVERSIDAD DE EXTREMADURA**

Departamento de Química Orgánica e Inorgánica

## **Tesis Doctoral**

---

---

**Preparación y caracterización de carbón activado a partir de residuos de biomasa y su utilización en tratamientos de descontaminación del agua.**

---

---

*Ahmedou Idriss Bah*

*Badajoz, 2012*



**DEPARTAMENTO DE  
QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA**

Campus Universitario  
Avda. de Elvas, s/n  
06071-BADAJOS  
Tf. +34-924-289382 y 289395

EDUARDO MANUEL CUERDA CORREA, Director del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Extremadura,

**AUTORIZA** la presentación de la memoria titulada “PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE RESIDUOS DE BIOMASA Y SU UTILIZACIÓN EN TRATAMIENTOS DE DESCONTAMINACIÓN DEL AGUA” por AHMEDOU IDRIS BAH para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Extremadura e

**INFORMA** que el trabajo en ella contenido se ha realizado íntegramente en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de esta Facultad bajo la dirección de los Doctores Vicente Gómez Serrano, Eduardo Manuel Cuerda Correa y Mostafa Stitou.

Y para que así conste y a los efectos oportunos, expido el presente en Badajoz, a 26 de julio de 2012.

Firmado: Dr. Eduardo Manuel Cuerda Correa  
Director del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica.



**DEPARTAMENTO DE  
QUÍMICA ORGÁNICA E INORGÁNICA**

Campus Universitario  
Avda. de Elvas, s/n  
06071-BADAJOS  
Tf. +34-924-289382 y 289395

VICENTE GÓMEZ SERRANO, EDUARDO MANUEL CUERDA CORREA, Catedrático y Profesor Titular, respectivamente, del Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Extremadura y MOSTAFA STITOU, Professeur del Departamento de Química de la Universidad Abdel Malek Essaadi-Tetuán-Marruecos.

**INFORMAN:**

Que el trabajo de investigación que se expone en la presente Memoria, Titulada “PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE RESIDUOS DE BIOMASA Y SU UTILIZACIÓN EN TRATAMIENTOS DE DESCONTAMINACIÓN DEL AGUA”, que presenta AHMEDOU IDRIS BAH, se ha realizado en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Extremadura bajo nuestra dirección, y

**AUTORIZAN:**

Su presentación como Tesis Doctoral para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Extremadura.

Y para que así conste, firman el presente conjuntamente en Badajoz, a 26 de julio de 2012

Dr. Vicente Gómez Serrano

Dr. Eduardo Manuel Cuerda Correa

Dr. Mostafa Stitou



## AGRADECIMIENTO

*Me gustaría que estas líneas sirvieran para expresar mi más profundo y sincero agradecimiento a todas aquellas personas que, con su ayuda, han colaborado en la realización del presente trabajo, en especial a mis directores de Tesis, los Dres. Vicente Gómez Serrano, Eduardo Manuel Cuerda Correa y Mostafa Stitou, por la dedicación mostrada hacia mi formación, así como por todas sus orientaciones, consejos y el seguimiento y la supervisión continúa, pero sobre todo por la motivación y el apoyo recibido a lo largo de estos años.*

*Gracias a Carmen Fernández González y María Alexandre Franco, por estar siempre dispuestas a solucionar mis problemas con la mejor de las sonrisas. Gracias de corazón, y sabéis que si este trabajo ve la luz es en gran parte por su desinteresada y abnegada colaboración.*

*Quisiera hacer extensiva mi gratitud a mis compañeros de laboratorio en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la Universidad de Extremadura, especialmente a mi compañero de despacho Adrián, a Almudena, Raúl y César, por la amistad que me han mostrado durante todos estos años.*

*También quiero agradecer a la Agencia Española de Cooperación Internacional al Desarrollo (AECID) por la financiación de los proyectos y la beca.*

*Un agradecimiento muy especial merece la comprensión, paciencia y el ánimo recibidos de mi familia y amigos, sobre todo mi madre, hermanos y mi mujer.*

*A todos ellos, muchas gracias.*



## *Dedicatoria*

*Me gustaría dedicar esta Tesis a toda mi familia. Para mis padres Idriss y Fatimatou, por su comprensión y ayuda en todos los momentos. Me han enseñado a encarar las adversidades sin perder nunca la dignidad ni desfallecer en el intento. Me han dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi perseverancia y mi empeño, y todo ello con una gran dosis de amor y sin pedir nunca nada a cambio.*

*Para mi mujer Nguia, a ella especialmente le dedico esta Tesis. Por su paciencia, por su comprensión, por su empeño, por su fuerza, por su amor, por ser tal y como es.... porque la quiero. Es la persona que más directamente ha sufrido las consecuencias del trabajo realizado. Realmente ella me llena por dentro para conseguir un equilibrio que me permita dar el máximo de mí. Nunca le podré estar suficientemente agradecido.*

*Para mi hijo, Yacob. Su nacimiento ha coincidido con el último año de la Tesis. Él es lo mejor que nunca me ha pasado, y ha venido a este mundo para darme el último empujón para terminar el trabajo. Es sin duda mi referencia para el presente y para el futuro.*

*A todos ellos, muchas gracias de todo corazón.*



---

# *ÍNDICE*

---



# ÍNDICE

## CAPÍTULO 1

<b>1. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>3</b>
1.1. El carbón activado .....	3
1.2. Historia del CA.....	5
1.3. Materias primas utilizadas en la producción del CA.....	8
1.4. Transformaciones químicas y físico-químicas durante la pirólisis.....	10
1.4.1. Descomposición térmica de los materiales vegetales .....	10
1.4.1.1. Pirólisis .....	11
1.4.1.2. La carbonización.....	13
1.4.2. Transformación de un material vegetal en CA .....	13
2. Preparación del CA .....	17
2.1. Activación física.....	17
2.1.1. Etapa de carbonización .....	18
2.1.2. Etapa de activación .....	19
2.2. Activación química.....	22
3. Estructura y naturaleza química de la superficie del CA .....	26
3.1. Estructura porosa de un CA.....	27
3.2. Composición química .....	30
4. El fenómeno de adsorción .....	32
4.1. La fisisorción .....	33
4.2. La quimisorción.....	34
5. Caracterización de los carbones activados .....	35
5.1. Análisis elemental .....	35
5.2. Análisis Térmico .....	36
5.3. Microscopía Electrónica de barrido (MEB) .....	36
5.4. Adsorción física de gas (N <sub>2</sub> a 77K).....	37
5.4.1. Isotermas de adsorción.....	37
5.4.2. Teoría de Langmuir .....	40
5.4.3. Teoría de Brunauer, Emmet y Teller (BET) .....	42
5.4.4. Teoría del llenado del volumen de microporos.....	44
5.4.5. Determinación de la superficie y el volumen de poros.....	48

5.4.5.1. Cálculo de la superficie partir de la ecuación de Langmuir.....	48
5.4.5.1. Cálculo de la superficie a partir de la ecuación de BET .....	49
5.4.5.2. Cálculo de la superficie a partir de la ecuación de DR.....	51
5.5. Método de Horvath-Kawazoe.....	52
5.6. Método DFT .....	53
5.7. Porosimetría de mercurio.....	55
5.8. Densidades por desplazamiento de helio y mercurio .....	56
5.9. Espectroscopía infrarroja.....	57
5.10. pH del punto de carga cero ( $pH_{pcc}$ ).....	58
6. Aplicaciones .....	58
6.1. El carbón activo en tratamientos de aguas.....	59
6.2. El cromo como contaminante .....	60

## CAPÍTULO 2

<b>2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO.....</b>	<b>65</b>
2.1 Objetivos.....	65
2.2 Plan de trabajo .....	66

## CAPÍTULO 3

<b>3. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>71</b>
3.1. Materiales de partida .....	71
3.1.1. Procedencia.....	71
3.1.2. Estudios iniciales .....	72
3.1.2.1. Adecuación .....	72
3.1.2.2. Análisis elemental.....	73
3.1.2.3. Análisis térmico .....	73
3.2. Preparación del CA.....	74
3.2.1. Hornos.....	74
3.2.2. Métodos de preparación del CA .....	78
3.2.2.1. Por el método de activación física .....	78
3.2.2.1.1. Etapa de carbonización .....	78
3.2.2.1.2. Etapa de activación .....	78

3.2.2.2. Por el método de activación química.....	80
3.2.2.2.1. Impregnación .....	80
3.2.2.2.2. Carbonización .....	82
3.2.2.2.3. Lavado .....	82
3.2.2.3. Notaciones .....	85
3.3. Caracterización del CA.....	87
3.3.1. Análisis elemental.....	88
3.3.2. Análisis termogravimétrico.....	88
3.3.3. Microscopía electrónica de barrido.....	89
3.3.4. Adsorción física de gases.....	89
3.3.5. Porosimetría de mercurio.....	90
3.3.6. Medida de las densidades de mercurio y helio .....	91
3.3.6.1. Densidad de mercurio .....	91
3.3.6.2. Densidad de helio.....	92
3.3.7. Espectroscopía FT-IR .....	93
3.3.8. pH del punto de carga cero .....	94
3.3.9. Softwares .....	95
3.4. Aplicaciones .....	95
3.4.1. Adsorción de Cr(III) .....	95
3.4.1.1. Estudio de la cinética .....	96
3.4.1.2. Estudio del equilibrio de adsorción .....	97
3.4.1.3. Análisis de las disoluciones .....	97
3.5. Gases y reactivos utilizados.....	99

## CAPÍTULO 4

<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>103</b>
4.1. Preparación de carbón activado a partir de madera de olivo. Caracterización .....	103
4.1.1. Adecuación y estudio de la madera de olivo .....	103
4.1.1.1 Estudio granulométrico.....	103
4.1.1.2. Análisis elemental.....	107
4.1.1.3. Comportamiento térmico .....	107
4.1.2. Preparación y caracterización del carbón activado.....	110
4.1.2.1. Por el método de activación física .....	110

4. 1.2.1.1. En aire .....	110
4.1.2.1.1.1. Preparación .....	110
4.1.2.1.1.2. Caracterización .....	111
4.1.2.1.1.2.1. Morfología .....	111
4.1.2.1.1.2.2. Textura porosa .....	112
4.1.2.1.1.2.3. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base .....	116
4. 1.2.1.2. En dióxido de carbono .....	118
4.1.2.1.2.1. Preparación .....	118
4.1.2.1.2.2. Caracterización .....	119
4.1.2.1.2.2.1. Morfología .....	119
4.1.2.1.2.2.2. Textura porosa .....	120
4.1.2.1.2.2.2.1. Serie O-D-Tt .....	120
4.1.2.1.2.2.2.2. Serie O-D-TA .....	123
4.1.2.1.2.2.3. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base .....	127
4.1.2.1.2.2.3.1. Serie O-D-Tt .....	127
4.1.2.1.2.2.3.2. Serie O-D-TA .....	128
4.1.2.1.3. En vapor de agua .....	129
4.1.2.1.3.1. Preparación .....	129
4.1.2.1.3.2. Caracterización .....	130
4.1.2.1.3.2.1. Textura porosa .....	130
4.1.2.1.3.2.2. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base .....	134
4.1.2.2. Por el método de activación química.....	135
4.1.2.2.1. Con ácido fosfórico.....	135
4.1.2.2.1.1. Preparación .....	135
4.1.2.2.1.2. Caracterización .....	136
4.1.2.2.1.2.1. Textura porosa .....	136
4.1.2.2.1.2.2. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base .....	140
4.1.2.2.2. Con cloruro de cinc.....	142
4.1.2.2.2.1. Preparación .....	142
4.1.2.2.2.2. Caracterización .....	143
4.1.2.2.2.2.1. Textura porosa .....	143
4.1.2.2.2.2.2. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base .....	146
4.1.2.2.3. Con hidróxido de potasio.....	147
4.1.2.2.3.1. Preparación .....	147

4.1.2.2.3.2. Caracterización .....	148
4.1.2.2.3.2.1. Textura porosa .....	148
4.1.2.2.3.2.2. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base .....	151
4.2. Preparación de carbón activado a partir de madera de higuera. Caracterización .....	152
4.2.1. Adecuación y estudio de la madera de higuera .....	152
4.2.1.2. Análisis elemental.....	155
4.2.1.3. Comportamiento térmico.....	156
4.2.2. Preparación y caracterización de los carbones activados .....	157
4.2.2.1. Por el método de activación física .....	157
4.2.2.1.1. En aire.....	157
4.2.2.1.1.1. Preparación .....	157
4.2.2.1.1.2. Caracterización .....	158
4.2.2.1.1.2.1. Textura porosa .....	158
4.2.2.1.1.2.2. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base .....	162
4.2.2.1.2. En dióxido de carbono.....	164
4.2.2.1.2.1. Preparación .....	164
4.2.2.1.2.2. Caracterización .....	165
4.2.2.1.2.2.1. Textura porosa .....	165
4.2.2.1.2.2.1.1. Serie H-D-Tt .....	165
4.2.2.1.2.2.1.2. Serie H-D-TA .....	168
4.2.2.1.2.2.2. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base .....	172
4.2.2.1.2.2.1.1. Serie H-D-Tt .....	172
4.2.2.1.2.2.1.2. Serie H-D-TA .....	173
4.2.2.1.3. En vapor de agua .....	174
4.2.2.1.3.1. Preparación .....	174
4.2.2.1.3.2. Caracterización .....	174
4.2.2.1.3.2.1. Textura porosa .....	174
4.2.2.1.3.2.2. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base .....	178
4.2.2.2. Por el método de activación química.....	179
4.2.2.2.1. Con ácido fosfórico .....	179
4.2.2.2.1.1. Preparación .....	179
4.2.2.2.1.2. Caracterización .....	180
4.2.2.2.1.2.1. Textura porosa .....	180
4.2.2.2.1.2.2. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base .....	183

4.2.2.2.2. Con cloruro de cinc.....	184
4.2.2.2.2.1. Preparación .....	184
4.2.2.2.2.2. Caracterización .....	186
4.2.2.2.2.2.1. Análisis elemental.....	186
4.2.2.2.2.2.2. Análisis morfológico.....	186
4.2.2.2.2.2.3. Comportamiento térmico .....	187
4.2.2.2.2.2.4. Textura porosa .....	188
4.2.2.2.2.2.5. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base .....	193
4.2.2.2.3. Con hidróxido de potasio.....	194
4.2.2.2.3.1. Preparación .....	194
4.2.2.2.3.2. Caracterización .....	195
4.2.2.2.3.2.1. Textura porosa .....	195
4.2.2.2.3.2.2. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base .....	198
4.3. Aplicación: Adsorción de cromo (III) en disolución.....	199
4.3.1. Estudio de la cinética del proceso de adsorción .....	199
4.3.1.1. Ajuste al modelo de pseudo-primer orden .....	204
4.3.1.2. Ajuste al modelo de pseudo-segundo orden .....	206
4.3.1.3. Ajuste al modelo de difusión intraparticular.....	207
4.3.1.4. Ajuste al modelo de Bangham .....	209
4.3.2. Determinación de las funciones termodinámicas de activación .....	211
4.3.3. Estudio del equilibrio del proceso de adsorción .....	213
4.3.3.1. Ajuste a la ecuación de Langmuir.....	218
4.3.3.2. Ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Freundlich .....	222
4.3.4. Aspectos termodinámicos del proceso de adsorción .....	224
4.3.5. Funciones termodinámicas diferenciales del proceso de adsorción .....	226

## CAPÍTULO5

<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>233</b>
---------------------------	------------

## ANEXO

<b>ANEXO I .....</b>	<b>241</b>
----------------------	------------

---

***CAPÍTULO 1***  
***INTRODUCCIÓN***

---



## 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. El carbón activado

Es probable que en los últimos años el carbono haya sido el elemento químico que ha tenido un mayor protagonismo a nivel científico. Ello se ha debido no sólo al descubrimiento primero de los fullerenos (forma más estable del carbono tras el diamante y el grafito) y más recientemente del grafeno (hidrocarburo aromático policíclico formado por un número infinito de anillos exclusivamente de seis átomos de carbono), sino también a las numerosas investigaciones que se han llevado a cabo sobre las dos formas alotrópicas naturales de este elemento (diamante y grafito) y sobre las formas artificiales como las fibras (material compuesto por hilos en forma de hebra de baja densidad y muy resistente y duradero) y los nanotubos (estructuras tubulares cuyo diámetro es del orden del nanómetro) y sobre un material carbonoso como el carbón activado (material poroso, CA). El CA tiene un gran número de aplicaciones, utilizándose en procesos de separación y almacenamiento de gases, catálisis y tratamientos de descontaminación del agua. Se ha definido como un material amorfo de carbono, que se prepara para que presente un elevado grado de desarrollo de su porosidad y una superficie específica muy elevada<sup>1</sup>. Al CA no es fácil asignarle una fórmula química determinada<sup>2</sup>. El término activado se refiere a que en su preparación se efectúan tratamientos con unas sustancias y en unas condiciones para que el producto que resulta al final del proceso posea mejores propiedades y comportamientos<sup>3</sup>. En base a su observación visual, se puede considerar que el CA es una espuma sólida formada por gránulos que poseen una gran superficie interna y un elevado volumen de poros estrechos (conocidos como microporos) y que, debido a estas propiedades, es capaz de adsorber grandes cantidades de compuestos orgánicos e inorgánicos presentes en fase gaseosa o en fase líquida<sup>4</sup>.

El CA es uno de los adsorbentes técnicamente más importantes y más utilizados debido a su alta capacidad de adsorción y su bajo coste. La tecnología actual requiere una producción muy grande de carbones activados con características apropiadas para

---

<sup>1</sup> R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli. "Active Carbon". Marcel Dekker, Inc. New York (1988).

<sup>2</sup> D. Cuhadaroglu, O. A. Uygun.. Afr J Biotechnol, 7 (2008) 3703.

<sup>3</sup> A. F. M. Gómis, Tesis: "Carbón Activado a partir de cascara de almendra". Univ. Alicante, España, (1982).

<sup>4</sup> N. U. Yağşi. Tesis: "Production and characterization of activated carbon from apricot stones". The Middle East Technical University-Turkey (2004).

cada aplicación en particular. Una gran parte de CA se regenera y se puede llegar a utilizar cientos o incluso miles de veces.

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

Debido al gran interés de los carbones activados, se han realizado muchas investigaciones sobre la preparación de carbones activados, su caracterización y su aplicación en la descontaminación del agua y aire. En este sentido, hace unos años se consideró, por parte del grupo de investigación “Adsorbentes Carbonosos-Adsorción” de la Universidad de Extremadura que podía ser de interés emprender proyectos de investigación que aborasen:

- la preparación de CA a partir de residuos agroindustriales abundantes en Extremadura y el norte de Marruecos,
- su caracterización físico-química
- y el estudio de la eliminación de contaminantes en disolución acuosa con miras a su posible aplicación en la descontaminación de efluentes industriales.

Dichos proyectos fueron financiados por la Agencia Española de Cooperación Internacional al Desarrollo (AECID) a través de los proyectos de investigación de referencias A/014110/07, A/018701/08, A/029223/09 y A/031015/10 y parte de los resultados obtenidos constituyen el trabajo del que se da cuenta en esta Memoria de Tesis Doctoral.

## 1.2. Historia del CA

El uso por primera vez del CA se remonta tan atrás en la Historia que resulta prácticamente imposible que se pueda datar con absoluta certeza. Parece que se aplicó por primera vez en medicina y que el producto se preparaba principalmente a partir de madera, que era parcialmente carbonizada. La primera noticia que se tiene al respecto es del año 1150 a. J.C.<sup>5</sup>, que es cuando en un papiro se menciona que en la antigua Teba se empleaba carbón de madera en ciertas prácticas médicas<sup>6</sup>. Con posterioridad, en el año 400 a. J.C, hay constancia de la utilización del CA por Hipócrates, quien recomienda filtrar el agua con carbón vegetal para eliminar malos olores y sabores y prevenir enfermedades como la epilepsia, clorosis y ántrax<sup>7</sup>. Pero también en la misma época los fenicios utilizaban carbón para el tratamiento de agua. En el año 450 a.C. los barcos fenicios almacenaban el agua para beber en barriles de madera parcialmente carbonizada por su cara interna. Esta fue la primera vez que se utilizó carbón en el tratamiento del agua, manteniéndose esta misma práctica hasta el siglo XVII con el fin de prolongar el suministro de agua y mantenerlo en condiciones potables durante los viajes transoceánicos.

En el año 157 d. J. C. Galeno usó carbones de origen animal y vegetal en el tratamiento de una amplia variedad de padecimientos.

Así continuó aplicándose el CA de manera casi empírica hasta que en 1773 C. W. Scheele<sup>8</sup> midió los volúmenes de varios gases que eran adsorbidos por carbones obtenidos por diferentes métodos. Este hecho fue importante ya que marcó el inicio de la caracterización del poder adsorbente del carbón.

En 1785 Lowitz<sup>9,10</sup> realizó diferentes estudios sobre la adsorción de vapores de sustancias orgánicas por CA.

Sin embargo, la primera aplicación documentada del empleo del CA en tratamientos de corrientes gaseosas se remonta al año 1793, cuando el Dr. D.M. Kehl<sup>11</sup> utilizó el

---

<sup>5</sup> F. R. Reinoso. En (J. Weitkamp, ed.) "Handbook of Porous Solids", Wiley-VCH Publisher, 3 (2002) New York (1766).

<sup>6</sup> D. Luna, A. González, M. Gordon, N. Martínez. *ContactoS* 64 (2007) 39.

<sup>7</sup> A. Dabrowski. *Adv. Colloid Interfac.* 93 (2001) 135.

<sup>8</sup> C.W. Scheele. *C. A. Von der Luft, D. Feuer*, 1773; ver: *Ostwald's Klassiker der exakten Wiss.* 58 (1894).

<sup>9</sup> T. Lowitz. *Crell's Chem. Ann.* 1 (1786) 211.

<sup>10</sup> T. Lowitz. *Crell's Chem. Ann.* 2 (1788) 36.

carbón vegetal para reducir los olores emanados por la gangrena. El mismo doctor también recomienda filtrar el agua con carbón vegetal<sup>12</sup>. Un año después, en 1794, aparece la primera aplicación industrial del CA en Inglaterra por una empresa dedicada al refinado del azúcar, que utilizaba este material como agente decolorante para los jarabes. No obstante, el método de preparación del CA permaneció en secreto durante 17 años. No fue hasta 1811 cuando Figuiet dio a conocer los primeros avances conseguidos mediante modificación de las propiedades de otros carbones diferentes<sup>13</sup>. Asimismo, comparó la utilidad del carbón tradicional de origen vegetal con otro carbón de origen mineral y comprobó que este último carbón era el que poseía una mayor capacidad de adsorción para su utilización en la industria azucarera, empleándose desde entonces el mismo en sustitución del carbón vegetal.

En 1822, Bussy<sup>14</sup> estudió la influencia del material de partida (vegetal o mineral), el tamaño de partícula y las condiciones de calentamiento sobre las propiedades decolorantes del carbón. Observó que la carbonización del material de partida a una temperatura muy elevada o durante tiempos de calentamiento muy prolongados reducían de forma drástica la capacidad adsorbente del producto.

A la vista de los resultados obtenidos hasta entonces sobre las propiedades adsorbentes del CA, la alcaldía de Londres ordenó en 1854 que se instalaran filtros de carbón vegetal en los sistemas de ventilación de las cloacas debido a la emisión de olores desagradables, siendo ésta la primera aplicación a gran escala del CA como adsorbente en retención y eliminación de gases. Las primeras máscaras hechas con filtros de CA se prepararon en 1872 para su empleo en la industria química para evitar la inhalación de vapores de mercurio.

En los años posteriores, varios científicos investigaron la producción de CA a partir de diferentes precursores. En 1865, J. Hunter<sup>15</sup> prepara CA a partir de cáscara de coco, mientras que Winsor y Swindells<sup>16</sup> utilizan con este mismo fin papel de filtro desechado.

---

<sup>11</sup> D. M. Kehl. "Observations et Journal sur la Physique, de Chimie et d'Historie Naturelle et des Arts", Tomo XLII, París, (1793).

<sup>12</sup> E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke. Appl Catal. (1998)

<sup>13</sup> R. E. Kirk, D.F. Othmer. "Enciclopedia de Tecnología Química", UTEHA, Barcelona, 3 (1961) 583.

<sup>14</sup> A. Bussy. Journal de Pharmacie et des Sciences Accessoires 8 (1822) 257.

<sup>15</sup> J. Hunter. J Chem Soc, 18 (1865) 285.

<sup>16</sup> F. Derbyshire, M. Jagtoyen, M. Thwaites. En(J.W. Patrick, ed.) Edward Arnold, London (1995).

Sin embargo, el término adsorción no fue utilizado hasta 1881 por Kaysar<sup>17</sup> para describir la forma en que el CA era capaz de retener gases. Por las mismas fechas, aproximadamente, un científico ruso, R. Von Ostrejko<sup>18</sup>, es quien sienta las bases para el desarrollo comercial del CA y por esta razón en numerosas ocasiones se ha considerado que es el inventor del CA. Este investigador preparó carbón activado por los mismos métodos prácticamente que se emplean en nuestros días. Como resultado de sus trabajos, en 1901 patentó dos métodos diferentes de preparación de CA. Uno de estos métodos consistía en la carbonización de materiales lignocelulósicos con cloruros de metales, que es lo que se hoy conoce como el método de activación química. En el otro método proponía efectuar una gasificación suave de productos carbonizados con vapor de agua o CO<sub>2</sub>, que es el método actual de activación física.

Durante la primera Guerra Mundial comenzaron a utilizarse las armas químicas y ello tuvo como consecuencia la necesidad urgente de desarrollar filtros eficientes de CA para su empleo en las máscaras anti-gas. En 1915, Zelinsky<sup>19</sup> fue el primero en sugerir, como medio de protección contra dichos gases, el empleo de CA preparado a partir de cáscara de coco en la fabricación de dichos filtros. Entonces, se produjo un gran desarrollo industrial del CA para su utilización en la adsorción de gases y en tratamientos de potabilización del agua<sup>12</sup>.

Desde los años 30 del siglo XX hasta nuestros días se ha venido utilizando CA en tratamientos de potabilización del agua para el control del sabor y el olor. Sin embargo, cada vez son mayores y más variadas las aplicaciones del CA. Además de su utilización en tratamientos de depuración de aguas (potabilización, industriales y residuales), también se emplea en las industrias azucarera, química y farmacéutica. En muchos casos con el CA se consigue eliminar o recuperar compuestos orgánicos (tintes, disolventes, etc.) del agua o purificar el aire. De hecho, el carbón activado es el adsorbente por excelencia, prácticamente universal. Su elevada capacidad de adsorción frente a un amplio espectro de sustancias de naturaleza orgánica e inorgánica junto con la facilidad de regeneración para su posterior reutilización permite efectuar un tratamiento barato y eficaz en múltiples aplicaciones, en muchas de las cuales es un producto prácticamente insustituible. Por otra parte, como se verá después, el CA

---

<sup>17</sup> H. Kayser. Ann. d. Phys. u. Chemie XII (1881) 526.

<sup>18</sup> R. von Ostrejko. German Patent 136 (1901) 792.

<sup>19</sup> N.V. Keltsev. "Principles of Adsorption Technology", WNT, Warsaw (1980).

puede prepararse a partir de un gran número de materias primas (a saber, residuos de origen forestal, agrícola o industrial), que en muchos casos apenas si son utilizadas con otro fin y que esta posible aplicación de los mismos puede contribuir a su valorización.

En la actualidad se preparan de manera global cada año, alrededor de 40000 toneladas de carbón activado, para lo que se requieren aproximadamente un millón de toneladas de materia prima<sup>20</sup>. La demanda mundial de CA había llegado a 1,2 millones de toneladas en 2010 y se prevé que aumente anualmente un 9.0% hasta 2014<sup>21</sup>. Los mercados más florecientes en el mundo se encuentran en EEUU, Europa occidental, Japón y China (Fig.1.1).



**Figura 1.1.** Distribución de la producción mundial del CA.

### **1.3. Materias primas utilizadas en la producción del CA**

La calidad del CA (superficie específica, distribución de tamaño de poros, etc.) y por lo tanto las propiedades de adsorción están directamente relacionadas con la naturaleza de la materia prima, el tipo de método de producción y las condiciones de preparación.

De forma general, cualquier material que presente un alto contenido de carbono es susceptible de ser utilizado como materia prima en la preparación de CA, Así pueden emplearse maderas<sup>22,23,24,25</sup>, aserrín<sup>26</sup>, cáscaras<sup>27,28,29</sup>, olote de maíz<sup>30</sup>, algas<sup>31</sup>,

---

<sup>20</sup> E. Adler. Wood Sci Technol, 11(1977) 169.

<sup>21</sup> World Activated Carbon Industry Study with Forecasts to 2010 & 2015 (Freedonia Group: <http://www.freedoniagroup.com/brochure/20xx/2064smwe.pdf>. fecha de consulta 29 de marzo de 2012)

<sup>22</sup> M. Lopez, M. Labady, J. Laine. Carbon 34(6) (1996) 825.

<sup>23</sup> J. Barkauskas, S. Taulkus, A. Kareiva. J Anal Appl Pyrol 71(1) (2004) 201.

semillas<sup>32,33,34,35,36</sup>, polímeros<sup>37,38,39,40,41,42</sup>, asfalto<sup>43</sup> o carbón bituminoso<sup>44</sup>, entre muchos otros materiales

Los precursores más comúnmente utilizados en la práctica comercial son turba, carbón mineral, lignito, madera y subproductos agrícolas como cáscaras de frutos secos, huesos de frutas y casi cualquier materia orgánica con un gran porcentaje de carbono<sup>3</sup>. Sin embargo, con una selección adecuada de las condiciones de activación, se puede preparar casi cualquier estructura porosa a partir de diversas materias primas<sup>45,46</sup>, debiendo elegir la combinación más adecuada a la economía del proceso. En la práctica, las mejores materias primas para la preparación del CA contienen una mínima cantidad de materia inorgánica, tienen una vida de almacenamiento larga, son suficientemente resistentes como para mantener sus propiedades en condiciones de uso, se pueden obtener a un bajo costo, y, obviamente, deben ser capaces de generar un producto activado de alta calidad<sup>1</sup>.

Como resultado, la madera (130.000 toneladas / año) es la fuente más común para la producción de CA, seguida de cerca por el carbón mineral (100.000 toneladas). La cáscara de coco (35.000 toneladas) y la turba (35.000 toneladas) también se utilizan en

<sup>24</sup> N. Tancredi, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J. Rodríguez. *Fuel* 75(15) (1996) 1701.

<sup>25</sup> E. M. Cuerda-Correa, M.A. Díaz-Díaz, A. Macías-García, J. Gañán-Gómez. *Appl Surf Sci* 252 (2006) 6042.

<sup>26</sup> Y. Muñoz, R. Arrigada, G. Soto-Garrido, R. Garía. *J Chem Technol Biot* 78 (12) (2003) 1252.

<sup>27</sup> K. Kadirvelu, C. Nmasivayam. *Adv Environ Res* 7(2) (2003) 471.

<sup>28</sup> M. C. Baquero, L. Giraldo, J. C. Moreno, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón. *J Anal App Pyrol* 70(2) (1997) 779.

<sup>29</sup> M Ahmedna, M. M. Johns, S. J. Clarke, W. E. Mrshall, R. M. Rao. *J Sci Food Agr* 75 (1) (1997) 117.

<sup>30</sup> A. Abdel-Nasser El-Hendawy. *App Surf Sci* 252 (2005) 287.

<sup>31</sup> A. Thomas, D. B. Volesky, A. Mucci. *Water Res* 37(18) (2003) 4311.

<sup>32</sup> M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, F. Caturla, M.J. Sellés. *Carbon* 33(8) (1995) 1105.

<sup>33</sup> A. Gürses, Ç. Dogar, S. Karaca, M. Açıkyldiz, R. Bayrak. *J Hazard Mater* 131 (2006) 254.

<sup>34</sup> C. A. Basar. *J Hazard Mater* 135(1) (2006) 232.

<sup>35</sup> R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marín, D. Fairén-Jiménez, C. Moreno-Castilla. *Micropor Mesopor Mat* 92 (2006) 64.

<sup>36</sup> J. Guo, A. Chong Lua. *Micropor Mesopor Mat* 32(1999) 111.

<sup>37</sup> A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García, J.M.D. Tascón *Carbon* 41(6) (2003) 1181.

<sup>38</sup> P. E. Fanning, M. Albert Vannice. *Carbon* 31(5) (1991) 721.

<sup>39</sup> H. Teng, Sheng-Chi Wang. *Carbon* 38 (6) (2000) 817.

<sup>40</sup> Y. Hanzawa, K. Kaneko, R. W. Pekala, M. S. Dresselhaus. *Langmuir* 12 (1996) 6167.

<sup>41</sup> M. J. B. Evans, E. Hlliop, J. A. F. MacDonald. *Carbon* 37(2) (1999) 269.

<sup>42</sup> H. Teng, E. M. Suuberg. *J Phys Chem-Us* 97 (1993) 478.

<sup>43</sup> M. I. Kandah, R. Shawabkeh, M. Ar'ef Al-Zboon. *App Surf Sci* 253 (2) (2006) 821.

<sup>44</sup> J. Sun, E. J. Hippo, H. Marsh, W. S. O'Brien, J. C. Crelling. *Carbon* 35(3) (1997) 341.

<sup>45</sup> J.C. Abram, "The characteristics of activated carbon". *The water Res Inglaterra* (1973).

<sup>46</sup> K. Hachimot, K. Miura, F. Yoshikawa, I. Imat, *Proc. Design and Dev.* 18 (1979) 72.

grandes cantidades. Los carbones activados producidos a partir de diferentes materias primas pueden tener cualidades adsorbentes muy diferentes.

Los CA no se pueden considerar como carbono puro, sino que también contienen cierta cantidad de impurezas en función del tipo de materia prima. Cabe señalar que las características de adsorción de CA para determinados usos pueden verse significativamente influenciadas por cantidades incluso muy pequeñas de ceniza. Por lo tanto, la materia prima debe poseer un contenido en cenizas lo más pequeño posible y, es de desear que la materia prima tenga un coste relativamente bajo<sup>3</sup>.

Dados los elevados requerimientos energéticos para la fabricación de estos productos, la tendencia a seguir es buscar la economía del proceso utilizando materias primas especialmente baratas y aprovechables, tales como residuos forestales y agrícolas que reúnen en principio las características adecuadas como materia prima para la preparación de CA. Las materias primas empleadas en este estudio son la madera de olivo y de higuera.

El olivo (*Olea europaea*, L) se ha cultivado durante siglos en prácticamente todas las regiones de clima mediterráneo y de alta exposición solar. Esto incluye grandes áreas de países europeos como España, Grecia e Italia, y otros países no europeos, como el Magreb, Australia, Chile o Perú.

La higuera (*Ficus carica*, L) es ampliamente conocida por su fruto comestible a través de su área de dispersión natural en el Mediterráneo y la región de Oriente Medio, norte de la India, y también en otras áreas del mundo con un clima similar, incluyendo el sur y el oeste de los Estados Unidos, el sudeste de Canadá, el noreste de México y amplias áreas de Argentina, Australia, Chile y Sudáfrica.

### **1.4. Transformaciones químicas y físico-químicas durante la pirólisis**

#### **1.4.1. Descomposición térmica de los materiales vegetales**

Tang y Bacon<sup>47</sup> han demostrado que la celulosa, hemicelulosa y lignina experimentan una descomposición térmica en un rango de temperatura bien definido. Con el uso de técnicas tales como espectroscopia de absorción, difracción de rayos X

---

<sup>47</sup> M.M. Tang, R. Bacon. Carbon 2 (1964) 211.

(RX), análisis termogravimétrico, el estudio de la evolución de los gases durante la descomposición térmica y el estudio de las propiedades físicas, estos autores postulan un mecanismo para la conversión de la celulosa en carbón. Este mecanismo consta de cuatro etapas sucesivas:

- (a) la desorción de agua adsorbida hasta 150°C,
- (b) la pérdida de agua estructural de celulosa entre 150 y 300°C,
- (c) la ruptura de las cadenas o despolimerización, y la interrupción de los enlaces C-C y C-O entre 240 y 400°C y
- (d) la aromatización a partir de 400°C, lo que se traduce en la formación de capas de tipo grafito.

En su estudio, Tang y Bacon asumieron ciertas simplificaciones del proceso y siempre trabajaron con velocidades de calentamiento muy lentas. Sin embargo, podemos suponer que la descomposición térmica de las plantas es el resultado de la descomposición de cada uno de sus componentes por separado. Por lo tanto, se puede considerar que este proceso se lleva a cabo a través de tres etapas principales:

- (a) la descomposición térmica de la hemicelulosa entre 200 y 260°C
- (b) la descomposición de la celulosa entre 240 y 350°C y
- (c) finalmente la degradación de la lignina entre 280 y 500°C<sup>48</sup>.

Si el calentamiento se realiza en una atmósfera oxidante se produce la combustión del material. Al final de esta combustión se obtiene una cierta cantidad de sólidos inorgánicos que constituyen las cenizas (la composición de las cenizas se expresa como un porcentaje del peso inicial). Esta cantidad de peso (normalmente comprendida entre 0 y 15%) estará siempre presente en el CA. Si el calentamiento se lleva a cabo bajo una atmósfera inerte el proceso que tiene lugar se conoce como pirólisis.

#### **1.4.1.1. Pirólisis**

Tal como se acaba de indicar, la pirólisis es el proceso por el que una muestra se somete a temperaturas elevadas bajo una atmósfera inerte, a fin de obtener un producto sólido carbonoso, así como compuestos volátiles (líquidos y gaseosos). El propósito de

---

<sup>48</sup> E. Soltes, T. Elder. CRC press, Boca Raton, FL, 1981.

la pirólisis es obtener un producto de alto contenido en carbono, con una microporosidad incipiente que luego se puede desarrollar en el proceso de activación.

En el estudio de la pirólisis hay una serie de factores externos (ver Tabla 1) que influirán en el mismo y otros que dependen únicamente de la naturaleza del material de partida.

**Tabla 1.** Factores que influyen en el proceso de pirólisis.

Variables externas (para todos los procesos de pirólisis)	Variables internas (específicas del material)
- Velocidad de calentamiento (°C/min)	- Descomposición térmica de los componentes químicos (°C)
- Temperatura final (°C)	- Conductividad térmica (Jm/ s/ °C): tamaño de partículas
- Tiempo de residencia (h o min)	- pre-tratamiento realizado en el material original

El producto de la pirólisis está fuertemente influenciado por la velocidad de calentamiento y la temperatura final. Para velocidades de calentamiento bajas se obtiene, en general, una baja proporción de compuestos volátiles y en cierta medida se retiene la estructura original<sup>48</sup>. Lo contrario se observa al aumentar la velocidad de calentamiento. La temperatura final determina la pérdida de masa<sup>49</sup> y el aspecto de la superficie del carbón. Para determinar la temperatura final ideal se deben tener en cuenta los tres parámetros siguientes:

- (a) Existe una temperatura de pirólisis para cada material a partir de la cual el rendimiento final del proceso permanece constante.
- (b) La temperatura final mínima para los materiales vegetales es aquella a la cual se forman las capas poliaromáticas.
- (c) El producto final presenta una microporosidad máxima a una temperatura fija, pero diferente para cada materia<sup>50</sup>.

Conviene además tener en cuenta que el valor de la conductividad térmica está directamente relacionado con el tamaño de las partículas. En consecuencia, el tiempo de

---

<sup>49</sup> C.E. Byrne, D.C. Nagle. Carbon 35 (2) (1997) 267.

<sup>50</sup> E. Fernandez, T.A. Centeno, F. Stoeckli. Ads Sci Tech 19 (8) (2001) 645.

residencia mínimo necesario corresponde al tiempo de igualdad de la temperatura entre el exterior y el interior de la partícula en cuestión.

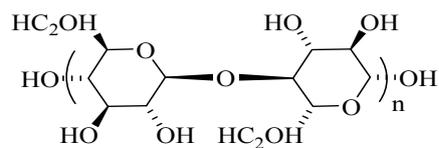
#### 1.4.1.2. La carbonización

Es un proceso en el cual los materiales de partida van a ser modificados de modo que se produce.<sup>48</sup>

- (a) El enriquecimiento en carbono y la pérdida de volátiles.
- (b) El desarrollo de la porosidad interna como consecuencia de la pérdida de volátiles.
- (c) El progresivo enriquecimiento en carbono del material con la consiguiente formación de un sólido rígido.
- (d) Una tendencia hacia la grafitización en dos dimensiones con el incremento de la temperatura y lógicamente hacia el cierre de la porosidad inicial.

#### 1.4.2. Transformación de un material vegetal en CA

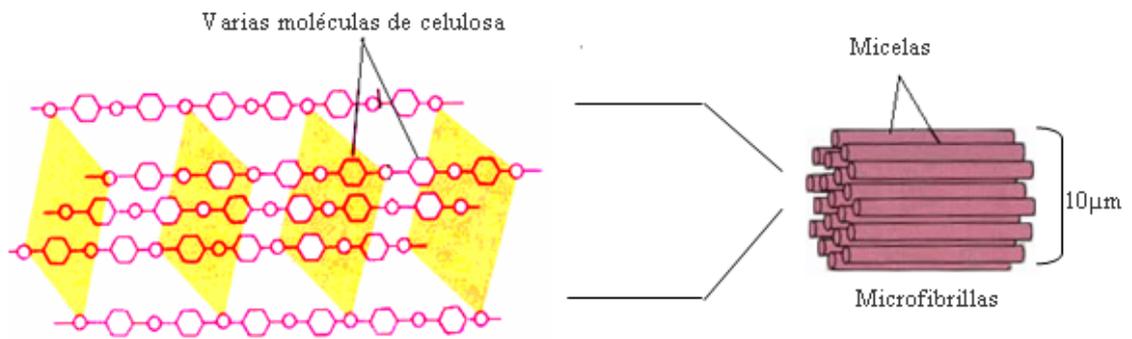
La pared celular de las células vegetales consta esencialmente de cuatro componentes: celulosa, hemicelulosa, lignina y pectina. La celulosa es una estructura polimérica lineal compuesta de residuos de glúcidos unidos por enlaces  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) (Fig.1.2).



**Figura 1.2.** Representación esquemática de un enlace  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) de glucosa en una estructura celulósica.

Debido a esta orientación, la conformación de la estructura general es lineal (Fig.1.2). Varias moléculas de celulosa se agrupan en paquetes y obtenemos estructuras llamadas "micelas" como se muestra en Fig.1.3 Las micelas se agrupan en paralelo y

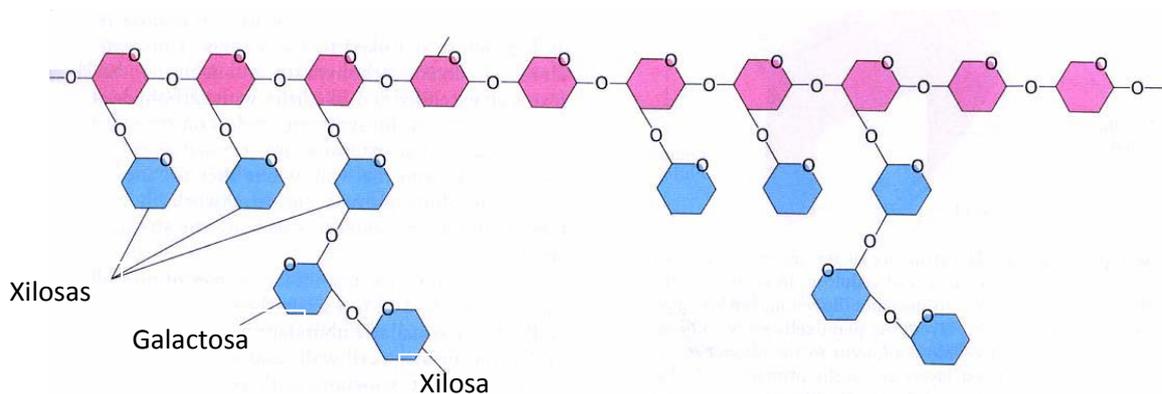
están enlazadas transversalmente por enlaces de hidrógeno para formar las "microfibrillas" de unas pocas micras de diámetro<sup>51</sup>.



**Figura 1.3.** Estructura de la celulosa en las paredes celulares de las plantas.

Varias moléculas de celulosa forman micelas agrupadas en microfibrillas.

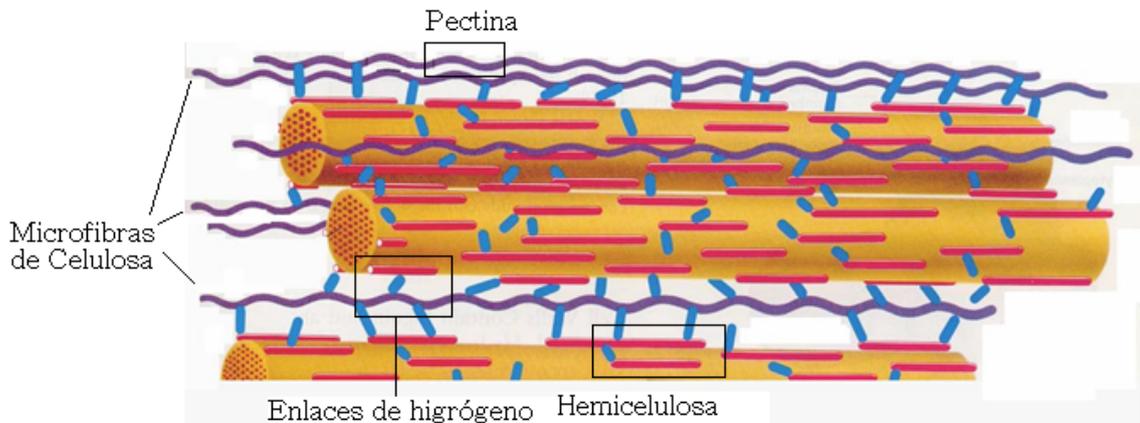
La hemicelulosa y las pectinas son perpendiculares a estas microfibrillas y están dispuestas formando una red. La hemicelulosa se compone de aproximadamente 50 unidades de azúcares simples, donde el componente mayoritario es xilano, unidos por enlaces  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) glucosídicos. La columna vertebral de la hemicelulosa es similar a la de la celulosa, pero puede tener enlaces cruzados de hexosas (glucosa, manosa, galactosa) y/o pentosas (xilosa y arabinosa) y también ácidos aromáticos como se ve en Fig.1.4.



**Figura1.4.** Estructura de la hemicelulosa. Las unidades de glucosa se muestran en color rosa y algunos ejemplos de las bifurcaciones de diferentes azúcares en azul.

<sup>51</sup> J. Darnell, H. Lodish, D. Baltimore. "Molecular Cell Biology", 2<sup>nd</sup> ed Scientific American Books, Distributed by W.H. Freeman and Company (1990).

La hemicelulosa se une a la celulosa por enlaces de hidrógeno en la superficie de las microfibras (Fig.1.5). Las pectinas y hemicelulosa están enlazadas de forma cruzada, lo que conduce a una red en la pared celular vegetal<sup>51</sup>.



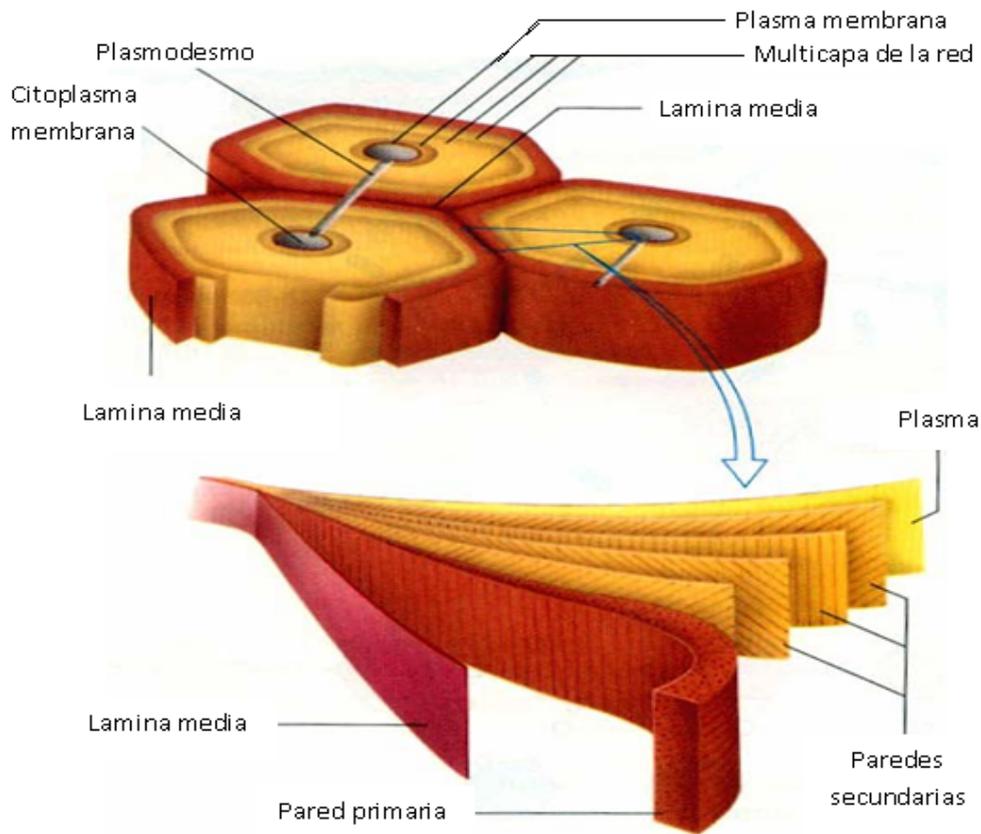
**Figura 1.5.** Estructura de interconexiones de los polímeros mayoritarios en la pared de células vegetales.

Para definir el cuarto componente, la lignina, se debe tener en cuenta que la pared celular de las células vegetales se divide en tres paredes secundarias cercanas a la célula que se denominan S1, S2 y S3 (Fig.1.6) constituidas principalmente de celulosa, hemicelulosa y una proporción de lignina inferior al 20%<sup>51</sup>.

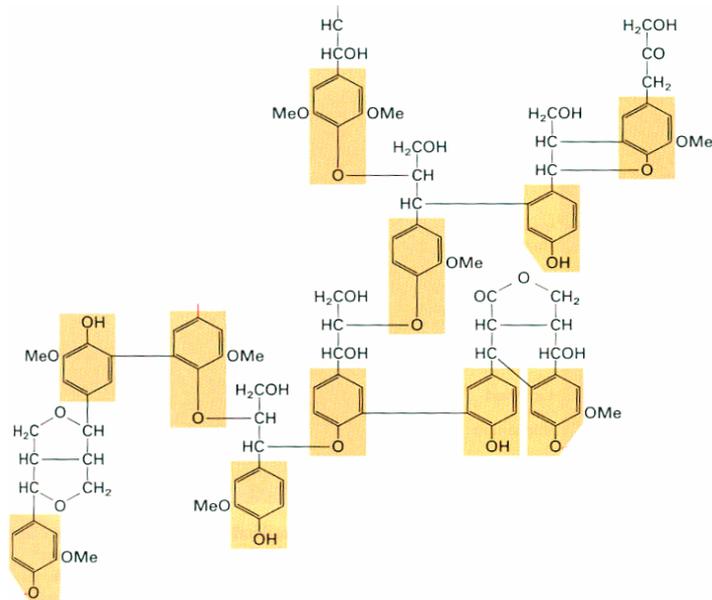
La diferencia entre las tres paredes secundarias se debe a la diferencia de dirección de las fibrillas de celulosa. Si seguimos hacia el exterior, después de las paredes secundarias se encuentra la pared primaria constituida por hemicelulosa, pectinas y un porcentaje aproximado al 50% de lignina.

Finalmente, llegamos a la lamela media, que contiene alrededor del 70% de lignina. Este último es un polímero insoluble en agua constituido por radicales fenólicos (Fig.1.7)<sup>51</sup>.

La lignina es un material de apoyo, especialmente abundante en la madera, donde también se encuentra en grandes proporciones en las paredes primarias y secundarias.



**Figura 1.6.** Estructura de una pared celular vegetal



**Figura 1.7.** Estructura de una molécula de lignina con enlaces covalentes formados entre diferentes grupos fenólicos. Los átomos subrayados en rojo están enlazados con otros grupos.

Cada uno de los componentes descritos aquí se encuentra en las plantas en una proporción específica. Así, la proporción de celulosa, hemicelulosa y lignina puede condicionar en cierta medida las propiedades de un CA obtenido a partir de un material vegetal determinado.

## 2. Preparación del CA

El CA se obtiene de un proceso cuidadosamente controlado de deshidratación, carbonización y oxidación de sustancias orgánicas. La pirólisis de la materia prima con la exclusión de aire y sin adición de agentes químicos por lo general produce un material inactivo con una superficie específica del orden de unos pocos  $\text{m}^2/\text{g}$  y una capacidad de adsorción baja. El proceso de activación permite mejorar y aumentar el área superficial, lo que hace posible preparar un carbón con una gran capacidad de adsorción.

Como se ha señalado, desde **la época de R.Von Ostrejko** la preparación de CAs suele llevarse a cabo siguiendo dos estrategias o métodos diferentes. El primero de ellos, conocido como activación física, aprovecha el efecto oxidante de ciertos gases como por ejemplo  $\text{CO}_2$ , vapor de agua, aire, etc. a elevadas temperaturas (del orden de 800 a 950°C, salvo en el caso del aire) sobre materiales previamente carbonizados. El segundo, llamado activación química, se basa en la acción deshidratante de ciertos compuestos químicos como el cloruro de cinc, ácido fosfórico, hidróxido de potasio, etc., sobre la materia prima sin carbonización anterior.

### 2.1. Activación física

Llamada también activación térmica, es un proceso en el cual el producto carbonizado desarrolla una estructura porosa a nivel nanométrico con una gran área superficial, debido a un tratamiento térmico con un consumo elevado de energía en presencia de gases oxidantes como el vapor de agua<sup>44</sup>,  $\text{CO}_2$ <sup>24,52</sup>, aire<sup>30,43</sup>, ozono<sup>53</sup>, etc.

---

<sup>52</sup> M. M. Johns, W. E. Marshall, C. A. Toles. *J Chem Technol Biot* 71(2) (1998) 131.

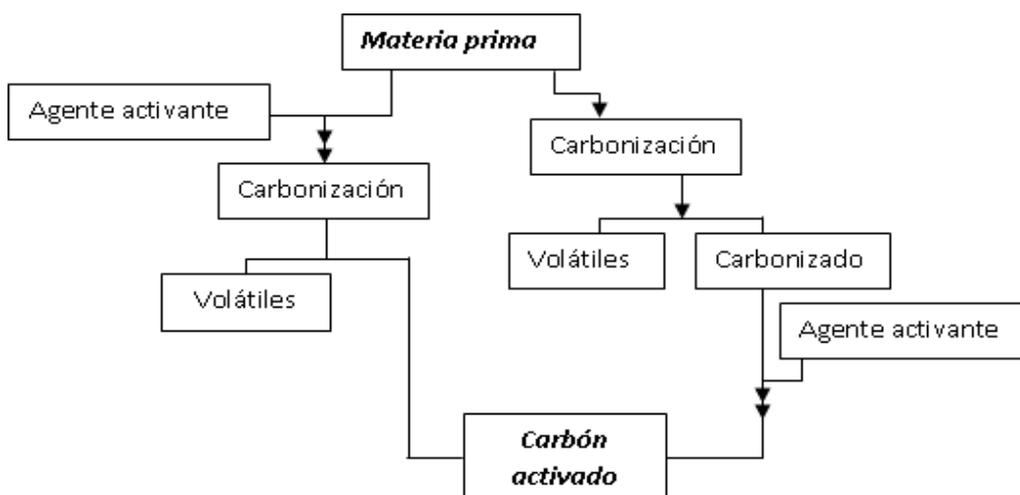
<sup>53</sup> R. H. Bradley, I. Sutherland, E. Sheng. *J Chem Soc, Faraday Transactions* 91 (1995) 3201.

El proceso de activación física se puede realizar en una o dos etapas de calentamiento. En la (Fig.1.8) se presenta un esquema de los dos procesos. En la activación en una etapa (o activación directa) la materia de partida se introduce en el equipo de procesamiento y la carbonización y la gasificación del carbonizado ocurren de manera secuencial en el mismo equipo. Este método fue utilizado en algunos reactores continuos<sup>54</sup> y se utiliza para precursores con alto contenido en carbono.

En la activación en dos etapas se realiza inicialmente la carbonización de la materia prima; el carbonizado obtenido es retirado y se lleva posteriormente a otro reactor, donde se realiza el proceso de activación.

### **2.1.1. Etapa de carbonización**

La carbonización y la pirólisis son términos que se refieren ambos a la degradación térmica de la materia prima, haciendo énfasis el primero en la formación del carbonizado y sus propiedades y el segundo en la formación y propiedades de la fase volátil<sup>55</sup>. La temperatura de carbonización es en la mayoría de los casos menor de 800°C. Esta etapa del proceso es importante en la preparación de la estructura porosa para su posterior activación.



**Figura 1.8.** Esquema de los dos procesos de activación física.

---

<sup>54</sup> F. Derbyshire, M. Jagtoyen, M. Thwaites. In: Jr. W. Patric (ed.), "Porosity in carbons: characterizations and applications", Edward Arnold, UK, 1<sup>st</sup> ed., (1995).

<sup>55</sup> Brandosz, T. (ED): "Activated carbon surfaces in Environmental Remediation" Kidlington, Oxford, Elsevier, (2006).

En la etapa de carbonización se calienta el material de partida en atmósfera inerte a temperaturas finales que pueden ser de hasta 800-950°C (a altas temperaturas suele haber fenómenos que conducen a pérdida de porosidad). En esta etapa la mayoría de los elementos unidos al carbono, oxígeno e hidrógeno son los primeros que se eliminan en forma gaseosa durante la pirólisis del material de partida y el residuo sólido se enriquece en carbono. La calidad y el rendimiento del carbonizado dependen del material de partida y de diferentes variables de operación, como la velocidad de calentamiento, la temperatura final, el flujo o la naturaleza del gas inerte, etc. Los átomos de carbono liberados se van agrupando en formaciones cristalográficas ordenadas. Estas unidades cristalográficas se disponen en forma irregular dejando huecos o intersticios entre ellas dando lugar a una porosidad primaria.

### **2.1.2. Etapa de activación**

Mediante una activación posterior del producto carbonizado utilizando CO<sub>2</sub>, vapor de agua, aire, etc. se consigue un más alto nivel de porosidad en el producto obtenido. El desarrollo de la porosidad es debido a la penetración del agente oxidante en la estructura interna del carbonizado y la eliminación de parte de los átomos de carbono mediante una serie de reacciones que dan lugar a la apertura y el ensanchamiento de los poros inaccesibles<sup>56,57</sup>.

La activación con vapor de agua abre en primer lugar los poros obstruidos en el carbonizado y desarrolla los microporos y después solo se sigue por la ampliación de los microporos desarrollados, lo que se traduce en menor desarrollo de la microporosidad y un mayor desarrollo de la meso y macroporosidad. Sin embargo, la activación con CO<sub>2</sub>, básicamente, desarrolla la microporosidad<sup>58</sup>. A temperaturas superiores a 750°C el vapor de agua y el dióxido de carbono son oxidantes moderados y eliminan los átomos de carbono en forma de CO y/o CO+H<sub>2</sub>.

---

<sup>56</sup> F. Rodriguez-Reinoso, In Handbook of porous solids; Schuth, F.; Sing, K. S. W.; Weitkamp, J.; Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 3(2002).

<sup>57</sup> F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio. Adv Colloid Interfac 76-77 (1998 ) 271.

<sup>58</sup> F. Rodriguez-Reinoso, In Marsh, H., Heintz E. A., Rodriguea-reinoso F. (editors), "Introduction to carbon technologies", Spain, Secretariado de publicaciones (1997) 35.

Las reacciones principales del carbono con el vapor de agua y el CO<sub>2</sub> son endotérmicas<sup>59</sup>, tal como se indica a continuación:



Para la activación con vapor de agua, dos reacciones adicionales también son posibles. A las altas temperaturas utilizadas para este tipo de activación, la reacción de desplazamiento agua-gas puede ser catalizada en la superficie de carbono como sigue:



El gas de hidrógeno así formado puede ser adsorbido en los sitios de la superficie, lo que conlleva que la activación sea más lenta.

La otra reacción posible en la activación con vapor de agua es la de metanación, que se puede representar como sigue:



Ambas reacciones son exotérmicas, pero la reacción heterogénea agua-gas es dominante y el proceso global es endotérmico.

En las condiciones de activación (alrededor de 800°C) el agua, en forma de gas, hace posible el equilibrio siguiente:



Dado que la molécula de CO<sub>2</sub> es mucho mayor que H<sub>2</sub>O, la reactividad depende también del tamaño de la molécula del adsorbato. Así, el CO<sub>2</sub> tiene una lenta difusión a través del sistema poroso, difícil acceso a los microporos y en general una cinética de reacción más lenta. Las reacciones de gasificación [2.1.1] y [2.1.2] tienen entalpías positivas. Gracias a las altas temperaturas y también a la combustión de los productos gaseosos CO y H<sub>2</sub>, formados *in situ* de acuerdo con las reacciones [2.1.6] y [2.1.7], dichas reacciones [2.1.1] y [2.1.2] se favorecen termodinámicamente:

---

<sup>59</sup>H. Muhlen, K. H. Van Heek, In "Porosity in carbons: Characterization and applications"; Patrick, W. J. (ed.), Halsted Press, 1<sup>st</sup> ed, London, UK (1995).



Independientemente del tipo de gas utilizado en la gasificación, la combustión de carbono siempre tiene lugar según la reacción [2.1.8]:



Se puede observar que el CO<sub>2</sub> o el vapor de H<sub>2</sub>O no conducen a una "retro-formación" durante el proceso. Se observa también que a temperaturas alrededor de 800°C, el O<sub>2</sub> reacciona 100 veces más rápido que el H<sub>2</sub>O o el CO<sub>2</sub><sup>60</sup>.

En caso de que la reacción se controle químicamente (es decir, cuando el CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O están presentes simultáneamente), se ha podido comprobar que sólo se produce la combustión (reacción con O<sub>2</sub>) y el desarrollo de la porosidad es prácticamente nulo.

La reacción de activación se lleva a cabo en la superficie que rodea a la partícula, es decir, donde la partícula se encuentra en contacto con la corriente del gas activante. En este punto la reacción se controla mediante un proceso de transferencia de masa que implica la difusión de CO<sub>2</sub> o vapor de H<sub>2</sub>O hacia el volumen de gas (bulk), incluso en el caso del CO<sub>2</sub> y del H<sub>2</sub>O retro-formados. La igualdad entre la transferencia de masa y la transferencia de energía trae como consecuencia que la temperatura real en la superficie del carbón sea inferior que la de la corriente de gas.

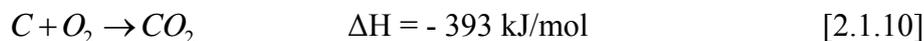
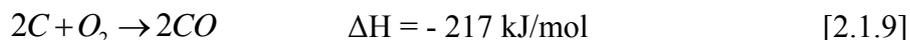
Arriagada et al.<sup>61</sup> analizaron la activación de los huesos de melocotón y madera de eucalipto con vapor de agua y CO<sub>2</sub>. Llegaron a la conclusión de que el vapor de agua promueve el desarrollo de micro y mesoporos, mientras que el CO<sub>2</sub> promueve selectivamente el desarrollo de microporos.

Una mezcla de CO<sub>2</sub> y vapor de agua se utiliza a menudo para la activación a escala industrial.

<sup>60</sup> P.L. Walker, J. F. Rusinko, L.G. Austin. *Advan Catal.* 11, (1959) 133.

<sup>61</sup> R. Arriagada, R. Garcia, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso. *Micropor Mesopor Mat* 8 (1997) 123.

Las reacciones implicadas en el ataque de un material oxidante carbonizado por el O<sub>2</sub> son las siguientes:



Ambas reacciones son altamente exotérmicas y generan “puntos calientes” dentro del material, lo que no facilita el control de la temperatura del horno. Este método de activación es, en consecuencia, menos utilizado.

Los carbones activados físicamente no presentan impurezas relacionadas con el agente activante empleado.

## 2.2. Activación química

En esta activación el precursor se hace reaccionar con un agente químico activante. La activación química implica las siguientes etapas: molienda y clasificación del material de partida, mezcla del precursor con el agente activante (impregnación), tratamiento térmico en atmósfera inerte entre 350 y 900 °C, lavado y secado del CA para eliminar los restos del agente activante. Existen numerosos compuestos que podrían ser usados como agentes activantes, entre los que cabe destacar ZnCl<sub>2</sub><sup>33,62,63</sup>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub><sup>28,32,64,65</sup>, KOH<sup>(30,35,39,41,66,67,68)</sup>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>25,43,69</sup>, HNO<sub>3</sub><sup>38, 70,71</sup>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub><sup>70</sup>, H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>70</sup> y NaOH<sup>72</sup>. Sin embargo, de entre todos ellos los más usados industrialmente son el cloruro de cinc (ZnCl<sub>2</sub>), el ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) y, más recientemente, el hidróxido de potasio (KOH). En comparación con la activación física, el mecanismo de

---

<sup>62</sup> M. Olivares-Marín, C. Fernández-Gonzalez, A. Macías, V. Gómez-Serrano. *App Surf Sci* 252 (17) (2006) 5967.

<sup>63</sup> T. Yang, A. Chong Lua. *Mater Chem Phys* 100 (2) (2006) 438.

<sup>64</sup> B. Corcho-Corral, M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, V. Gómez Serrano, A. Macías-García. *App Surf Sci* 252(17) (2006) 5961.

<sup>65</sup> S. Timur, I. Cem Kantarli, E. Ikizoglu, J. Yanik. *Energy & Fuels* 20 (2006) 2636.

<sup>66</sup> J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben. “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy”. Edited by: J. Chastain, R.C. King, Jr. Published by: Physical Electronics, Inc.

<sup>67</sup> J.M. Rosas, J. Bedia, J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero. *Ind Eng Chem Res* 47 (2008) 1288.

<sup>68</sup> X. Wu, L.R. Radovic. *Carbon* 44 (2006) 141.

<sup>69</sup> D. Mohan, P. K. Singh. *Water Res* 36(9) (2002) 2304.

<sup>70</sup> A. A. El-Hendawy, S.E. Samra, B.S Girgis. *Colloid Surface A* 180(3) (2001) 209.

<sup>71</sup> J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, J. J. M. Órfao. *Carbon* 37(9) (1999) 1379.

<sup>72</sup> P. J. M. Carrott, M. M. L. R. Carrott, P.A.M. Mourão. *J Anal App Pyrol* 75 (2) (2006) 120.

activación química no se ha explicado tan claramente<sup>73</sup> pero la característica común de estas sustancias es su acción deshidratante que orienta la descomposición pirolítica hacia una menor formación de alquitranes y aumenta el rendimiento en sólido<sup>58,74,75, 76</sup>. Los tres agentes químicos antes citados tienen una forma particular de desarrollar la porosidad, siendo la relación agente químico/precursor la variable más influyente. Esta relación de impregnación (también denominada proporción de impregnación o coeficiente de impregnación) se define como el cociente entre el peso de agente activante y el de materia prima, en base seca. Cuando se utilizan pequeñas relaciones de impregnación el incremento de volumen de poros en el producto final se considera que es debido al aumento del volumen de microporos<sup>77</sup>. Cuando el coeficiente de impregnación es elevado se produce un incremento del número de poros de mayor diámetro en detrimento de los microporos. Por lo tanto, si esta variable se ajusta adecuadamente se puede conseguir una estructura porosa más o menos definida.

La activación química transcurre según un mecanismo diferente de la activación física, basado en la degradación que el agente activante ejerce sobre la materia prima, lo que genera una masa plástica. Esta masa se calienta en ausencia de oxígeno hasta la temperatura adecuada, teniendo ahora lugar la deshidratación<sup>77</sup>

El cloruro de zinc fue utilizado como el primer agente químico para este tipo de activación. Se ha recogido en la bibliografía que el cloruro de zinc produce CA con una mayor área específica que el producido mediante el uso de ácido fosfórico<sup>78</sup>. Sin embargo, la activación con ácido fosfórico es ampliamente preferida sobre el cloruro de cinc porque éste tiene un impacto ambiental negativo y el CA producido no se puede utilizar en las industrias alimentaria y farmacéutica<sup>79</sup>.

El  $ZnCl_2$  modifica la pirólisis de los materiales lignocelulósicos promoviendo la deshidratación y la aromatización del material a temperaturas más bajas que cuando el

---

<sup>73</sup> D. Lozano-Castello, M.A. Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano. Carbon 39 (5) (2001) 741.

<sup>74</sup> P. Huang, K.-W. Xu, Y. Han. Mater lett 59 (2005) 185.

<sup>75</sup> L. Cizaire, J.M. Martin, T. Le Mogne, E. Gresser. Colloid Surface A 238 (2004) 151.

<sup>76</sup> P. T. Williams, A. R. Reed. J Anal App Pyrol 71 (2) (2004) 971.

<sup>77</sup> M. Smicek, S. Cerny. "Active Carbon. Manufacture, Properties and Applications", Elsevier Publ. Co. (1970). Amsterdam-London-New York.

<sup>78</sup> J. M. Thomas, W. J. Thomas. "Principles and practice of heterogeneous catalysis", VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim; Federal Republic of Germany (1997) 267.

<sup>79</sup> C. Srinivasakannan, M. Z. Abu Baker. Bioenergy in press. 9 (2006) 234.

proceso tiene lugar en ausencia del cloruro de zinc<sup>77,80,81,82</sup> e inhibiendo la formación de alquitranes durante la carbonización. Las variables que más influyen sobre la porosidad del CA obtenido por activación con  $ZnCl_2$  son diversas. En primer lugar se encuentran la proporción de impregnación y la temperatura de carbonización. Los átomos de carbono e hidrógeno se eliminan en el caso de la activación con  $ZnCl_2$  en forma de agua y no como hidrocarburos o compuestos orgánicos oxigenados<sup>83</sup>. Molina-Sabio y Rodríguez-Reinoso<sup>84</sup> sugieren que la porosidad creada es debida a los espacios libres que deja la sustancia tras efectuar el lavado correspondiente.

El CA producido por activación con  $ZnCl_2$  es predominantemente microporoso, pero con una mesoprosidad significativa que aumenta a medida que se incrementa la proporción de impregnación ( $ZnCl_2$ /Precursor)<sup>85</sup>. En general, para los procesos que utilizan  $ZnCl_2$  como agente activante, la temperatura óptima de activación se sitúa en torno a 450-550°C<sup>80</sup>.

El uso de ácido fosfórico se ha incrementado en la industria para una amplia variedad de materia primas, tanto carbonizadas como no carbonizadas, especialmente debido a la mejora en el proceso de recuperación del ácido en los últimos años. Este método produce carbones activados con poros estrechos en comparación con los que se obtienen mediante activación con  $ZnCl_2$ <sup>58,86</sup>.

Desde hace ya años, el ácido fosfórico prácticamente ha desplazado al  $ZnCl_2$ . Jagtoyen y Derbyshire<sup>87</sup>, explican el mecanismo de activación con  $H_3PO_4$  mediante la impregnación de huesos de melocotón. El ácido penetra al interior de las partículas, reacciona con el material y cambia la forma en la que se produce la descomposición térmica, disminuyendo la temperatura de carbonización y la contracción del material comparada con la de una partícula sin impregnar<sup>88</sup>. El material impregnado adquiere elasticidad porque el  $H_3PO_4$  hidroliza los enlaces glicosídicos en hemicelulosa y

---

<sup>80</sup> F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso. *Carbon* 29 (1991) 999.

<sup>81</sup> N. R. Khalili, M. Marta Cambell, G. Sandi, J. Golás. *Carbon* 38 (2000) 1905.

<sup>82</sup> R. Torregrosa, J. M. Martín-Martínez. *Fuel* 70(10) (1991) 1173.

<sup>83</sup> F. Rodríguez-Reinoso, M. Molina-Sabio. *Carbon* 30(7) (1992) 1111.

<sup>84</sup> M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso. *Colloid Surface A* 24 (2004) 15.

<sup>85</sup> B. McEnaney, in *Handbook of porous solids*; Schuth, F.; Sing, K. S. W.; Weitkamp, J.; , Vol 3, Wiley-VCH Verlag GmbH, 1<sup>st</sup> ed. Weinheim, Germany (2002).

<sup>86</sup> H. Teng, T. Yeh, L. Hsu. *Carbon* 36(1998) 9: 1387.

<sup>87</sup> M. Jagtoyen, F. Derbyshire. *Carbon*, 36 (7-8) (1998) 1085.

<sup>88</sup> C. Moreno Castilla, M.A. Ferro Garcia, J.P. Joly, I. Bautista Toledo, F. Carrasco Marin, J. Rivera Utrilla. *Langmuir* 11(1995) 4386.

celulosa, y abre los enlaces arílicos para transformarlos en lignina. Estas reacciones promueven una despolimerización parcial tanto de la celulosa como de la lignina con tendencia a reducir la resistencia mecánica. La conversión a carbón se inicia en la etapa de impregnación, con la formación de una cantidad relativamente grande de alquitrán en la superficie de la partícula como resultado de la despolimerización de la celulosa por acción del  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Las etapas sucesivas son una deshidratación y una condensación de los biopolímeros más pequeños, con propensión a formar productos más aromáticos y reactivos<sup>89</sup>. La heterogeneidad en la porosidad de los CA preparados mediante impregnación con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  se debe a que existen mezclas de diferentes especies moleculares del ácido fosfórico, que puede variar desde  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$  hasta  $\text{H}_{13}\text{P}_{11}\text{O}_{34}$ , para mezclas de  $\text{P}_4\text{O}_{10}\text{-H}_2\text{O}$ , a la temperatura de carbonización de  $450^\circ\text{C}$ <sup>84</sup>. En el caso de la activación con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , la temperatura de operación se sitúa en valores comprendidos entre  $350$  y  $500^\circ\text{C}$ , obteniéndose productos de características similares a los activados con  $\text{ZnCl}_2$ .

Carbones activados con microestructura muy desarrollada, incluso con superficie BET más de  $3000\text{ m}^2/\text{g}$ , se pueden preparar por activación química con hidróxido de potasio (KOH)<sup>90,91</sup>. A diferencia de los otros dos agentes activantes ( $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), en esta activación el KOH se mezcla con el precursor en una suspensión acuosa o mediante una simple mezcla física (activación directa). Cuando la impregnación tiene lugar, la activación se lleva a cabo mediante un tratamiento térmico en atmósfera inerte a temperaturas más altas que en los dos casos de activación con el cloruro de cinc y el ácido fosfórico. Esta temperatura suele oscilar entre  $700$  y  $900^\circ\text{C}$ . El KOH no actúa como un agente deshidratante sobre el precursor, por lo cual no reacciona durante la pirólisis y no inhibe la contracción de las partículas durante el tratamiento térmico.

Generalmente, la superficie específica es función de la proporción de impregnación KOH/precursor. Sin embargo, el alto costo para la recuperación del agente químico y la baja densidad aparente son los principales problemas para la comercialización de este proceso<sup>5</sup>. El KOH inicia su reacción por encima de los  $700^\circ\text{C}$ , después de la formación del carbonizado, siendo en este sentido muy similar el modo de activación para el

---

<sup>89</sup> L. R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla "Carbon materials as adsorbents in aqueous solutions". In: Radovic LR, editor. Marcel Dekker, 27, Chemistry and Physics of Carbon, New York (2000) 227.

<sup>90</sup> T. Otowa, Y. Nojima, T. Miyazaki. Carbon 35 (9) (1997) 1315.

<sup>91</sup> A. Robau-Sanchez, A. Aguilar-Elguezabal, J. Aguilar-Pliego. Micropor Mesopor mat 85 (2005) 331.

precursor original y el carbonizado. El desarrollo de la porosidad en la activación química con KOH es algo diferente de la de ZnCl<sub>2</sub> y H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. La activación podría involucrar una reacción redox, en la que el carbón es oxidado a CO o CO<sub>2</sub>, creando de esa forma la porosidad. El KOH o cualquier producto de su transformación (como por ejemplo el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) se reduce a K metálico, que se ubica entre la estructura laminar “grafítica”, propiciando la ruptura de las partículas, lo cual dificulta la preparación de carbones granulares. Finalmente, al aumentar la temperatura, el metal libre se elimina rápidamente de las capas de grafeno, creando así la microporosidad<sup>92</sup>. Lillo Ródenas y col.<sup>93,94</sup> proponen la reacción siguiente para la activación con KOH:



Posteriormente el K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> se descompone para formar K<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>. Relaciones KOH/precursor más elevadas estarían relacionadas con cambios más drásticos en la estructura del CA y con una mayor capacidad de adsorción, siendo esta influencia mayor que la de la temperatura de activación<sup>93</sup>.

Después de finalizar la carbonización del material impregnado con cualquier agente químico activante es necesario un lavado para eliminar el agente activante remanente en el producto resultante y así obtener el CA.

### **3. Estructura y naturaleza química de la superficie del CA**

La estructura y la naturaleza química del CA evolucionan en lo largo del proceso de carbonización y de activación.

El proceso de polimerización y de policondensación empieza alrededor de los 400°C, con un incremento en el contenido de carbono en forma de anillos aromáticos condensados. El aumento de la temperatura facilita el reagrupamiento de la materia orgánica y conduce a una estructura porosa. Si prosigue el calentamiento, la estructura se vuelve cada vez más porosa, lo que provoca una compresión sobre las paredes de diferentes poros y en consecuencia disminuye su volumen. A partir de los 1000°C se obtiene una estructura cristalina de tipo predominantemente grafítico. Sin embargo, el

---

<sup>92</sup> H. Marsh, F. Rodríguez-Reinoso, “Activated carbon”, Elsevier, 1<sup>st</sup> ed., UK (2006).

<sup>93</sup> M.A. Lillo-Ródenas, J.P. Marco-Lozar, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. J. Anal. Appl. Pyrol. 80(1) (2007) 166.

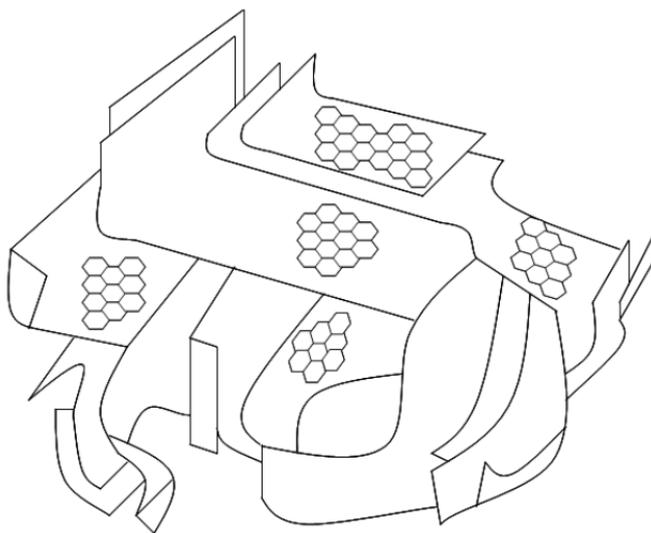
<sup>94</sup> M.A. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. Carbon 41 (2003) 267.

orden en que las láminas de carbono están dispuestas es menos perfecto que en el caso del grafito. La estructura final así obtenida se llama “negro de carbono”.

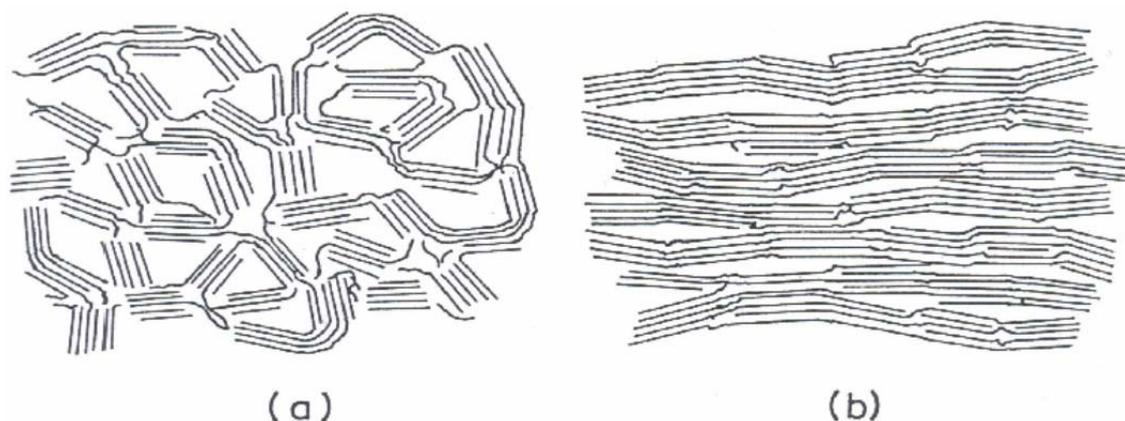
La estructura de un CA contiene láminas poliaromáticas cruzadas llamadas planos basales, que contienen diferentes tipos de grupos funcionales. La capacidad de adsorción de un CA es debida a la existencia de un elevado volumen de poros y de grupos funcionales en la superficie.

### 3.1. Estructura porosa de un CA

La estructura del CA está formada por unidades estructurales constituidas por capas, más o menos paralelas, de átomos de carbono ordenados en hexágonos regulares, similar a la estructura del grafito tal como se muestra en las Fig.1.9<sup>1</sup> y Fig.1.10<sup>77</sup>. Sin embargo, difiere del grafito en el tamaño y ordenamiento espacial de las capas, siendo un material no grafitizable (esto es, no aumenta el orden laminar y se transforma en grafito por efecto del calentamiento a altas temperaturas). Tanto las unidades estructurales como las capas se encuentran orientadas al azar, creando una serie de espacios y huecos que constituyen los poros del CA1.



**Figura 1.9.** Representación esquemática de la microestructura de CA.



**Figura.1.10.** Representación esquemática de (a) estructura de CA y (b) Estructura de grafito.

Durante el proceso de activación se abren los espacios entre los microcristales por eliminación (vaporización) de distintos compuestos orgánicos, formándose huecos que se denominan poros. Un adecuado proceso de activación ocasiona un elevado número de poros, de modo que el material adquiere una alta superficie interna (determinada por las paredes de los poros) que es la principal responsable de la capacidad adsorbente de los CA.

El CA tiene una gran variedad de tamaños de poros, los cuales pueden clasificarse de acuerdo a su función, en poros de adsorción y poros de transporte.

Los primeros consisten en espacios entre capas grafiticas con una separación de entre una y cinco veces el diámetro de la molécula que va a retenerse. En éstos, ambas láminas de carbono están lo suficientemente cerca como para ejercer atracción sobre el adsorbato y retenerlo con mayor fuerza.

Los poros mayores que los de adsorción son de transporte, y tienen un rango muy amplio de tamaño, que van hasta el de las grietas que están en el límite detectable por la vista, y que corresponde a 0,1mm. En esta clase de poros, sólo una lámina de carbono ejerce atracción sobre el adsorbato, por lo que lo hace con una intensidad menor, o incluso insuficiente para retenerlo. Estos poros actúan como caminos de difusión por los que circula la molécula hacia los poros de adsorción en los que las fuerzas atractivas son mayores. Por lo tanto, aunque los poros de transporte tienen poca influencia en la

capacidad de adsorción del carbón activado, afectan a la cinética o velocidad con la que se lleva a cabo la adsorción.

Otra clasificación de los poros, muy ampliamente utilizada, es la de la IUPAC<sup>95,96</sup> (International Union of Pure and Applied Chemistry), que se basa en el diámetro de los mismos. En función de dicho diámetro se distinguen los siguientes tipos de poros:

- Microporos: diámetro inferior a 2 nm.
- Mesoporos: diámetro comprendido entre 2 y 50 nm.
- Macroporos: diámetro superior a 50 nm.

Los microporos tienen un tamaño adecuado para retener moléculas pequeñas que suelen corresponder a compuestos más volátiles que el agua, tales como las responsables de olores y sabores, así como muchos disolventes. Los macroporos atrapan moléculas grandes, tales como compuestos clorados o sustancias húmicas (ácidos húmicos y fúlvicos) que se generan al descomponerse la materia orgánica. Los mesoporos son los apropiados para adsorber moléculas de tamaño intermedio entre las anteriores.

Por lo tanto, la capacidad de un carbón activado para retener una determinada sustancia no sólo depende de su área superficial, sino también de la proporción de poros internos que tenga dicho carbón y del tamaño de los mismos (un tamaño adecuado para un poro debe oscilar entre 1 y 5 veces el diámetro de la molécula a retener)

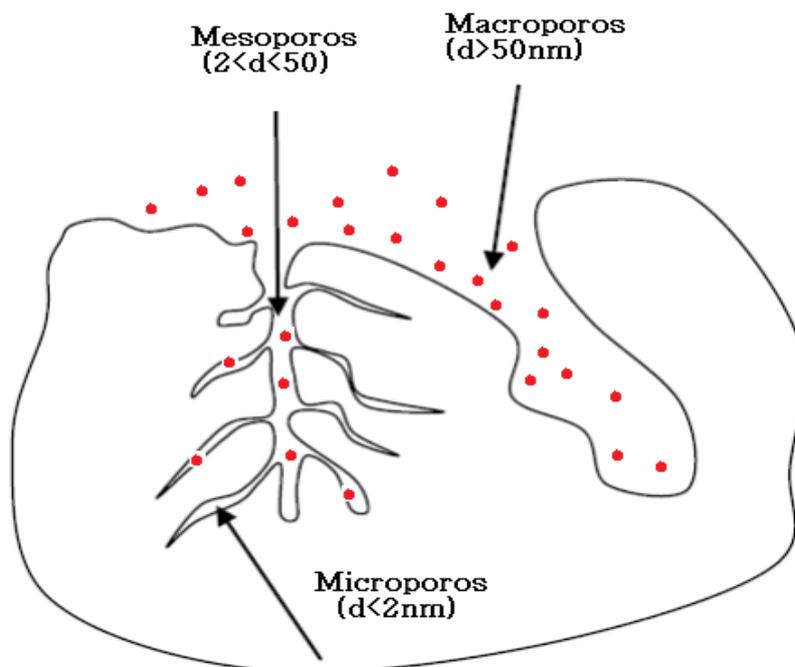
La distribución del tamaño de poros depende fundamentalmente de tres factores: el origen de la materia prima, el tipo de activación, y la duración del proceso de activación. En la Fig.1.11. se puede observar la clasificación de poros, donde el parámetro “d” es la dimensión característica del poro y los círculos representan las moléculas del adsorbato.

La mayoría de carbones activados contienen poros de los distintos tamaños (microporos, mesoporos y macroporos). Por lo tanto, se consideran como adsorbentes con amplia variedad de aplicaciones.

---

<sup>95</sup> M.M. Dubinin. Usp Khim+ 24 (1955) 3.

<sup>96</sup> D.H. Everett. Pure Appl. Chem., 31(1972) 585.



**Figura 1.11.** Representación esquemática del sistema poroso de un carbón.

### 3.2. Composición química

Como se ha indicado anteriormente, las propiedades adsorbentes de un CA vienen determinadas por su porosidad y también por su composición química, ya que la superficie del carbón contiene una serie de grupos funcionales (principalmente grupos oxigenados y nitrogenados) que determinan la naturaleza química del CA,

Los grupos funcionales encontrados en la superficie de los CA se forman en los procesos de activación cuando los radicales libres de la superficie del carbón interactúan básicamente con átomos de O (oxidación) y N, provenientes del precursor o de la atmósfera. Otros componentes menos frecuentes presentes en el CA son halógenos, fósforo, azufre, potasio y calcio.

Los CA se componen de dos fracciones, una orgánica, constituida principalmente por carbono, hidrógeno y oxígeno en proporciones variables, y por nitrógeno, azufre y otros elementos en menor cantidad; y otra mineral, responsable de la formación de cenizas, cuya composición varía de un carbón a otro. La composición de la fracción orgánica puede conocerse de forma aproximada en base a los datos del análisis elemental del carbón. Los elementos como el hidrógeno y el oxígeno pueden encontrarse en el material de partida y permanecer en el producto carbonizado después del tratamiento

térmico o bien llegar a formar parte de la composición del CA al incorporarse superficialmente durante el proceso de activación<sup>77</sup>. La presencia de estos elementos como componentes de la superficie química del carbón afecta, entre otras, a las propiedades adsorbentes del CA<sup>97,98</sup>. El oxígeno forma grupos superficiales, encontrándose en el CA debido al material de partida, al proceso de activación o a la introducción posterior mediante algún tipo de tratamiento, dependiendo la estabilidad de estos grupos funcionales a la temperatura de tratamiento. En la superficie de los carbones activados se encuentran principalmente sitios oxigenados y, menos frecuentemente, sitios aminados. Si el CA ha recibido un tratamiento químico, se pueden introducir específicamente otros grupos funcionales. Los complejos oxigenados se forman cuando se ha tratado con agentes oxidantes en fase gaseosa o en disolución. Estos tratamientos crean tres tipos de grupos en la superficie: ácidos, básicos y neutros<sup>1,99</sup>. Es muy importante destacar que los complejos carbono-oxígeno son diferentes de sus análogos en química orgánica.

Los sitios de tipo ácido son grupos carboxílicos, fenólicos, carbonílicos, anhídridos, éteres, quinónicos y lactónicos y son considerados como grupos débilmente ácidos de tipo Brønsted<sup>100,101,102,103</sup>. El resto de los grupos, como pironas o cromenos, son de naturaleza más básica<sup>104,105</sup>. Los sitios ácidos hacen el CA más hidrófilo, disminuyen el pH del punto de carga cero y aumentan la densidad de carga negativa en la superficie<sup>1,106</sup>. Los sitios básicos son esencialmente de tipo Lewis y se asocian a regiones ricas en electrones  $\pi$  situados en planos basales<sup>107,108</sup>.

El proceso de oxidación aumenta el contenido en oxígeno y disminuye la densidad electrónica de los planos basales y, en consecuencia, disminuye la basicidad en la

---

<sup>97</sup> P.H. EMMETT. Chem. Revs. 43 (1949) 69.

<sup>98</sup> J.J. KIPLING. Quart. Revs. London 10 (1956) 1.

<sup>99</sup> B.R. Puri. "Chemistry and Physics of Carbon", Vol. 6, Edited by L. Philip, J. Walker.

<sup>100</sup> H. Boehm. Carbon 32 (5) (1995) 759.

<sup>101</sup> J. B. Donnet. Carbon, 6 (2) (1968) 161.

<sup>102</sup> Y. Leon, C. A. Leon, L. R. Radovic, "Interfacial chemistry and electrochemistry of carbon surfaces". In: P. A. Throver (editor) Chemistry and physics of carbon, Vol. 24, Marcel Dekker, New York, 1<sup>st</sup> ed. (1994) 213.

<sup>103</sup> B. R. Puri, In Walker Jr P. J. (editor), "Chemistry and physics of carbon". New York, Marcel Dekker, 6 (1970) 191.

<sup>104</sup> J. A. Menendez, D. Suarez, E. Fuente, M. A. Montes-Moran. Carbon 37 (1999) 1002.

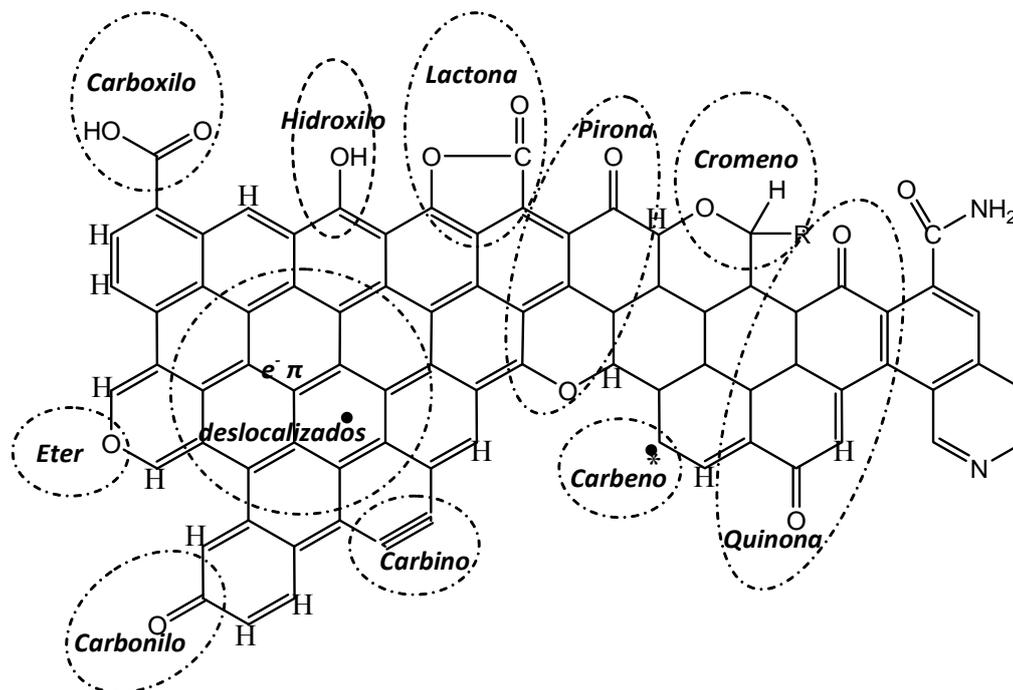
<sup>105</sup> M. A. Montes-Moran, D. Suarez, J. A. Menendez, E. Fuente. Carbon 42 (2004) 1219.

<sup>106</sup> C.A. Leon, J.M. Solar, V. Calemma, L.R. Radovic. Carbon 30, 5 (1992) 797.

<sup>107</sup> T. J. Fabish, D. E. Schleifer. Carbon 22 (1) (1984) 19.

<sup>108</sup> J. A. Menendez, J. Phillips, B. Xia, L. R. Radovic. Langmuir 12 (1996) 4404.

superficie<sup>106,109</sup>. La Fig.1.12. muestra los grupos funcionales que suelen encontrarse en los carbonos activados<sup>110</sup>.



**Figura 1.12.** Grupos funcionales que suelen encontrarse presentes en la superficie de los carbonos activados.

El conocimiento de la naturaleza química de la superficie de los CA es esencial para comprender la adsorción tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos en disolución<sup>89</sup>.

#### 4. El fenómeno de adsorción

Una de las principales características del CA es su gran capacidad de adsorción. Se puede definir la adsorción como el aumento de la concentración de alguno de los componentes de la fase gaseosa o líquida (adsorbato) sobre la superficie de un sólido (adsorbente). Es un fenómeno superficial, no existiendo penetración de las sustancias adsorbidas en el seno del adsorbente. Este hecho lo distingue de la absorción donde sí hay penetración de las sustancias absorbidas.

<sup>109</sup> M.V. Lopez-Ramon, F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin. Carbon 37 (1999) 1215.

<sup>110</sup> C.A. León, L.R. Redovic "Chemistry and physics of carbon". P.A. Thrower, Ed., Marcel Dekker, New York 24 (1994).

La adsorción es un fenómeno espontáneo que se produce una vez que una superficie sólida se pone en contacto con un gas o líquido. El proceso de adsorción es la resultante de dos fuerzas, una de atracción hacia la superficie del sólido y la otra de repulsión.

Al iniciarse la adsorción, la atracción es mayor ya que toda la superficie se encuentra disponible. A medida que va progresando el proceso de adsorción el número de centros activos superficiales libres disminuye y, por tanto, decrece la velocidad de adsorción mientras que al mismo tiempo aumenta la velocidad de desorción hasta alcanzar el equilibrio, momento en el que ambas velocidades se igualan. Esto da como resultado una mayor concentración del fluido alrededor de la superficie sólida que en la fase gaseosa o líquida. Por esta razón, suele utilizarse la adsorción como una técnica separativa.

El tipo de adsorción que se da en un sistema adsorbato-adsorbente depende de la naturaleza tanto del adsorbato como del adsorbente, la reactividad de la superficie, el área superficial del adsorbato, la temperatura y la presión si es gas o la concentración si es líquido. La adsorción puede ser física o química según la naturaleza de las interacciones que se producen entre el adsorbato y la superficie del adsorbente.

#### 4.1. La fisisorción

El término *fisisorción* se emplea en el caso de que la interacción adsorbente-adsorbato sea debida a fuerzas electrostáticas, de tipo Van der Waals<sup>111</sup>, a fuerzas polares resultantes de un campo eléctrico en la superficie del adsorbente o a enlaces de hidrógeno debidos a la presencia de ciertos grupos funcionales<sup>112</sup>. El adsorbato se encuentra unido débilmente a la superficie del sólido. La fisisorción es espontánea, exotérmica, reversible y poco específica ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente. La entalpía de la adsorción física usualmente es del mismo orden que el calor de licuefacción y no excede los 10 a 20 kJ/mol y este tipo de adsorción tiene mayor importancia en el estudio de las áreas superficiales<sup>113</sup>.

---

<sup>111</sup> R. Shuttleworth. Proc.Phys. Soc. A, London, 63 (1950) 444.

<sup>112</sup> G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucaut, O. Zahraa. "Cinétique et catalyse" (Lavoisier Tec et Doc, Paris). (1996).

<sup>113</sup> R. C. Bansal, M. Goyal. "Activated carbon adsorption". Boca Raton, London, New York, Singapore: Taylor & Francis Group, LLC, (2005).

En general, los adsorbatos muy polarizables son adsorbidos más fácilmente mediante este tipo de procesos. La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía no es suficiente para romper el enlace aunque su geometría sí puede verse distorsionada.

Sobre la superficie del adsorbente se pueden depositar varias capas de adsorbato formando multicapas. La primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente (M) y adsorbato (A), mientras que para las capas siguientes depende de las interacciones A-A, tal como se aprecia en la Fig. 1.13.

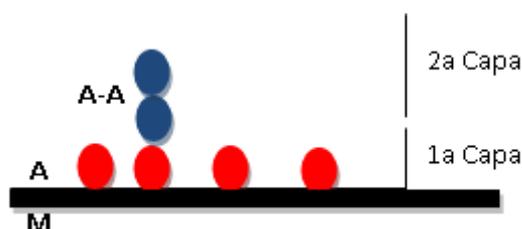


Figura 1.13. Esquema de las capas de fisisorción.

## 4.2. La quimisorción

Este término fue propuesto por Langmuir en 1916. En este caso las moléculas de gas o líquido se mantienen unidas a la superficie formando enlaces químicos que interactúan entre el adsorbente y el adsorbato. Son más intensas que las fuerzas que condicionan la adsorción física, o fisisorción. Los calores de adsorción son del mismo orden de magnitud que para las reacciones químicas que tienen lugar en disolución y mayores que en el caso de los procesos de adsorción de naturaleza física. En la quimisorción se forma una monocapa por la especificidad del enlace entre el adsorbente y el adsorbato<sup>113</sup>. El tiempo de equilibrio y el cambio en la entalpía (de 40 a 400 kJ/mol) en una quimisorción son mayores que en una fisisorción. Para llevar a cabo la desorción se requerirá calentar a temperaturas elevadas ya que solamente de esta forma es posible romper los enlaces químicos formados<sup>114</sup> y la molécula quimisorbida no mantiene la misma estructura electrónica (enlaces) que poseía cuando se encontraba en fase gaseosa o en disolución.

Dado que implica la formación de un enlace entre el adsorbato y el adsorbente, el proceso se detiene tras la formación de una monocapa sobre la superficie. Aunque sólo

---

<sup>114</sup> A. C. Pittsburg. "Basic concepts of adsorption on activated carbon". Ed. Calgon Center, London, (1967).

una capa puede estar quimisorbida, puede producirse adsorción física de nuevas capas de adsorbato sobre la primera. La quimisorción es específica, ya que determinados grupos funcionales pueden formar enlaces con ciertas moléculas y no con otras.

## **5. Caracterización de los carbones activados**

Las muestras de CA suelen caracterizarse mediante diferentes técnicas. Algunas de las más habituales son:

- Análisis elemental
- Análisis térmico
- Microscopía electrónica de barrido
- Adsorción física de gases ( N<sub>2</sub> a 77 K o CO<sub>2</sub> a 273 K)
- Porosimetría de mercurio
- Medida de densidad por desplazamiento de helio y mercurio
- pH del punto de carga cero
- Espectroscopía infrarroja.

### **5.1. Análisis elemental**

Este análisis consiste en la determinación del contenido de la muestra en elementos como el carbono, hidrógeno, nitrógeno o azufre para poder así evaluar la calidad del carbón a obtener. Este tipo de análisis es sumamente versátil y puede aplicarse a una amplia variedad de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas, requiriendo para ello cantidades relativamente pequeñas de muestra (2-3 mg). La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión con oxígeno puro a una temperatura aproximada de 1000°C. Los diferentes productos de combustión, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O y N<sub>2</sub>, son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción, siendo posteriormente separados de manera selectiva en columnas específicas y luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que genera una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

## **5.2. Análisis Térmico**

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (una sustancia pura o un material más complejo) en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado. Las mediciones se utilizan principalmente para determinar la composición de materiales y predecir su estabilidad térmica a temperaturas de hasta 1100°C. La técnica permite caracterizar materiales que experimentan pérdida o ganancia de peso debido a su descomposición, oxidación o deshidratación. Los efectos del calor sobre la muestra pueden ser muy variados y producir cambios en muchas de sus propiedades. En esta técnica se registra, al mismo tiempo, la evolución de la pérdida de masa de la muestra (TG) y los cambios de energía. Esto último constituye la base del análisis térmico diferencial (DTG) y permite determinar las diferentes etapas que se producen a lo largo de la descomposición térmica de la muestra y la pérdida de masa en cada una de ellas. Así por ejemplo, la termogravimetría nos dice cuándo una muestra pierde o gana peso y cuánto<sup>115</sup>.

## **5.3. Microscopía Electrónica de barrido (MEB)**

La microscopía de barrido está destinada principalmente a la observación superficial de materiales y proporciona una valiosa información acerca de 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<sup>116,117,118</sup>, en particular de los poros que están directamente abiertos al exterior.

Cuando un haz de electrones incide sobre la superficie de un sólido tienen lugar varios fenómenos: reemisión de una parte de la radiación incidente, emisión de luz, electrones secundarios y Auger, rayos X, etc. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina, estructura electrónica, etc.). Un microscopio electrónico de barrido

---

<sup>115</sup> W. W. M. Wendlant, "Thermal Analysis" en Elving, P.J. and Winefordner J.D. (Ed.). Chemical Analysis. A. Wiley-Interscience Publication. Texas (1986).

<sup>116</sup> Ç. Şentorun-Shalaby, M.G. Uçak-Astarlıoğlu, L. Artok, Ç. Sarıcı. Micropor. Mesopor. Mat. 88 (2006) 126.

<sup>117</sup> R.-L. Tseng, S.-K. Tseng. J. Colloid Interf. Sci. 287 (2005) 428.

<sup>118</sup> M.L. Martínez, M.M. Torres, C.A. Guzmán, D.M. Maestri. Ind. Crop. Prod 23 (2006) 23.

puede estar equipado con diversos detectores. Entre éstos destacan: un detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución (SEI, Secondary Electron Image), un detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie (BEI, Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva (EDS, Energy Dispersive Spectrometer) permite captar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas. Las imágenes que se obtienen en el microscopio electrónico de barrido (SEM) corresponden a electrones secundarios o electrones retrodispersados emitidos tras la interacción con la muestra de un haz incidente de entre 5 y 30 keV. Las principales características del SEM son la alta resolución ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

#### **5.4. Adsorción física de gas ( $N_2$ a 77K)**

##### **5.4.1. Isotermas de adsorción**

Las isotermas de adsorción de nitrógeno representan la cantidad de este gas que es adsorbida en una superficie a presión de equilibrio y a temperatura constante<sup>119</sup>. 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.

La cantidad de gas adsorbido por una muestra dada es proporcional a la masa  $m$  de la muestra y depende de la temperatura  $T$ , la presión  $p$  del vapor y de la naturaleza del sólido y del gas. Con lo que si  $N_a$  es la cantidad de gas adsorbido, expresado en moles por gramo de sólido, tenemos que:

$$N_a = f(P, T, \text{gas}, \text{sólido}) \quad [5.4.1]$$

Para un sistema particular, a una temperatura dada, la isoterma de adsorción es una expresión de la cantidad adsorbida en función de la presión:

$$N_a = f(P)_{(T, \text{gas}, \text{sólido})} \quad [5.4.2]$$

---

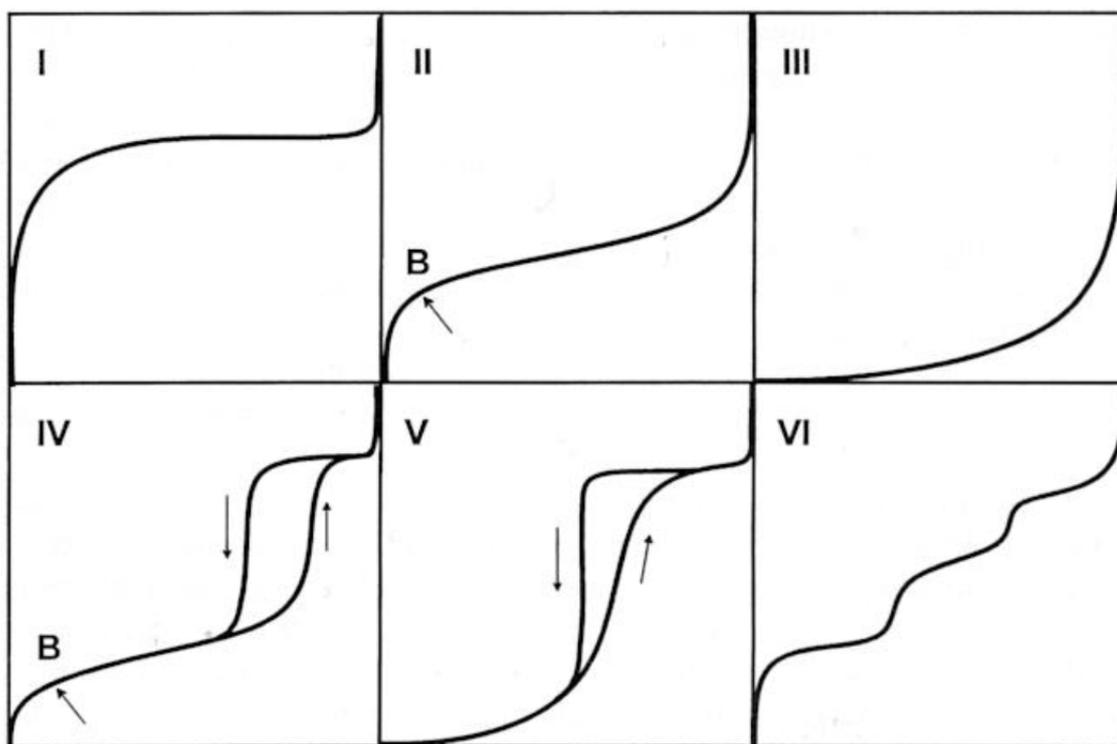
<sup>119</sup> S.J.Gregg, K.S.W. Sing “Adsorption surface Area and Porosity” 2<sup>nd</sup> Ed, Academic Press, London (1982).

Si la temperatura se mantiene por debajo de la temperatura crítica de condensación del vapor podemos escribir la ecuación anterior como:

$$N_a = f\left(\frac{P}{P_0}\right)_{T, \text{gas}, \text{sólido}} \quad [5.4.3]$$

La isoterma de adsorción refleja el comportamiento de un sólido con respecto a un adsorbato. En la expresión anterior  $P_0$  es la presión de saturación del vapor del gas. Las ecuaciones (5.4.1) y (5.4.2) son las expresiones generales que definen la isoterma de adsorción, es decir, la relación a temperatura constante entre la cantidad de gas adsorbido y la presión (o la presión relativa  $P/P_0$ ).

Las isotermas de adsorción física de un gas en un sólido se pueden clasificar en seis categorías según la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (Fig.1.14) comúnmente llamada clasificación BDDT<sup>120</sup>



**Figura 1.14.** Representación de los seis tipos de isotermas de adsorción física de gases según la clasificación BDDT

El tipo de isoterma obtenida permite extraer conclusiones cualitativas sobre las interacciones entre adsorbato y adsorbente<sup>121</sup>.

<sup>120</sup> S. Brunauer, L. Deming, W. Deming, E. J. Teller. J Am Chem Soc 62 (1940) 1723.

*Tipo I:* Es típico de una adsorción en monocapa. La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa ( $P/P_0$ ), aumenta rápidamente a baja presión ( $P/P_0 < 10^{-3}$ ) y posteriormente alcanza un *plateau* de saturación horizontal. Esta clase de isothermas es característica de procesos en los que se produce el llenado de los microporos. La alta energía de adsorción de los microporos produce que el gas se adsorba a bajas presiones. Una vez que se ha completado todo el volumen de los microporos la isoterma permanece en un valor casi constante a lo largo de un amplio intervalo de presiones, lo que produce el citado *plateau*.

*Tipo II:* A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa ( $P/P_0$ ), luego aumenta linealmente y finalmente se vuelve convexa. Puede ser interpretada como la formación de una capa adsorbida cuyo espesor se ve incrementado progresivamente a medida que aumenta la presión. Si el “codo” de la isoterma es pronunciado, se asume que en el punto B (el punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma) se ha completado la formación de la capa monomolecular (monocapa) y empieza la formación de las capas multimoleculares (multicapas). La ordenada del punto B nos da una estimación de la cantidad de adsorbato requerido para cubrir -por unidad de masa- la superficie del sólido con una capa monomolecular. (capacidad de adsorción de la monocapa). Esta clase de isoterma es característica de sólidos no porosos o de adsorbentes macroporosos. La total reversibilidad de la isoterma de adsorción-desorción, es decir, la ausencia del ciclo de histéresis, es una condición que se cumple en este tipo de sistemas.

*Tipo III:* Es convexa respecto al eje de la presión relativa ( $P/P_0$ ) en todo el intervalo de presiones. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente. Estas isothermas corresponden a sólidos no porosos o macroporosos. La adsorción es más fácil en la primera capa adsorbida que en la superficie. En la práctica no es común encontrarse con este tipo de isothermas.

*Tipo IV:* A bajas presiones se comporta como la del Tipo II, siendo el rasgo distintivo de esta isoterma la presencia del ciclo de histéresis. Es característica de los sólidos mesoporosos. La aparición del ciclo de histéresis se debe a que el proceso de llenado de

---

<sup>121</sup> H. Jankowska, A. Swiatkowski, J. Choma; “Active Carbon”. Military Technical Academy, Warsaw, Poland (1991).

los mesoporos viene condicionado por el fenómeno de condensación capilar del adsorbato en el interior de poros del adsorbente.

*Tipo V:* Del mismo modo que las de Tipo III, esta clase de isothermas se obtiene cuando las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. La presencia del ciclo de histéresis está asociada con la condensación capilar. Se encuentran en los materiales no porosos o macroporosos.

*Tipo VI:* Este tipo de isoterma con "escaleras" es muy poco frecuente. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

La anterior clasificación es necesariamente una simplificación de la realidad. En la práctica pueden encontrarse casos límites difíciles de clasificar y/o isothermas de formas más complejas.

En general, la presencia de bucle de histéresis se relaciona con una importante contribución de la mesoporosidad.

#### **5.4.2. Teoría de Langmuir**

La primera teoría de la adsorción de gases sobre sólidos fue propuesta por Langmuir en 1918<sup>122</sup>. La ecuación de Langmuir representa adecuadamente ciertos casos de quimisorción y ha sido de especial relevancia para el desarrollo de posteriores modelos de fisisorción.

La ecuación de Langmuir se basa en tres supuestos principales:

- Todos los sitios activos de la superficie del adsorbente son energéticamente equivalentes.
- En cualquier sitio activo de la superficie se puede adsorber sólo una molécula y la saturación se produce cuando se llega a la formación de la monocapa.
- No existen interacciones entre las moléculas adsorbidas.

---

<sup>122</sup> I. Langmuir. J. Am. Chem. Soc., 40 (1918) 1361.

Langmuir define el equilibrio de adsorción como un proceso dinámico entre las moléculas que alcanzan la superficie y las que la abandonan.

La variación en la fracción de cobertura de los sitios activos frente al tiempo durante la adsorción y durante la desorción pueden escribirse como

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a \cdot P \cdot N(1 - \theta) \quad [5.4.4]$$

$$\frac{d\theta}{dt} = -k_d \cdot N \cdot \theta \quad [5.4.5]$$

donde  $\theta$  es la fracción de cobertura de los sitios de adsorción ( $N_a / N$ ),  $N$  es el número total de sitios de adsorción y  $N_a$  el número de moléculas adsorbidas.  $k_a$  y  $k_d$  son las constantes de velocidad de adsorción y desorción, respectivamente.

Como se ha dicho anteriormente, Langmuir asume en su teoría que los sitios de adsorción son energéticamente equivalentes, que la superficie es homogénea y que no hay interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas<sup>122</sup>.

En el equilibrio,  $\frac{d\theta}{dt} = 0$ , obtenemos la ecuación de Langmuir.

$$\theta = b \frac{P}{1 + b \cdot P}, \text{ con } b = k_a / k_d \quad [5.4.6]$$

Mediante la inserción de  $\theta = \frac{N_a}{N_{am}}$  en la ecuación (5.6.5), la isoterma se puede escribir como:

$$\frac{P}{N_a} = \frac{P}{N_{am}} + \frac{1}{bN_{am}} \quad [5.4.7]$$

$$b = \frac{a}{K_d \sqrt{2\pi MR_g T}} = \frac{a \exp\left(\frac{E_d}{R_g T}\right)}{K_{d\infty} \sqrt{2\pi MR_g T}} \quad [5.4.8]$$

El parámetro  $b$  es la constante de afinidad o constante de Langmuir. Este parámetro indica la magnitud de la interacción entre una molécula de adsorbato y el centro activo

de la superficie del sólido sobre el que dicha molécula se encuentra adsorbida. La Fig.1.15. muestra un esquema del modelo de adsorción de monocapa.



**Figura 1.15.** Modelo de adsorción en monocapa

### 5.4.3. Teoría de Brunauer, Emmet y Teller (BET)

El método de análisis de Brunauer-Emmett-Teller (BET)<sup>123</sup> es el método más común utilizado para determinar el área superficial específica desde hace más de 70 años. Los autores extendieron el mecanismo de Langmuir desde la adsorción en monocapa hasta la adsorción en multicapa. El modelo de Langmuir es más aplicable para algunas formas de quimisorción<sup>124</sup>. El modelo de BET se utiliza para describir la adsorción física y se basa en los siguientes supuestos<sup>125</sup>:

- La superficie del adsorbente consiste en una disposición regular de los sitios de adsorción con una energía constante de adsorción en la monocapa.
- La adsorción se localiza en estos sitios.
- No hay interacciones entre las moléculas adsorbidas.
- La formación de multicapas es ilimitada.
- La adsorción o desorción sólo puede producirse en o desde los sitios expuestos.

El modelo de adsorción en multicapas se puede esquematizar como en la Fig.1.16.



**Figura 1.16.** Modelo de adsorción en multicapa

---

<sup>123</sup> S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. J. Am. Chem. Soc. 60 (1) (1938) 309.

<sup>124</sup> F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, "Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications" 1<sup>st</sup> ed. Academic press, San Diego, USA (1999).

<sup>125</sup> D. Uzio, Physical-chemical analysis of industrial catalysts: "A practical guide to characterization", Editions Technip. Lynch J. (ed.), Paris (2001).

Este modelo está descrito por la ecuación llamada de BET:

$$\frac{P}{N_a(P_0 - P)} = \frac{1}{N_{am} \cdot C} + \frac{C-1}{N_{am} \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad [5.4.9]$$

donde,  $N_{am}$  = capacidad de monocapa,  $P_0$  = presión de saturación del gas,  $P$  = presión del gas,  $C$  = constante relacionada exponencialmente con el calor de la adsorción de la primera capa:

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad [5.4.10]$$

donde  $E_1$  es el calor de adsorción de la primera capa y  $E_L$  el calor de licuefacción. De acuerdo con esta ecuación, la representación de  $\frac{P}{N_a(P - P_0)}$  frente a  $\frac{P}{P_0}$  debe dar una línea recta siendo la ordenada en el origen igual a  $\frac{1}{N_{am} \cdot C}$  y la pendiente igual a  $\frac{C-1}{N_{am} \cdot C}$

Por lo tanto, los valores de  $N_{am}$  y  $C$  se pueden calcular utilizando esta representación lineal. En la práctica, la linealidad de esta ecuación siempre se limita a una parte de la isoterma<sup>126</sup>. Para muchos materiales, el intervalo de linealidad se sitúa en valores de presión relativa de 0,05-0,3. El llenado de los poros por el adsorbato tiene lugar de acuerdo con un proceso en dos etapas. La primera es la formación de la monocapa, que viene seguida por un proceso de condensación.

Los microporos (poros con diámetro inferior a 2 nm) se pueden a su vez dividir en dos grupos:

- a) Ultramicroporos (diámetro de poro inferior a 0,7 nm) y
- b) Supermicroporos (diámetro de poro en el intervalo de 0,7-2 nm).

El mecanismo de adsorción propuesto por Brunauer, Emmett y Teller es válido para la adsorción en el seno de los supermicroporos a altas presiones relativas<sup>126</sup>. Sin embargo, en microporos de menor tamaño (ultramicroporos), el poro se llena en un único paso y en un intervalo estrecho de presión relativa. Los poros más estrechos inician el llenado a una presión relativa muy baja, alrededor de  $10^{-8}$ , en la que se dan fuertes

---

<sup>126</sup> S. J. Gregg, K. S. W. Sing, "Adsorption, surface area and porosity", 1<sup>st</sup> ed. Academic press, London (1982) 49.

interacciones adsorbente-adsorbato<sup>124</sup>. Los microporos se llenan por el adsorbato antes de que se produzca la formación de la monocapa superficial.

Además, algunos de los supuestos asumidos para deducir la ecuación BET son cuestionables. Concretamente, se puede dudar de que<sup>124,127</sup>:

- todos los sitios sean idénticos,
- todas las capas después de la primera tengan propiedades similares a las de un líquido y
- las interacciones entre moléculas de adsorbato se puedan despreciar.

A pesar de ello, la ecuación BET sigue siendo la isoterma más comúnmente utilizada para materiales microporosos y puede ser usada para comparar las superficies de carbones activados.

En los últimos 50 años muchos investigadores han venido tratando de desarrollar nuevos métodos para el estudio de la estructura porosa de los microporos y su distribución de tamaño de poro. Tal es el caso de la teoría del llenado del volumen de microporos que se expone a continuación.

#### **5.4.4. Teoría del llenado del volumen de microporos**

La teoría de potencial asume que, en la superficie del adsorbente, las moléculas de los gases se comprimen por fuerzas de atracción que actúan entre la superficie y las moléculas y estas fuerzas de atracción disminuyen al aumentar la distancia desde la superficie. Polanyi<sup>128</sup> describe el espacio de adsorción como una serie de superficies equipotenciales, cada una con un potencial de adsorción  $E_i$  y un volumen  $W_i$ . A medida que nos alejamos de la superficie, los valores de potencial de adsorción disminuyen hasta igualarse a cero y el espacio de adsorción aumenta hasta un valor límite  $W_0$  (potencial cero). En la superficie,  $W = 0$  y  $E_i = E_{\max}$ . El volumen encerrado dentro del espacio de adsorción puede ser descrito por una función de tipo  $E = f(W)$ .

Polanyi supone que, dado que las fuerzas de dispersión y electrostáticas son independientes de la temperatura, el potencial de adsorción en el llenado de volumen

---

<sup>127</sup> P. A. Webb, C. Orr, "Analytical methods in fine particle technology", 2<sup>nd</sup> ed. Micromeritics Instrument Corp, USA (1997) 53.

<sup>128</sup> M. V. Polanyi. Dtsh. Physik Gas, 16 (1914) 1012.

constante es también independiente de la temperatura. Esto significa que la curva  $E = f(W)$  debe ser la misma para un sistema (gas-adsorbente) dado a todas las temperaturas. Esta relación entre "E" y "W" se conoce como "curva característica". Polanyi expresó el potencial de adsorción para un volumen de llenado como la cantidad de trabajo necesaria para comprimir el adsorbato desde su presión de vapor de equilibrio  $P_1$  hasta la presión del adsorbato comprimido,  $P_2$ .

$$E = \int_{P_1}^{P_2} \frac{RT}{P} dP = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \quad [5.4.11]$$

Por lo tanto, "E" es igual a  $\Delta G$ , que es la "variación de energía libre equivalente". El estado del adsorbato comprimido en el espacio de adsorción depende de la temperatura.

Polanyi distingue tres casos diferentes.

- (i) cuando la temperatura está muy por debajo de la temperatura crítica de adsorción,  $T_c$ , el vapor adsorbido puede ser considerado como similar al líquido.
- (ii) cuando la temperatura se sitúa justo por debajo de la  $T_c$ , la mayor parte del adsorbato será similar al líquido, pero también el adsorbato puede considerarse que esté en forma de gas comprimido.
- (iii) cuando la temperatura está por encima de la  $T_c$ , el adsorbato se encontrará como gas comprimido.

El primer caso es el más común. Por lo tanto, el potencial de adsorción tomará la forma:

$$E = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad [5.4.12]$$

En esta ecuación, se supone que el adsorbato licuado es incompresible y tiene la densidad normal del líquido a la temperatura de adsorción dada. Entonces es posible obtener el volumen de llenado de adsorción mediante la ecuación:

$$W = \frac{nM}{\rho} = nV \quad [5.4.13]$$

donde "n" es la cantidad adsorbida en moles, "M" es el peso molecular del adsorbato y "ρ" es la densidad del líquido. La no variación del potencial de adsorción con la temperatura, que es el postulado fundamental de la teoría de Polanyi, fue demostrada en 1966 por Dubinin y colaboradores<sup>129</sup>, quienes a su vez añadieron a la teoría un segundo postulado. Estos autores afirman que, para un grado idéntico de llenado del volumen del espacio de adsorción, la relación de potenciales de adsorción para cualquier par de vapores es constante. Ese valor constituye lo que se llama el coeficiente de afinidad, "β".

El planteamiento de Dubinin fue posteriormente modificado por Kaganer<sup>130</sup> para proporcionar un método para el cálculo de la superficie específica a partir de la isoterma. Utilizando los datos experimentales y suponiendo que la distribución de tamaño de poro es gaussiana se llega a la siguiente expresión:

$$\theta = \frac{W}{W_0} = \exp \left[ - \left( \frac{E}{\beta E_0} \right)^2 \right] \quad [5.4.14]$$

donde W es la fracción del volumen de microporos que se han llenado por el adsorbato a la presión relativa P/P<sub>0</sub>, W<sub>0</sub> es el volumen total de microporos presentes en el sólido y E es la afinidad (o incremento de energía libre de adsorción).

E<sub>0</sub> es la energía característica del sólido (kJ/mol). El parámetro β es el coeficiente de afinidad. Los autores tomaron como referencia el benceno otorgando un valor de β<sub>benceno</sub> = 1

Combinando las ecuaciones [5.4.14] y [5.4.12], se llega a la conocida ecuación que se emplea para describir el grado de llenado de los microporosos por el adsorbato<sup>131,132,133</sup>, y que es comúnmente conocida como ecuación de Dubinin-Radushkevich<sup>132</sup> o, simplemente, DR:

$$\frac{W}{W_0} = \exp \left[ -B \left( \frac{T}{\beta} \right)^2 \log^2 \left( \frac{P}{P_0} \right) \right] \quad [5.4.15]$$

---

<sup>129</sup> M.M. Dubinin In Walker PL, editor, "Chemistry and physics of carbon", vol. 2. Marcel Dekker, New York (1966) 51.

<sup>130</sup> M. K. Kaganer, Z. Fiz. Khim 33 (1959) 2202

<sup>131</sup> M. M. Dubinin. Z. Fiz. Khim 39 (1965) 1305.

<sup>132</sup> M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, L. V. Radushkevich. Z. Fiz. Khim 21 (1947) 1351.

<sup>133</sup> M. M. Dubinin, E. D. Zaverina. Z. Fiz. Khim 23 (1949) 1129.

La constante B se relaciona con  $E_0$  a través de la expresión:  $E_0 = 0,01915/B^{1/2134}$ .

La ecuación de DR también se puede escribir en su forma logarítmica para obtener los parámetros  $W_0$  y  $E_0$ :

$$\log W = \log W_0 - D \log^2 \left( \frac{P_0}{P} \right) \quad [5.4.16]$$

donde  $D = B (T/\beta)^2$ . Una representación gráfica de  $\log W$  frente a  $\log(P_0/P)$  dará lugar a una línea recta. A partir de la ordenada en el origen se calcula el volumen de microporos,  $W_0$ , y a partir de la pendiente se obtiene el valor de  $D$ , que se suele considerar como una medida del tamaño medio de los microporos. Normalmente, la representación gráfica de los datos se lleva a cabo en el intervalo de presiones relativas comprendido entre  $10^{-4}$  y  $0,1^{135}$ . Puesto que los volúmenes de poros se expresan como volúmenes de líquido, es necesario emplear unos ciertos factores de conversión. Dichos factores de conversión de volúmenes de gas en volúmenes de líquido a las temperaturas de adsorción son  $2,116 \cdot 10^{-3}$  para el dióxido de carbono a  $0 \text{ }^\circ\text{C}^{135}$  y  $1,546 \cdot 10^{-3}$  para el nitrógeno<sup>114,136</sup> a  $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Conociendo la energía característica  $E_0$  de la ecuación DR, es posible obtener el valor medio de los microporos de forma de rendija,  $L$ . Sobre la base de posteriores investigaciones realizadas por Stoeckli<sup>137</sup> y colaboradores se puede proponer la siguiente relación empírica:

$$L = \frac{10,8}{E_0 - 11,4} \quad [5.4.17]$$

En 1971 Dubinin y Astakhov<sup>138</sup>, suponiendo una distribución de Weibull<sup>139</sup> de tamaños de poros, en lugar de una gaussiana, obtuvieron la ecuación que lleva su nombre (también conocida como ecuación DA):

<sup>134</sup> H.F. Stoeckli, F. Kraehenbuehl. Carbon 19 (1981) 353.

<sup>135</sup> ISO/WD 15901-3. "Pore size distribution and porosity of solid materials. Part 3: Analysis of micropores by gas adsorption".

<sup>136</sup> H. Marsh, B. Rand. J. Colloid Interf. Sci. 33 (1970) 101.

<sup>137</sup> F. Stoeckli, P. Rebstein, L. Ballerini. Carbon 28 (1990) 907.

<sup>138</sup> M.M. Dubinin, V.A. Asthakov, I. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim. (1971) 5.

<sup>139</sup> W. Weibull, Appl. Mech., 18 (1951) 293.

$$\log W = \log W_0 - D \log^n \left( \frac{P_0}{P} \right) \quad [5.4.18]$$

donde  $D=2,303^{(n-1)} (RT/ E)^n$ . De la ecuación [5.4.18] se deduce fácilmente que la ecuación DR es una particularización de la ecuación DA en el caso en el que n sea igual a 2.

### 5.4.5. Determinación de la superficie y el volumen de poros

Cuando se pretende llevar a cabo un estudio de adsorción es necesario distinguir entre la superficie interna y la superficie externa (Fig.1.17) del adsorbente. La primera comprende la superficie microporosa representada por las paredes de los microporos mientras que la segunda corresponde a la superficie no microporosa debida a las contribuciones de las superficies externa y de los meso- y macroporos, ( $S_e$ )

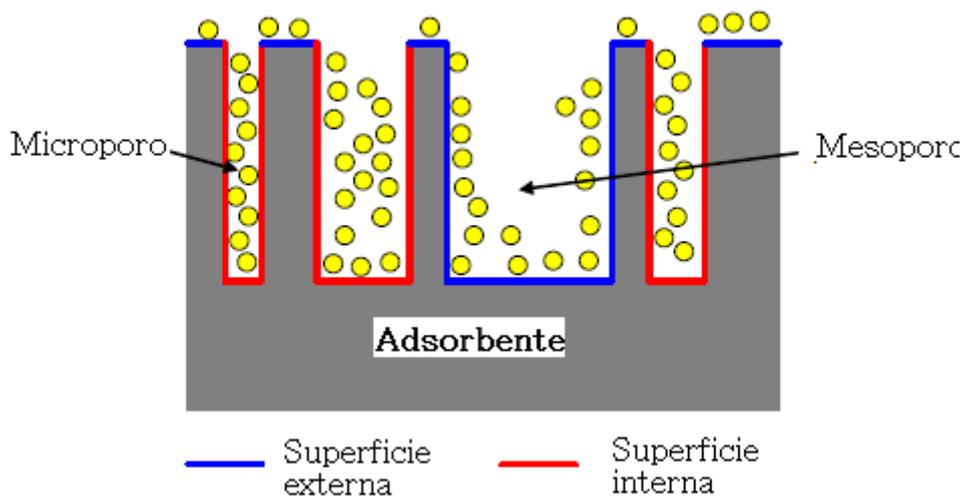


Figura 1.17. Esquema de la superficie interna y externa de los CA.

#### 5.4.5.1. Cálculo de la superficie partir de la ecuación de Langmuir

La superficie interna se puede calcular a partir de la ecuación de Langmuir.

$$\frac{P}{N_a} = \frac{P}{N_{am}} + \frac{1}{bN_{am}} \quad [5.4.7]$$

La pendiente de la línea recta que resulta de representar  $\frac{P}{N_a}$  frente a P permite calcular  $N_{am}$ , que es la cantidad de gas adsorbido necesaria para la formación de una capa mono molecular en la superficie del sólido. Por su parte,  $N_a$  representa la cantidad de gas adsorbido en unas condiciones de presión relativa dada.

Esta ecuación permite determinar la superficie específica del sólido objeto de estudio siempre y cuando se conozca el área ocupada por una molécula de adsorbato.

$$S_L = N_{am} \cdot A_m \cdot N_A \quad [5.4.19]$$

donde  $S_L$  es la superficie obtenida por aplicar la ecuación de Langmuir,  $A_m$  es la superficie cubierta por una molécula de adsorbato (para el  $N_2$  a 77K,  $A_m$  es  $16,2 \text{ \AA}^2$ ) y  $N_A$  el número de Avogadro,  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

#### **5.4.5.1. Cálculo de la superficie a partir de la ecuación de BET**

También la superficie específica o interna se puede calcular a partir de la ecuación de BET:

$$\frac{P}{N_a (P_0 - P)} = \frac{1}{N_{am} \cdot C} + \frac{C - 1}{N_{am} \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad [5.4.9]$$

La representación de  $\frac{P}{N_a (P_0 - P)}$  frente a  $\frac{P}{P_0}$  debe dar una línea recta que permite la determinación de  $C$  y  $N_{am}$ . Este último parámetro se utiliza para obtener la superficie específica da manera análoga a como se hace al aplicar la ecuación de Langmuir:

$$S_{BET} = N_{am} \cdot A_m \cdot N_A \quad [5.4.20]$$

donde  $S_{BET}$  es la superficie obtenida al aplicar la ecuación de BET.

Es posible encontrar una ecuación que relaciona las superficies obtenidas utilizando las ecuaciones de Langmuir y de BET :

De acuerdo con la ecuación de Langmuir, la cantidad adsorbida correspondiente a la formación de la monocapa viene dada por la expresión

$$N_{am_L} = N_{a_L} \left[ \frac{1 + \frac{bP}{P_0}}{\frac{bP}{P_0}} \right] \quad [5.4.21]$$

donde:

- $N_{a_L}$  es la cantidad de gas adsorbida en el caso de Langmuir.
- $b$  es la constante de Langmuir.
- $N_{am_L}$  la cantidad adsorbida correspondiente a monocapa en el caso de Langmuir.

Y a partir de la ecuación BET la cantidad adsorbida correspondiente a la formación de la monocapa es:

$$N_{am_B} = N_{a_B} \left( \frac{P_0}{P} \right) \left[ 1 + \frac{P}{P_0} (C - 1) \right] \quad [5.4.22]$$

siendo:

- $N_{am_B}$  la cantidad de gas adsorbida correspondiente a la formación de la monocapa en el caso de BET.
- $C$  la constante de BET.
- $N_{a_B}$  la cantidad de gas adsorbida en el caso de BET.
- Las superficies se calculan como siguiente:

$$S_{BET} = N_{am} \cdot A_m \cdot N_A \quad [5.4.20]$$

$$S_L = N_{am} \cdot A_m \cdot N_A \quad [5.4.19]$$

Dividiendo la ecuación [5.4.20] entre la [5.4.19]:

$$\frac{S_{BET}}{S_L} = \frac{N_{am_B}}{N_{am_L}} = \frac{\left[ N_{a_B} \left( \frac{P_0}{P} \right) \left( 1 + \frac{P}{P_0} (C - 1) \right) \right]}{\left[ N_{a_L} \left( \frac{1 + \frac{bP}{P_0}}{\frac{bP}{P_0}} \right) \right]} \quad [5.4.23]$$

Puesto que en una misma experiencia se utiliza el mismo carbón activado y el mismo gas, entonces  $Na_L = Na_B$  y, en consecuencia,

$$\frac{S_{BET}}{S_L} = \frac{\left[ \frac{P_0}{P} \left( 1 + \frac{P}{P_0} (C-1) \right) \right]}{\left[ \frac{1 + b \frac{P}{P_0}}{b \frac{P}{P_0}} \right]} = D \quad [5.4.24]$$

Dado que b y C son constantes, entonces D depende sólo del intervalo de presión relativa:

$$D = \frac{b \left[ 1 + (C-1) \frac{P}{P_0} \right]}{1 + b \frac{P}{P_0}} = \text{constante} \quad [5.4.25]$$

Puesto que el intervalo que suele utilizarse para determinar las superficies de BET y de Langmuir suele estar comprendido entre  $0.05 < P/P_0 < 0.3$ , entonces se puede concluir que, en todos los casos,  $D \approx 0,699$ .

#### 5.4.5.2. Cálculo de la superficie a partir de la ecuación de DR

Asumiendo que los microporos tienen forma de rendijas abiertas, es posible estimar el área superficial correspondiente a las paredes de los microporos,  $S_{mi}$  ( $m^2/g$ ), mediante la relación geométrica siguiente<sup>137</sup>:

$$S_{mi} = 2 \cdot 10^3 \cdot \frac{W_0}{L} \quad [5.4.26]$$

Por otro lado,  $S_e$  se puede estimar por comparación de la isoterma de adsorción con una isoterma de referencia determinada a la misma temperatura sobre un adsorbente no poroso de referencia, por los conocidos métodos t y  $\alpha_s$ <sup>140,141,142</sup>.

<sup>140</sup> S.J. Gregg, K.S.W. Sing. "Adsorption, Surface Area and Porosity" Academic Press, London (1982).

<sup>141</sup> K. Kaneko, C. Ishii, M. Ruike, H. Kuwabara. Carbon 30 (1992) 1075.

<sup>142</sup> N. Setoyama, T. Suzuki, K. Kaneko. Carbon 36 (1998) 1459.

### 5.5. Método de Horvath-Kawazoe

El método de Horvath y Kawazoe (HK)<sup>143,144</sup> es un método semi-empírico que permite calcular la distribución de tamaño de poro mediante los datos experimentales proporcionados por la isoterma adsorción de nitrógeno para materiales microporosos. Horvath y Kawazoe relacionan esta energía con la variación de energía libre de adsorción, lo que lleva a una relación entre la presión de llenado y la anchura efectiva de poro. La idea básica del método HK es que la presión relativa requerida para el llenado de microporos con tamaño y forma dados es función de la energía de la interacción adsorbente-adsorbato<sup>124</sup>. No obstante conviene, tener en cuenta que este método no es aplicable para el análisis de la distribución de tamaño de los mesoporos<sup>145</sup>.

Este método expresa el potencial de adsorción existente en microporos con morfología de tipo rendija en función de la anchura efectiva de poro

$$RT \ln \frac{P}{P_0} = N_A \frac{N_s \cdot A_s + N_a \cdot A_a}{\sigma^4 (l-d)} \left[ \frac{\sigma^4}{3 \left( l - \frac{d}{2} \right)^3} - \frac{\sigma^{10}}{9 \left( l - \frac{d}{2} \right)^9} - \frac{\sigma^4}{3 \left( \frac{d}{2} \right)^3} + \frac{\sigma^{10}}{9 \left( \frac{d}{2} \right)^9} \right] \quad [5.5.1]$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro,  $N_s$  el número de átomos por unidad de área del adsorbente,  $N_a$  es el número de moléculas por unidad de área de adsorbato,

$$A_s = \frac{6mc^2 \alpha_s \alpha_A}{\frac{\alpha_s}{\chi_s} + \frac{\alpha_A}{\chi_A}}, \quad [5.5.2]$$

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

$$A_a = \frac{3mc^2 \alpha_A \chi_A}{2} \quad [5.5.3]$$

<sup>143</sup> G. Horvath, K. Kawazoe. J. Chem. Eng. Jpn. 16 (1983) 470.

<sup>144</sup> G. Horvath. Colloid. Surfece. A 141 (1998) 295.

<sup>145</sup> S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thommes, M. Thommes, "Characterization of porous solids and powders: Surface area, pore size and density", 1<sup>st</sup> ed. Kluwer Academic Publishers, Netherlands (2004) 148.

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

Seleccionando estas anchuras en la región de los microporos se pueden calcular las correspondientes presiones relativas. A partir de la isoterma de adsorción se obtiene la cantidad adsorbida 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 efectiva de poro es posible obtener una distribución de tamaños de poro en la región de los microporos.

La precisión de este método está bajo discusión debido

- a) al hecho de suponer que el fluido confinado en el poro es similar a volumen de líquido
- b) a que se asume que la densidad del fluido no es función de su distancia a la pared del poro, y a
- c) que se acepta que el mecanismo de llenado de los poros es discontinuo<sup>145</sup>.

Una extensión del método HK fue desarrollada por Saito y Foley<sup>146</sup> en 1995 para su aplicación en el caso de que se suponga una geometría cilíndrica de los microporos.

## 5.6. Método DFT

La Teoría Funcional de Densidad (Density Functional Theory)<sup>147</sup> es una alternativa al método de HK que permite calcular la distribución de tamaño no sólo de los microporos sino también de los mesoporos estrechos.

En las teorías tradicionales de adsorción, una ecuación de isoterma contiene algunos parámetros que se utilizan para describir las isotermas de adsorción mediante métodos empíricos<sup>124</sup> o basados en cantidades macroscópicas<sup>145</sup>. Sin embargo, utilizando la teoría molecular basada en termodinámica estadística las isotermas de adsorción pueden ser explicadas por las propiedades microscópicas, tales como los parámetros de energía de interacción líquido-líquido y líquido-sólido, el tamaño y geometría de los poros y la temperatura de trabajo. Este método puede ser utilizado para estudiar la distribución de

<sup>146</sup> A. Saito, H. C. Foley. Micropor Mesopor Mat 3 (1995) 531.

<sup>147</sup> R. Evans, U.M.B. Marconi, P. Tarazona. J.Chem. Phys. 84 (1986) 2376.

tamaño de poro para una amplia gama de poros (microporos y mesoporos). Se basa en la termodinámica estadística y mecánica <sup>148,149</sup> y puede describir sistemas no homogéneos.

En este modelo se asume que los poros presentan forma de rendija y paredes lisas. A temperatura y presión definida, el fluido (adsorbato) está confinado en un poro abierto con tamaño y forma conocidos. El fluido es un sistema homogéneo con una densidad constante y su potencial químico se especifica por la presión. Ahora bien, debido a las fuerzas de adsorción de las paredes de los poros, el fluido confinado no es homogéneo y no tiene una densidad constante. Esta distribución de densidad es función de la distancia entre las paredes (es decir, del tamaño del poro)<sup>124</sup>. 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):

$$N(p / p^0) = \int_{W_{MIN}}^{W_{MAX}} N\left(\frac{P}{P_0}, W\right) \times f(W) \times dW... \quad [5.6.1]$$

donde  $N(P/P_0)$  son los datos de la isoterma de adsorción,  $W$  es la anchura de poro,  $N(P/P_0, W)$  es la isoterma en un solo poro de anchura  $W$  y  $f(W)$  la función de distribución de tamaño de poro. La ecuación de la IAG simplemente señala que la isoterma total es la suma de un número de isotermas “de un solo poro” individuales multiplicadas por su distribución relativa,  $f(W)$ , a lo largo del intervalo de tamaños de poro objeto de estudio. El método DFT deriva una serie de isotermas  $N(P/P_0, W)$  usando una aproximación de densidad molar del campo medio local<sup>150</sup>. El método de cálculo requiere métodos numéricos iterativos para la solución de un sistema de ecuaciones integrales complejas<sup>127</sup>. La función de distribución del tamaño de poro  $f(W)$  puede obtenerse resolviendo la ecuación de la IAG numéricamente.

El método DFT ha sido ampliamente aplicado para la caracterización de sólidos microporosos y mesoporosos vía adsorción de  $N_2$  a  $-196^\circ C$ <sup>151,152</sup>.

---

<sup>148</sup> J. P. Olivier. *J Porous Mat* 3 (1995) 9.

<sup>149</sup> P. B. Balbuena, K. E. Gubbins. *Fluid Phase Equilib* 76 (1992) 21.

<sup>150</sup> C. Lastoskie, K.E. Gubbins, N. Quirke. *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 4786.

<sup>151</sup> N. A. Seaton, J.P.R.B. Walton, N. Quirke. *Carbon* 27 (1989)853.

<sup>152</sup> B.P. Russel, M.D. LeVan. *Carbon* 32 (1994)845.

### 5.7. Porosimetría de mercurio

Washburn, en 1921<sup>153</sup>, sugirió por primera vez el uso de la intrusión de mercurio a presión para determinar la distribución de tamaño de poro de sólidos porosos. El principio de la técnica de intrusión de mercurio se basa en forzar, bajo una presión creciente, la entrada del mercurio en los poros más pequeños. La porosimetría de mercurio nos da información, principalmente, sobre la porosidad y la distribución de poros de un sólido en la región de los macroporos y mesoporos, hasta un radio de poro dado ( $r$ ). Este radio depende de la presión aplicada en el porosímetro.

Una característica importante del mercurio utilizado en esta técnica es que exhibe un ángulo de contacto mayor de  $90^\circ$  con la mayoría de los materiales. Esto significa que el mercurio no penetrará las aberturas de las partículas ni el espacio de los poros dentro del material a no ser que sea forzado a ello.

El volumen de mercurio penetrado en el sólido se mide en función de la presión aplicada, que está relacionada con la ecuación de Washburn como:

$$rp = \frac{-2\gamma \cos\theta}{P} \quad [5.7.1]$$

donde;  $rp$  es el radio de poro circular,  $\gamma$  es la tensión superficial del mercurio en los poros (0,484 N/m, generalmente),  $\theta$  es el ángulo de contacto de la pared del poro por el mercurio y  $P$  es la presión total ejercida en las que el mercurio se hace penetrar en los poros. Se ha observado que, para CA y otros muchos materiales, el ángulo típico de contacto del mercurio es aproximadamente  $140^\circ$ .

Mediante esta técnica se pueden calcular los volúmenes acumulados de mesoporos ( $V_{me-p}$ ) y macroporos ( $V_{ma-p}$ ) leyendo en la representación del volumen acumulado de poros ( $V_{ac}$ ) frente al radio de poro,  $r$ , a los valores de  $r$  correspondientes al llenado de los macroporos ( $r = 250 \text{ \AA}$ ) y de los macroporos y los mesoporos conjuntamente ( $r < 20 \text{ \AA}$ ), o volumen total de poros a los que tiene acceso el mercurio bajo presión. Así,  $V_{ma-p}$  es igual al  $V_{ac}$  a un valor de  $r = 250 \text{ \AA}$  y  $V_{me-p}$  es igual al volumen total acumulado (mesoporos más macroporos) menos  $V_{ma-p}$ .

<sup>153</sup> E.W. Washburn, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 7 (1921) 115.

### 5.8. Densidades por desplazamiento de helio y mercurio

El volumen total de poros y la porosidad del carbón activado se pueden obtener mediante la combinación de mediciones de la densidad aparente y verdadera.

La densidad de un sólido puede dar una idea del menor o mayor vacío existen en el mismo. La densidad verdadera de un sólido poroso ( $\rho$ ) se define como la relación de la masa (M) al volumen (V) ocupado por dicha masa y se expresa en  $\text{kg m}^{-3}$ . Por lo tanto, la contribución al volumen por parte de poros o huecos internos debe ser excluida en la medición de la densidad verdadera.

Para determinar la densidad verdadera de un sólido se necesita un fluido que no interactúe con dicho sólido y que debe llenar completamente los poros. Una molécula que cumple esos requisitos es el helio. El helio es la molécula más pequeña disponible con un diámetro de  $1,7\text{\AA}$ . Por lo tanto, tiene la mejor oportunidad de penetrar toda la porosidad del CA. Así, la densidad de helio  $\rho_{\text{He}}$  se considera que es la densidad verdadera.

La densidad aparente se define como el peso del sólido dividido por el volumen, incluyendo los poros internos de ese sólido. La medición de la densidad aparente es más comúnmente determinada a partir del volumen de mercurio desplazado bajo presión para llenar solamente el volumen vacío interpartículas (también llamado espacio intersticial)<sup>77</sup>, es decir, determinar la densidad de mercurio,  $\rho_{\text{Hg}}$ . Entonces, el volumen total de poros y la porosidad total del carbón activado se puede evaluar como:

Volumen total de poros<sup>154</sup>:

$$V_T = \frac{1}{\rho_{\text{Hg}}} - \frac{1}{\rho_{\text{He}}} \quad [5.8.1]$$

La porosidad total<sup>155</sup>:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{\text{Hg}}}{\rho_{\text{He}}} \quad [5.8.2]$$

El volumen total también se puede estimar aproximadamente mediante la expresión:

---

<sup>154</sup> P.L. Walker, O.P. Mahajan. En (C. Karr. Jr., ed.) "Analytical Methods for Coals and Coal Products", Academic Press, Lendon, 1 (1978) 125.

<sup>155</sup> C.L. León. Adv. Colloid Interf. Sci. (76,77) (1998) 341.

$$V'_T = W_0 + V_{me} + V_{ma} \quad [5.8.3]$$

donde  $W_0$  es el volumen de microporos (determinado por la ecuación de Dubinin-Radushkevich, ecuación [5.4.15]) y  $V_{me-p}$  y  $V_{ma-p}$  son los volúmenes de meso y macroporos (determinados por porosimetría de mercurio), respectivamente.

## 5.9. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) es una de las técnicas más versátiles para la caracterización de los productos químicos, tanto orgánicos como inorgánicos. Se puede aplicar al análisis de sólidos, líquidos y gases. Esta técnica proporciona información sobre todos los grupos funcionales presentes en los CA<sup>92</sup> y se basa en los mismos principios del análisis funcional tradicional de la química orgánica. El término de “Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)” se refiere a un desarrollo relativamente reciente en la forma en que se recogen los datos y se convierten de un patrón de interferencia a un espectro. Hoy en día los instrumentos de FT-IR están informatizados, lo que los hace más rápidos y más sensibles. La técnica de FT-IR se utiliza comúnmente para identificar las sustancias químicas de los vertidos, pinturas, polímeros, revestimientos, drogas y contaminantes. Se trata de la herramienta más poderosa para la identificación de los tipos de enlaces químicos (grupos funcionales). La longitud de onda de luz adsorbida es característica del enlace químico. Mediante la interpretación del espectro de absorción infrarroja se pueden determinar los enlaces químicos. Los espectros de FT-IR de los compuestos puros son generalmente tan únicos que son como un "huella digital" molecular. Así, a cada grupo se le asigna una o varias bandas características. Sin embargo, los valores característicos de número de onda de los grupos funcionales de los CA pueden ser diferentes a los valores correspondientes que presentan estos grupos aislados en moléculas. Esto se debe al efecto matriz que se presenta en la superficie de estos materiales por la absorción de la radiación<sup>156</sup>. Para la mayoría de los materiales comunes, el espectro de una muestra desconocida puede ser identificado por comparación con una biblioteca de compuestos conocidos.

---

<sup>156</sup> R.C. Bansal, M. Goyal, “Activated carbon adsorption”. Boca Raton, London New York, Singapore: Taylor & Francis Group, LLC, (2005).

La realización de los análisis FT-IR a la materia prima proporciona espectros con gran cantidad de información debido a la complejidad de la estructura de la lignina. Sin embargo, el uso de esta técnica en CA tiene complicada interpretación debido al severo tratamiento térmico realizado a las muestras. No obstante, la información obtenida es de sumo interés y complementa a los datos obtenidos por otras técnicas.

Los CA, no pueden ser considerados sólidos totalmente amorfos. Sin embargo, es importante tener en cuenta los problemas de transmisión de la radiación infrarroja en estos materiales. Para solucionarlos, se debe realizar una dilución en KBr que es un agente diluyente y aglomerante al preparar la pastilla utilizada para registrar los espectros

### 5.10. pH del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pzc}}$ )

El pH en el que una superficie cambia el signo de su carga eléctrica se denomina punto de carga cero. Este parámetro es característico para cada sólido e independiente de la composición de la disolución. Puede ser determinado en lo que se denomina una disolución electrolítica indiferente, es decir, aquella en la los cationes y aniones de la sal mayoritaria no tienden a quedar adsorbidos<sup>157</sup>

Al efectuar la adsorción de una sustancia, el sólido en la interfase con el líquido presentará una determinada carga neta superficial que podrá ser negativa, positiva o neutra. Así, el conocimiento del pH de punto de carga cero de los CA es muy importante en relación con el proceso de adsorción<sup>157</sup>. Si el punto de carga cero de un CA es negativo, las especies con carga positiva serán las que tendrán más tendencia a migrar hacia la superficie del adsorbente. Por el contrario, si el adsorbente tiene un  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  positivo las especies negativas pueden ser adsorbidas en mayor extensión y con mayor intensidad.

## 6. Aplicaciones

La importancia del CA se ve en sus numerosas aplicaciones<sup>158,159</sup> tanto usándose en polvo como con morfología granular, en medio líquido o gaseoso y en campos tan

---

<sup>157</sup> D. Langmuir. "Aqueous environmental geochemistry". Prentice Hall. Londres,(1997) 600.

<sup>158</sup> J. Rodríguez-Mirasol, T. Cordero, J.J. Rodríguez. Carbon, 31 (1993) 53.

diversos como en la industria alimenticia, farmacéutica, química, nuclear, petrolífera, en tratamientos de aguas de consumo y depuración de efluentes industriales tanto líquidos como gaseosos, tratamiento de aire y otros gases, entre otros. Debido a su porosidad tan desarrollada, área superficial tan elevada y química superficial variable, es empleado como adsorbente<sup>160</sup>, catalizador y soporte de catalizadores<sup>161</sup>, en sistemas de almacenamiento de energía<sup>162</sup>, etc.

El CA encuentra sus aplicaciones en fase gaseosa en aspectos tales como el almacenamiento y separación de gases, en máscaras antigás, protección antirradiativa en plantas nucleares, desodorizante de productos alimenticios, etc. También se puede mencionar su utilización en filtros de cigarrillos y plantillas de calzados, entre otros.

Sus aplicaciones en medio líquido abarcan la decoloración de licores de azúcar, potabilización de aguas (eliminación de olor, color, sustancias químicas, bacterias), tratamientos de aguas residuales, decoloración de aguas para su uso en la fabricación de bebidas refrescantes, decoloración y mejora de bebidas alcohólicas (vinos, rones), purificación de grasas y aceites comestibles, de proteínas, de antibióticos, como medicamento en la desintoxicación de personas, purificación de plasma sanguíneo, separación de elementos metálicos (oro, plata), entre otras.

### **6.1. El carbón activo en tratamientos de aguas**

El CA es un sólido que tiene dos propiedades que lo hacen muy útil en el tratamiento de aguas. La primera consiste en que atrapa todo tipo de contaminantes orgánicos en sus paredes, con una avidéz tal que puede dejar un agua prácticamente libre de estos compuestos. La segunda es que destruye el cloro libre residual que no ha reaccionado después de que dicho compuesto haya realizado una acción desinfectante.

---

<sup>159</sup> E. Gonzalez-Serrano, T. Cordero, J. Rodríguez-Mirasol, J.J. Rodríguez. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 4832.

<sup>160</sup> L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla. En (L.R. Radovic, ed.) "Chemistry and Physics of Carbon" Marcel Dekker, Nueva York, 27(2000) 227.

<sup>161</sup> L.R. Radovic, R. Rodríguez-Reinoso. En (P.A. Thrower, ed.) "Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker, New York, 25 (1997) 312.

<sup>162</sup> A.G. Pandolfó, A.F. Hollenkamp. *J. Power Sources* 157 (2006) 11.

En estas funciones se ha considerado desde hace muchos años la tecnología más rentable. Debido a ello, prácticamente todas las industrias que requieren agua potable utilizan carbón activado como uno de los procesos básicos de purificación.

En cuanto a las plantas potabilizadoras municipales, existen dos realidades: la de los países “desarrollados” y las de países “en desarrollo” En los primeros, el CA se aplica en casi todas las plantas. En los segundos, se aplica más bien cuando existen problemas de olor y sabor. Los primeros potabilizan el agua con CA debido a que en los últimos años se ha encontrado que prácticamente ya no existe río, lago ni pozo cuyo agua se encuentre libre de contaminantes. Por otro lado, han surgido evidencias de que estos compuestos, aunque están presentes en muy bajas concentraciones, a largo plazo y debido a su efecto acumulativo, pueden causar graves trastornos a la salud (entre ellos algunos tipos de cáncer).

De lo anterior puede decirse que, por un lado, la purificación de agua con CA es muy común desde hace tiempo, especialmente en el sector industrial. Por otro, que también lo es, aunque de manera más reciente, en las plantas municipales de países desarrollados. Y finalmente, que se utilizará cada vez más en el área municipal de países en vía de desarrollo.

### **6.2. El cromo como contaminante**

En los últimos años se ha producido un incremento importante en el uso de metales denominados pesados dentro de los procesos industriales, lo cual ha generado una cantidad enorme de contaminación en el medio ambiente, principalmente en las aguas. El agua subterránea y superficial cada vez se encuentra más contaminada con metales. Esto debido en gran parte a la contaminación por vertidos de aguas residuales industriales y municipales sin tratamiento previo. Debido a esto se han realizado investigaciones con el fin de la eliminar estos metales en particular y, en general toda clase de compuestos químicos<sup>163</sup>.

---

<sup>163</sup> R. P. Schwarzenbach, I. Beate Escher, K. Fenner, T. B. Hofstetter, C. A. Johnson, Urs von Gunten, B. Wehrli Science 313 (2006) 1072.

Los compuestos de cromo son ampliamente utilizados por las industrias modernas, dando como resultado que grandes cantidades de este elemento que se viertan al medio ambiente. Algunas de las principales aplicaciones de los compuestos de cromo son:

- a) Los revestimientos de plástico.
- b) La electrodeposición del metal para proporcionar a los materiales que recubre resistencia a la corrosión.
- c) El curtido y acabado del cuero.
- d) La industria de los pigmentos y de preservación de la madera.

Así, el cromo está presente en las aguas residuales resultantes de estas operaciones, tanto en su forma trivalente como hexavalente, que son las más comunes

En estado de oxidación +3 el cromo es un elemento que puede ser esencial para la vida en pequeñas concentraciones. Sin embargo, en ese mismo estado de oxidación pero a mayor concentración, o en estado de oxidación +6 es un potente mutagénico. El comportamiento de hidrólisis del Cr(III) es complicado y produce especies mononucleares  $\text{CrOH}^{2+}$ ,  $\text{CrO}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ , especies neutras como  $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$ , así como especies polinucleares  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ . A bajas concentraciones, el cromo trivalente es un elemento esencial para los seres humanos y es mucho menos tóxico que el cromo hexavalente, que es reconocido como un agente cancerígeno<sup>164</sup>. Sin embargo, debido a la posible oxidación del Cr(III) al perjudicial Cr(VI), las regulaciones ambientales generalmente definen valores límites tanto para el cromo hexavalente como el cromo total en las aguas. La pauta de agua potable recomendada por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) en EEUU es de 100µg/L. El límite de descarga legal de Cr(III) varía de 0,5mg/L a 0,2 mg/L dependiendo del proceso, el país y los métodos de tratamiento de aguas residuales<sup>165</sup>. Las regulaciones ambientales de la Unión Europea consideran el cromo como un contaminante peligroso primario (e.g. Directivas 91/271/CEE y 96/61/CE) y en los últimos años, a través de la Directiva 2000/60/CE, también han impuesto la interrupción o supresión gradual de los vertidos, emisiones y pérdidas de contaminantes prioritarios en el año 2020.

---

<sup>164</sup> S.L. Brauer, K.E. Wetterhahn. J. Am. Chem. Soc. 113 (8) (1991) 3001.

<sup>165</sup> B.M. Braukman, "Industrial solutions amenable to biosorption", in: B. Volesky (Ed.), Biosorption of Heavy Metals, CRC Press, USA, (1990) 51.

Numerosos métodos de tratamiento como el intercambio iónico<sup>166,167</sup>, la reducción<sup>168</sup>, la precipitación química<sup>169</sup>, la separación mediante membranas<sup>170,171</sup>, la precipitación electroquímica<sup>172</sup>, la reducción fotocatalítica<sup>173</sup>, la adsorción<sup>174,175</sup> y la biosorción<sup>176,177</sup> se han aplicado para la eliminación de cromo de las aguas. La precipitación, oxidación/reducción, o el tratamiento con CaO (lime neutralization) han sido tradicionalmente las más utilizadas. Aunque estas tecnologías son bastante satisfactorias en términos de eliminación del cromo presente en el agua, algunas de ellas producen un residuo sólido (lodo) que contiene compuestos tóxicos y que en muchas ocasiones es susceptible de producir contaminación de aguas subterráneas. No obstante, muchos de estos enfoques son poco rentables o difíciles de aplicar en los países en desarrollo. Por lo tanto, existe la necesidad de una estrategia de tratamiento simple y económica. La adsorción por carbones activados es un método eficaz y versátil para la eliminación de cromo en las aguas residuales y que cumple con esos requisitos de simplicidad y bajo coste.

---

<sup>166</sup> G. Tiravanti, D. Petruzzelli, R. Passino. *Water Sci Technol.* 36 (1997) 197.

<sup>167</sup> D. Petruzzelli, R. Passino, G. Tiravanti. *Ind. Eng. Chem. Res* 34 (1995) 2612.

<sup>168</sup> J.C. Seaman, P.M. Bertsch, L. Schwallie. *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 938.

<sup>169</sup> X. Zhou, T. Korenaga, T. Takahashi, T. Moriwake, S. Shinoda. *Water Res* 27 (1993) 1049.

<sup>170</sup> H. Shaalan, M. Sorour, S. Tewfik. *Desalination* 14 (2001) 315.

<sup>171</sup> C.A. Kozlowski, W. Walkowiak. *Water Res* 36 (2002) 4870.

<sup>172</sup> N. Kongsricharoern, C. Polprasert. *Water Sci Technol* 34 (1996) 109.

<sup>173</sup> J.J. Testa, M.A. Grela, M.I. Litter. *Environ. Sci Technol* 38 (2004) 1589.

<sup>174</sup> S.K. Srivastava, V.K. Gupta, D. Mohan. *J Environ Eng (ASCE)* 123 (1997) 461.

<sup>175</sup> V.K. Gupta, K.T. Park, S. Sharma, D. Mohan. *The Environmentalist* 19 (1999) 129.

<sup>176</sup> V.K. Gupta, A.K. Shrivastava, N. Jain, , *Water Res.* 35 (2001) 4079.

<sup>177</sup> R. Arvindhan, B. Madhan, J.R. Rao, B.U. Nair, T. Ramasami. *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 300.

---

***CAPÍTULO 2***  
***OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO***

---



## **2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO**

### **2-1 Objetivos**

Entre los objetivos del trabajo cabe destacar los siguientes:

- Investigar la posible utilización de dos residuos agrícolas generados en grandes cantidades en España y, en particular, en la Comunidad Autónoma de Extremadura como precursores en la preparación de carbones activados.
- Preparar varias series de carbones activados por el método de activación física empleando como agentes activantes el aire, el dióxido de carbono y el vapor de agua. En el proceso de activación se ha controlado la temperatura de carbonización, el gas activante, la temperatura de activación y el tiempo de permanencia a dicha temperatura.
- Preparar distintas series de carbones activados por el método de activación química usando como agentes activantes el ácido fosfórico, el cloruro de cinc y el hidróxido potásico. Entre las variables que se han controlado en el proceso están el agente activante empleado en la impregnación y la temperatura de carbonización.
- Caracterizar los carbones activados obtenidos desde el punto de vista textural, de su composición y de su estructura química, utilizando un amplio abanico de métodos experimentales y técnicas instrumentales dado que el comportamiento adsorbente depende de sus propiedades texturales y de la naturaleza química de su superficie.
- Seleccionar algunas de las mejores muestras preparadas a partir de ambos precursores para ser usadas como adsorbentes en disolución, en particular en la adsorción de cromo (III) en disolución acuosa.

## 2.2 Plan de trabajo

Para lograr los objetivos que se acaban de exponer se ha seguido el siguiente plan de trabajo a la hora de llevar a cabo las tareas de las que se da cuenta en la presente Memoria de Tesis Doctoral:



Figura 2.1. Esquema del plan de trabajo general.

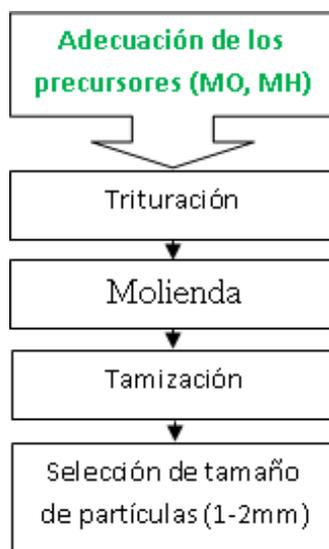


Figura 2.2. Esquema del plan de adecuación de los precursores.

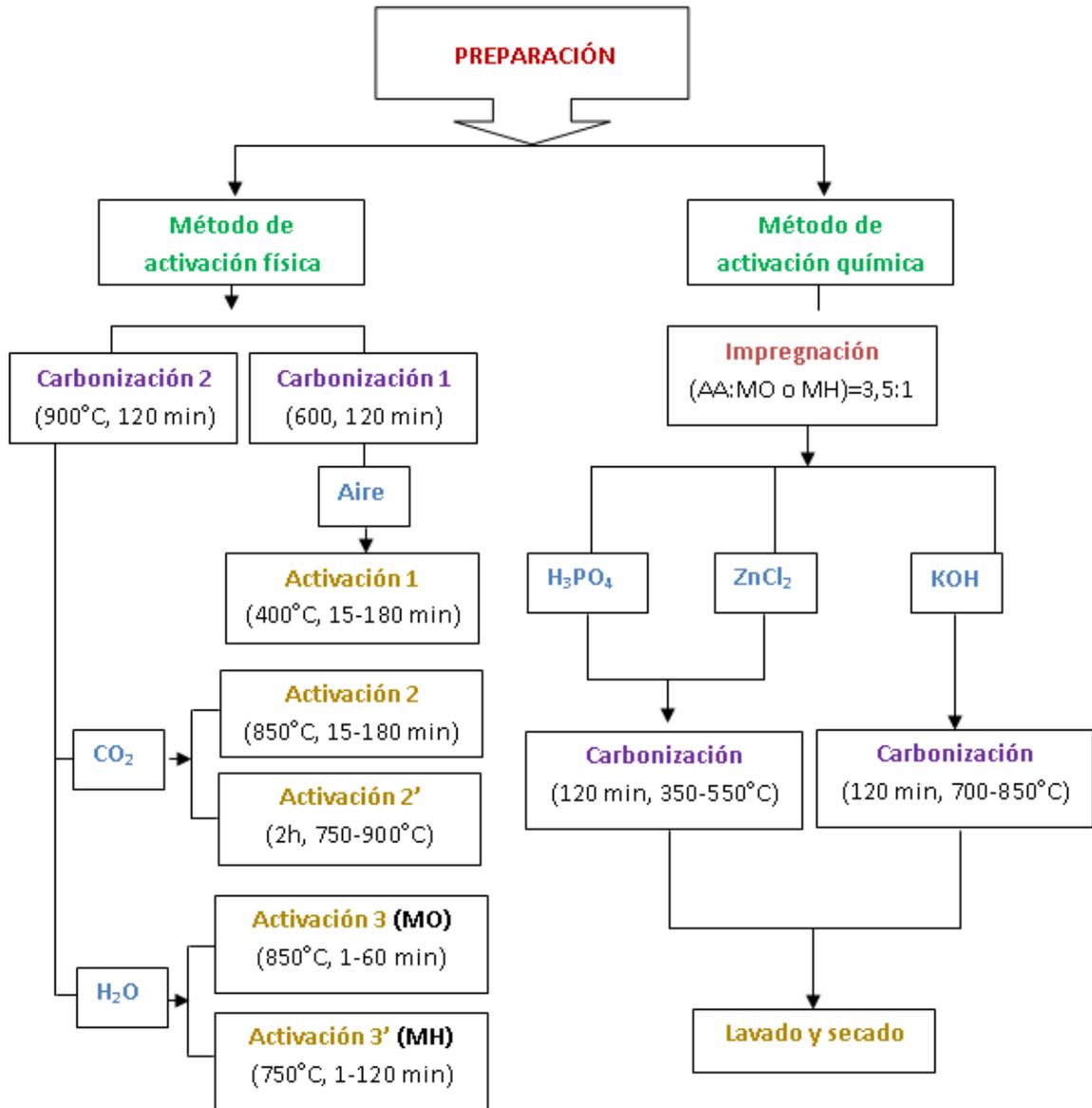


Figura 2.3. Esquema del plan de preparación de CA por los métodos de activación física y química.

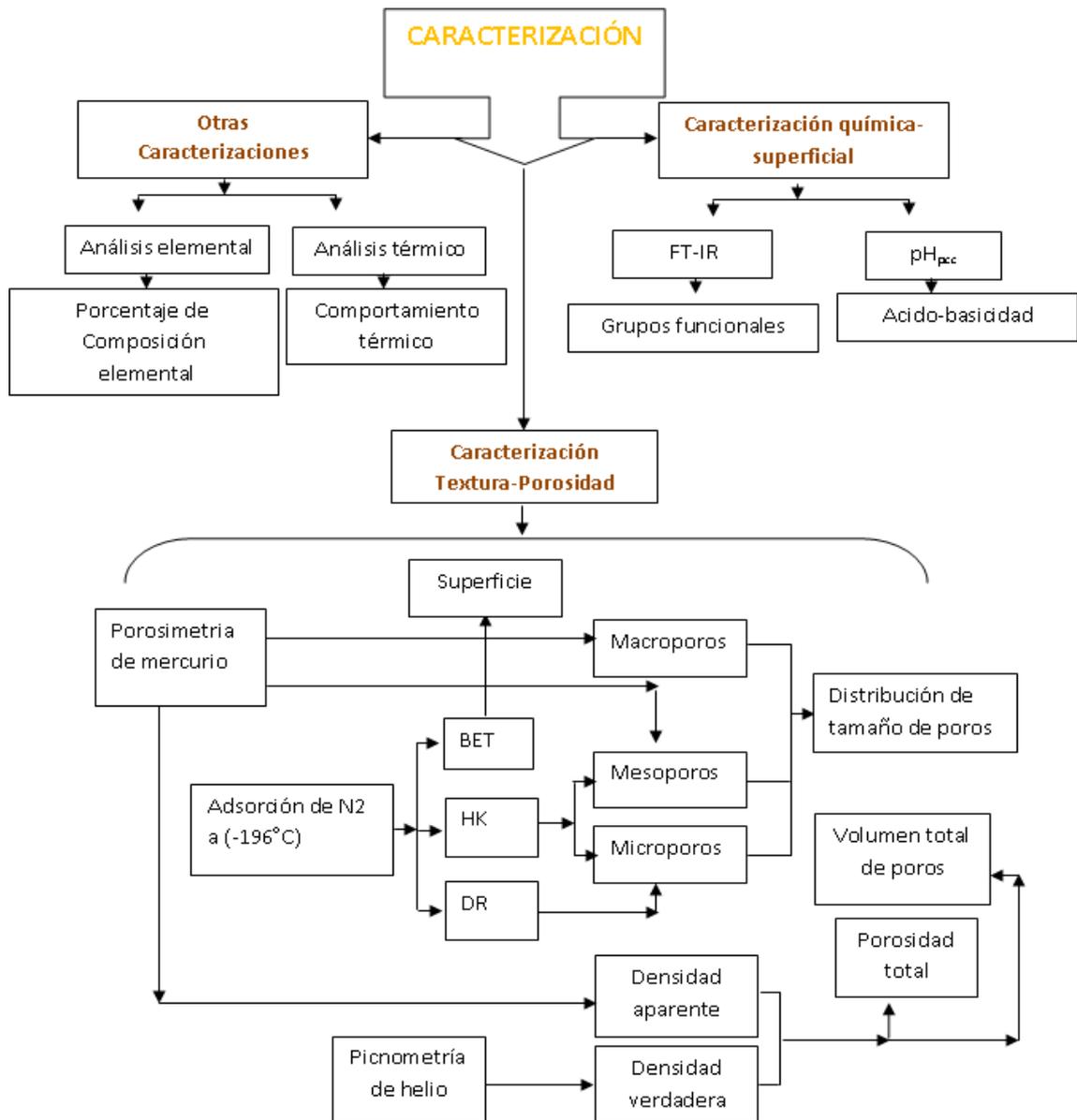


Figura 2.4. Esquema del plan de caracterización de los carbones activados

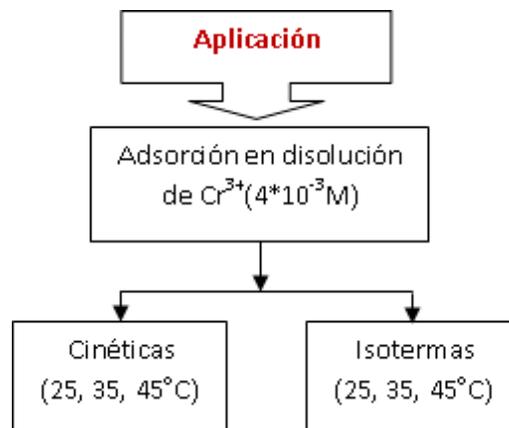


Figura. 2.5. Esquema del plan de aplicación de carbones activados seleccionados en la adsorción de Cr (III) en disolución acuosa.

---

***CAPÍTULO 3***  
***MATERIALES Y MÉTODOS***

---



### **3. MATERIALES Y MÉTODOS EXPERIMENTALES**

Como se ha mencionado en el capítulo anterior, el objetivo principal de este estudio es producir carbón activado (CA) a partir de dos residuos agrícolas como las maderas de olivo (MO) e higuera (MH). Tales carbones se han caracterizado en términos de área superficial específica, porosidad y química superficial con miras a su posible utilización en la eliminación del ion Cr(III) en disolución acuosa.

#### **3.1. Materiales de partida**

##### **3.1.1. Procedencia**

Las maderas utilizadas como materiales de partida en la presente memoria fueron recogidas en campos de las la provincia de Badajoz. Como es bien sabido, una vez terminada la época de recolección de la aceituna y el higo, se suele realizar la poda de las plantas con la finalidad de orientar el crecimiento del árbol para aumentar su productividad en la siguiente cosecha. En el caso del olivar, dicha operación suele tener lugar con una periodicidad anual, mientras que para la higuera se lleva a cabo de forma más esporádica. En la operación se generan grandes cantidades de residuos biomásicos que suelen ser quemados directamente en el campo, con la consiguiente liberación de gases de efecto invernadero a la atmósfera, además del coste en jornales que supone la eliminación del material para el agricultor. No obstante, debido a su carácter lignocelulósico, abundancia y bajo coste, los residuos de la poda del olivar y la higuera son unos materiales apropiados para su posible utilización como materias primas en la preparación de CA. Sin embargo, a pesar de su potencial uso con este fin, hasta la fecha han sido muy pocos los estudios realizados partiendo de MO<sup>179,180</sup> y no se tiene constancia de la existencia de ningún trabajo sobre el empleo de MH.

---

<sup>179</sup> J.D. Lopez-Gonzalez, C. Valenzuela-Calahorro, A. Navarrete-Guijosa, V. Gomez Serrano. *Adsorpt. Sci. Technol.* 2 (1986) 263.

<sup>180</sup> C. Valenzuela Calahorro, V. Gomez Serrano, J. Hernandez Alvaro, A. Bernalte Garcia. *Biores. Technol.* 40 (1992) 17.

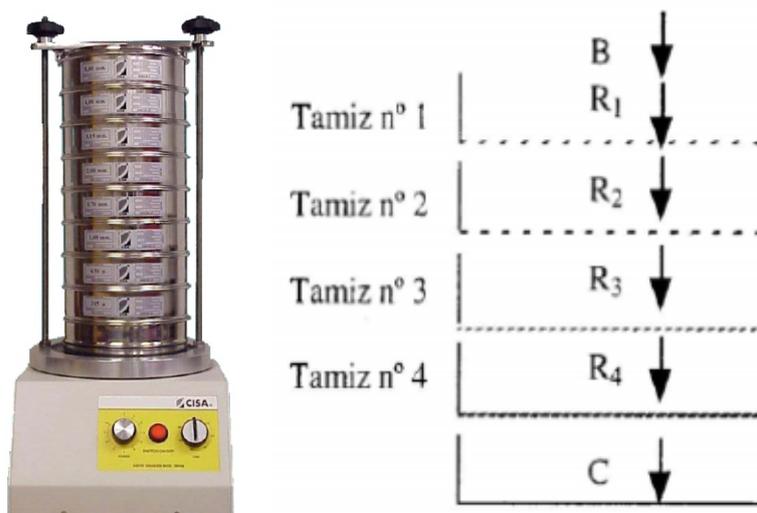
### **3.1.2. Estudios iniciales**

#### **3.1.2.1. Adecuación**

Una vez en el laboratorio, las maderas de olivo e higuera fueron primero reducidas de tamaño y secadas al aire a temperatura ambiente y después sucesivamente trituradas y tamizadas. Tras estas operaciones previas, se seleccionó el tamaño de partícula comprendido entre 1 y 2 mm para la posterior utilización de los materiales en la realización de la siguiente parte del trabajo experimental, consistente en la preparación del CA.

En la trituración de los trozos de las maderas se utilizó un molino mecánico-manual, el cual consta de un sistema de émbolo que actúa como fuerza de compresión manual, ayudado de un motor que acciona las hojas cortadoras del molino. Por acción de la fuerza compresora, la madera es empujada hacia las hojas cortadoras y los trozos resultantes de menor tamaño pasan por un tamiz y terminan en una cuba, que es donde se deposita y acumula el material final.

En el análisis granulométrico del material de partida se siguió el método de tamizado, empleando tamices ordenados por orden decreciente de luz o abertura de malla. En concreto, se emplearon tamices de aberturas de malla comprendidas entre 53  $\mu\text{m}$  y 3,350 mm. Una vez colocada la muestra ( $\approx 50$  g) a analizar en el primer tamiz, se somete el conjunto a una vibración continua durante 30 min en una tamizadora de la marca CISA, modelo RP 09 (Fig. 3.1). Dicho tiempo es suficiente para asegurar una distribución de la muestra inicial en diferentes fracciones según el tamaño de partícula. Se denomina rechazo (R) a la fracción de muestra que queda sobre el tamiz y cernido a la fracción de muestra que lo atraviesa. En una tamización en cascada, el cernido de un tamiz constituye la alimentación del siguiente. Por tanto, se obtienen tantos rechazos ( $R_1, R_2 \dots R_n$ ) como tamices constituyan la cascada y un solo cernido (C), constituido por la muestra que atraviesa la malla del último tamiz.



**Figura 3.1.** Dispositivo empleado en la operación de tamizado.

### 3.1.2.2. Análisis elemental

Para obtener información sobre su composición química, MO y MH fueron analizadas mediante la realización del análisis elemental (C, H, N, S, O<sub>dif.</sub>). Este análisis se efectuó utilizando el equipo y operando en las condiciones que se indicarán después en este mismo capítulo de la presente memoria.

### 3.1.2.3. Análisis térmico

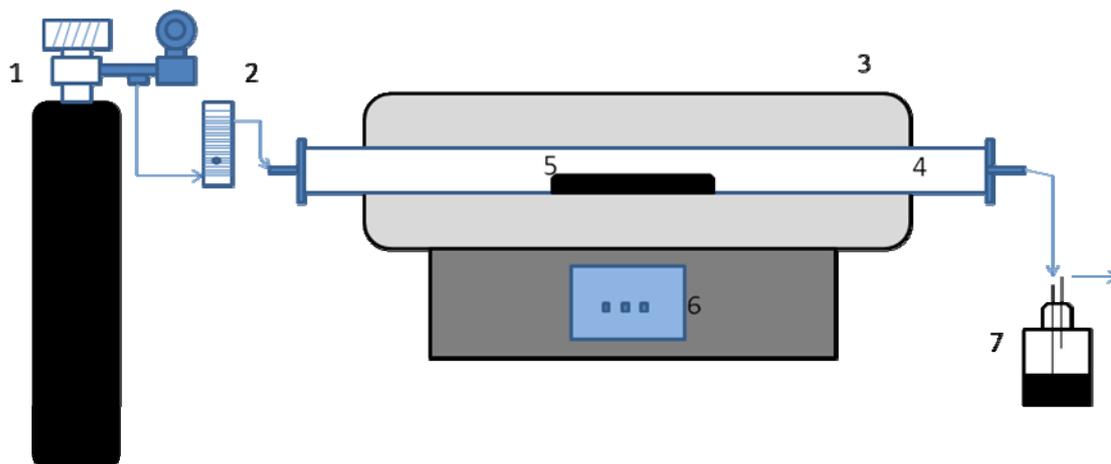
Dado que en diferentes etapas de la preparación del CA se efectúan tratamientos térmicos y con bastante frecuencia es necesario que se tenga que optimizar el proceso, al comienzo del desarrollo del trabajo se consideró que era importante conocer el comportamiento térmico de los materiales de partida. Por esta razón, una vez que se dispuso de ambas maderas, se procedió a la realización del análisis termogravimétrico para las mismas registrándose las correspondientes curvas TG-DTG. Los experimentos se realizaron en una atmósfera inerte de N<sub>2</sub> (flujo = 10 mL/min). La temperatura del horno se aumentó a una velocidad de 10°C/min entre 30 y 900°C, como se describirá después en el presente capítulo (sección 3.3.2).

### 3.2. Preparación del CA

Utilizando MO y MH por separado, se llevó a cabo la preparación del CA por los métodos de activación física en las dos etapas sucesivas de carbonización en atmósfera inerte de  $N_2$  y de activación en las atmósferas de aire,  $CO_2$  y vapor de agua y por el método de activación química en las dos etapas de impregnación con disoluciones acuosas de  $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$  y  $KOH$  y de carbonización. Los tratamientos térmicos se efectuaron utilizando una serie de hornos diferentes que, junto con otro equipamiento accesorio, se describen con todo detalle a continuación.

#### 3.2.1. Hornos

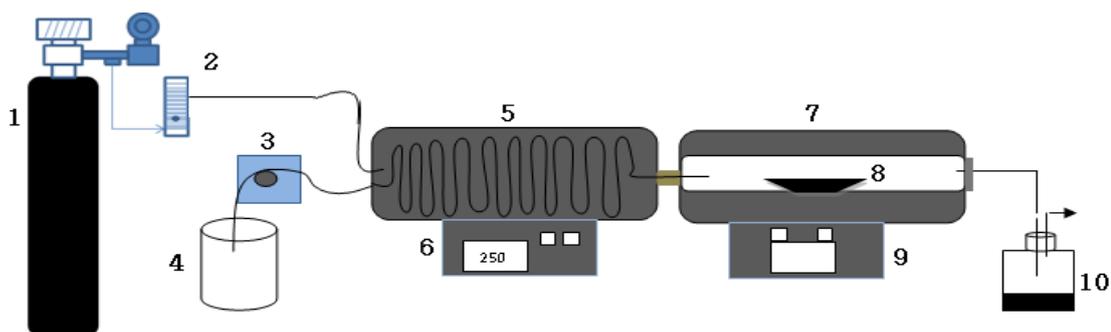
En el caso del métodos de activación física, los tratamientos térmicos de carbonización en  $N_2$  y de activación en aire y  $CO_2$  se efectuaron en un horno cilíndrico horizontal de la marca CARBOLITE. Además, se dispone de un programador de temperatura para el control del calentamiento, a saber, las velocidades de subida y bajada de la temperatura del horno y el 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 activación física: 1) Nitrógeno/Aire/ $CO_2$ , sintéticos; 2) rotámetro; 3) horno; 4) reactor; 5) portamuestras; 6) programador de temperatura; 7) sistema de condensación de gases.

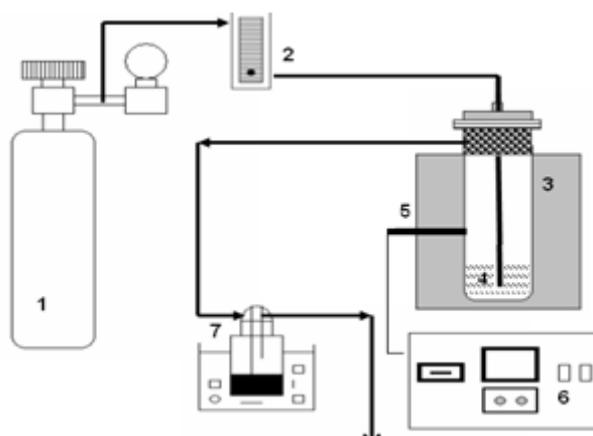
El flujo continuo de N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> o aire era suministrado al sistema sólo después de que se hubiera ajustado su caudal volumétrico mediante el rotámetro (2). El horno (3) es cilíndrico horizontal (CARBOLITE) de diámetro 60 mm y longitud total 65 cm. El reactor tubular (4), que es de alúmina, fue suministrado por la casa comercial SCERAM CERAMICS y posee una longitud de 80 cm y un diámetro compatible con el diámetro interior del horno. El mismo se encuentra abierto por sus dos extremos, lo que permite la entrada del gas (N<sub>2</sub>, aire o CO<sub>2</sub>, sintéticos) y la colocación y extracción de la muestra por uno de ellos y la salida de gases por el otro. El portamuestras (5) es también de alúmina y fue proporcionado por la misma casa comercial, siendo sus dimensiones 18 x 3 x 1,5 cm. Con ayuda de una varilla de hierro que dispone de un pequeño gancho en uno de sus extremos, siempre se sitúa la 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 pirolisis y gasificación, al menos en parte licúan y quedan retenidos en la trampa fría (7), que se encuentra instalada a la salida del horno y comunica de forma directa con el exterior.

En el caso de la activación física con vapor de agua, la carbonización se realizó en el mismo horno CARBOLITE que se ha descrito en el párrafo anterior, mientras que los tratamientos de activación se llevaron a cabo en el sistema que muestra la Fig. 3.3. El mismo consta de dos hornos cilíndricos horizontales colocados en series (IBERLABO S.A). Uno de estos hornos es para la vaporización del agua y la generación por tanto de su vapor y el otro es propiamente el horno de activación. El dispositivo completo consta de las partes siguientes: (1,2) dispositivo para el suministro y control del flujo de N<sub>2</sub>, (3) bomba peristáltica para el control del caudal de agua, (4) recipiente de agua destilada, (5) horno de vaporización del agua, (6) programador de temperatura del horno de vaporización, (7) horno de activación donde se sitúa el portamuestras (8) con el producto carbonizado, (9) programador de temperatura y (10) trampa fría para atrapar los gases de salida.



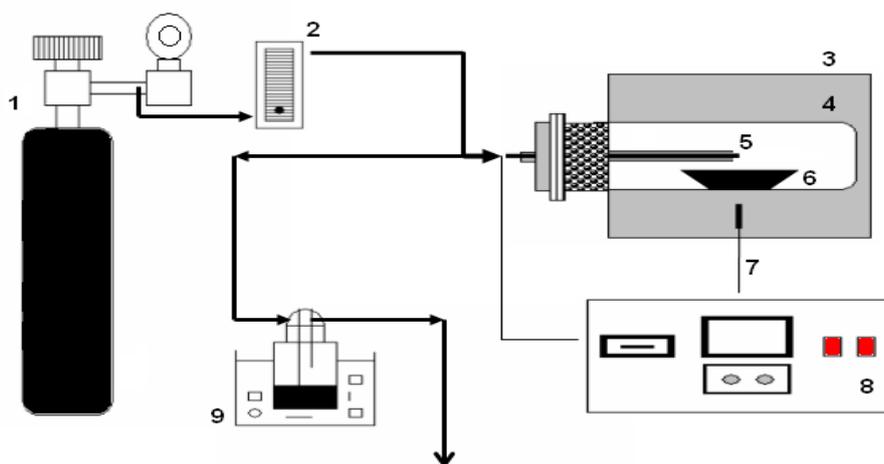
**Figura 3.3.** Esquema del sistema experimental utilizado en la activación física con vapor de agua.

En la preparación del CA por el método de activación química con  $H_3PO_4$  y  $ZnCl_2$  se utilizó en un horno tubular cilíndrico vertical (CHESA S.A., Fig. 3.4), que es más pequeño que los hornos empleados en los tratamientos térmicos de activación física. En el sistema de calentamiento que muestra la citada Fig. 3.4, el reactor es de acero inoxidable y la entrada de gases en el mismo tiene lugar por un tubo que es también de acero y cilíndrico, pero de pequeño diámetro, cuya extremo está situado a poca distancia del fondo de reactor. Esto propicia que la corriente de  $N_2$ , que se desplaza en sentido ascendente, pueda arrastrar mejor los productos gaseosos que se liberan durante la carbonización hacia la salida del horno y en último extremo hasta el condensador.



**Figura 3.4.** Esquema del sistema experimental utilizado en la activación química con  $H_3PO_4$  y  $ZnCl_2$ : 1) Nitrógeno sintético; 2) rotámetro; 3) reactor; 4) precursor del carbón activado; 5) termopar; 6) controlador de temperatura; 7) condensador.

Los tratamientos térmicos de activación con KOH se efectuaron en un horno cilíndrico horizontal, también de la casa CHESA S.A. (Fig. 3.5). Además del horno horizontal (3) de diámetro interior 50 mm y longitud 250 mm, el sistema consta de un dispositivo de control y suministro de gases (1,2) y de un reactor tubular de acero inoxidable (4) de diámetro compatible con el diámetro interior del horno y longitud 350 mm. Uno de los extremos del horno está cerrado y el otro se encuentra abierto al exterior y provisto de un cierre roscado, que permite acoplar un tapón metálico para facilitar la introducción y extracción de la muestra así como la entrada y salida de gases. A través de la misma abertura se introduce también un termopar tipo K (5) de longitud conmutable, que se mantiene siempre con su extremo en una posición fija, situada justamente en el centro del horno. El portamuestras utilizado en este horno es una navecilla de acero (6) de dimensiones 15 x 65 x 15 mm, la cual se coloca en el centro del horno por debajo del termopar para evitar así en lo posible la existencia de gradientes importantes de temperatura. Otro termopar tipo K (7) con soldadura desnuda se encuentra instalado en el horno con su extremo situado en el centro de la zona caliente del horno y emerge a la cámara por su parte inferior. El horno está equipado con un programador (8) de temperatura para el control de la velocidad y el tiempo de calentamiento. A la salida del reactor se encuentra colocada una trampa fría (9) para la captura de gases.



**Figura 3.5.** Esquema del dispositivo experimental utilizado en la activación química con KOH 1) Nitrógeno; 2) rotámetro; 3) horno; 4) reactor; 5) termopar; 6) portamuestras; 7) termopar; 8) programador de temperatura; 9) sistema de condensación.

### **3.2.2. Métodos de preparación del CA**

En la descripción de los métodos experimentales que se han seguido en la preparación del CA se distinguirá entre el método de activación física y el método de activación química y entre las dos etapas de cada uno de estos métodos.

#### **3.2.2.1. Por el método de activación física**

Tal como suele prepararse el CA, este método consta de las dos etapas típicas de carbonización del material de partida y de gasificación parcial del producto carbonizado resultante en presencia del gas activante.

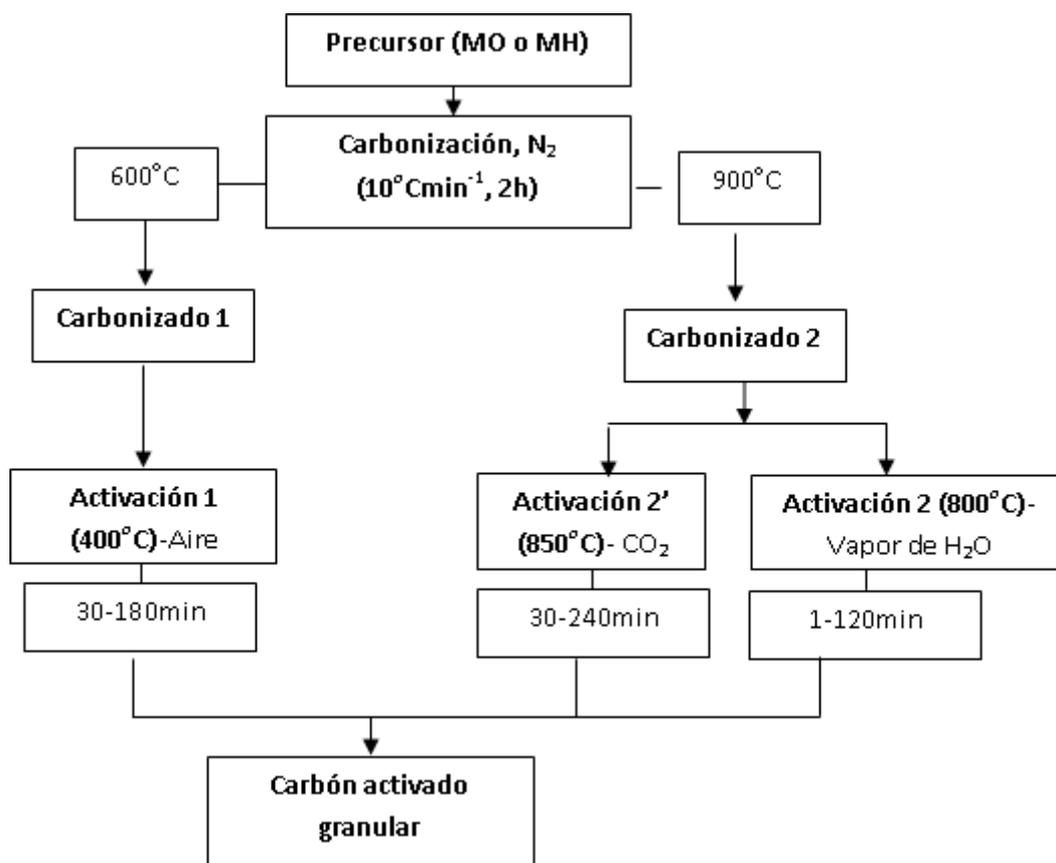
##### **3.2.2.1.1. Etapa de carbonización**

En esta etapa, una cantidad de  $\approx 15$  g MO o MH era tratada térmicamente en  $N_2$  (g) (flujo = 100 mL/min). La velocidad de calentamiento del horno desde temperatura ambiente hasta la temperatura final de tratamiento fue de  $10^\circ C/min$ . El tiempo de tratamiento isotérmico a la máxima temperatura fue de 2 h. Una vez transcurrido este tiempo, se dejó enfriar el horno, también con una velocidad de  $10^\circ C/min$ , hasta temperatura ambiente. Para la preparación de los productos carbonizados se seleccionaron las temperaturas de 600 y  $900^\circ C$ . Ello se hizo en base a los valores del rendimiento del proceso y teniendo en cuenta sobre todo el plan general del trabajo, y en concreto las temperaturas de tratamiento térmico en la posterior etapa de activación. En relación con lo primero se ha de tener presente que los cambios de masa producidos durante la pirólisis de sustratos lignocelulósicos dan idea acerca de la intensidad del proceso. Por otra parte, es bien sabido que siempre conviene carbonizar a una temperatura algo más alta que la temperatura de activación para no confundir los cambios de masa asociados con los procesos de carbonización y activación.

##### **3.3.2.1.2. Etapa de activación**

En esta etapa se llevó a cabo la activación termoquímica de los carbonizados en atmósfera de aire,  $CO_2$  o vapor de agua en unas condiciones diferentes de tiempo de tratamiento isotérmico. Como en la carbonización, el flujo del gas reactivo fue también en este caso de 100 mL/min. Los tratamientos de activación del carbonizado a  $600^\circ C$  se

realizaron en aire a 400°C y los del carbonizado a 900°C en CO<sub>2</sub> a 850°C o en vapor agua a 800°C. Los tiempos de activación fueron 30-180 min en aire, 30-240 min en CO<sub>2</sub>, y 1-60 min en vapor de agua. Lógicamente, la selección del tiempo de activación se realizó en vista de los valores del rendimiento del proceso. A partir de los carbonizados de MO y MH a 900°C también se prepararon dos series de muestras activando en CO<sub>2</sub>, pero variando en este caso la temperatura de activación entre 750 y 900°C. En las Figs. 3.6 y 3.7 pueden observarse los esquemas de los métodos seguidos en la preparación del CA por este método de activación física.



**Figura 3.6.** Preparación de carbón activado por el método de activación física en aire, CO<sub>2</sub> y vapor de agua a distintos tiempos.

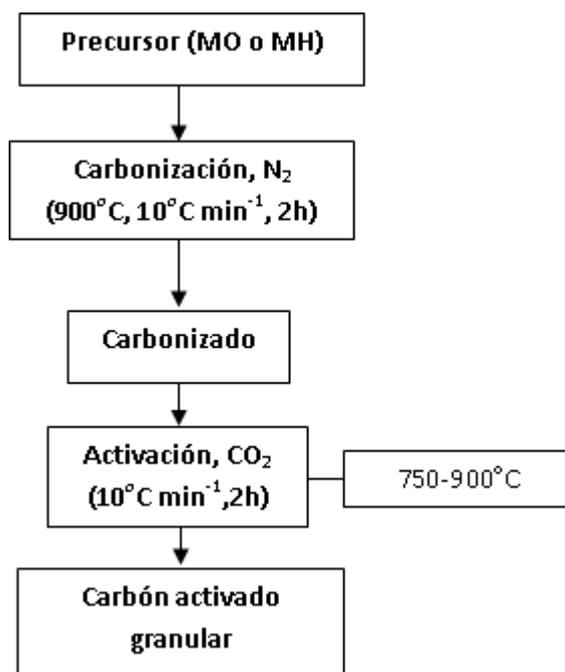


Figura 3.7. Preparación de carbón activado en CO<sub>2</sub> a distintas temperaturas.

### 3.2.2.2. Por el método de activación química

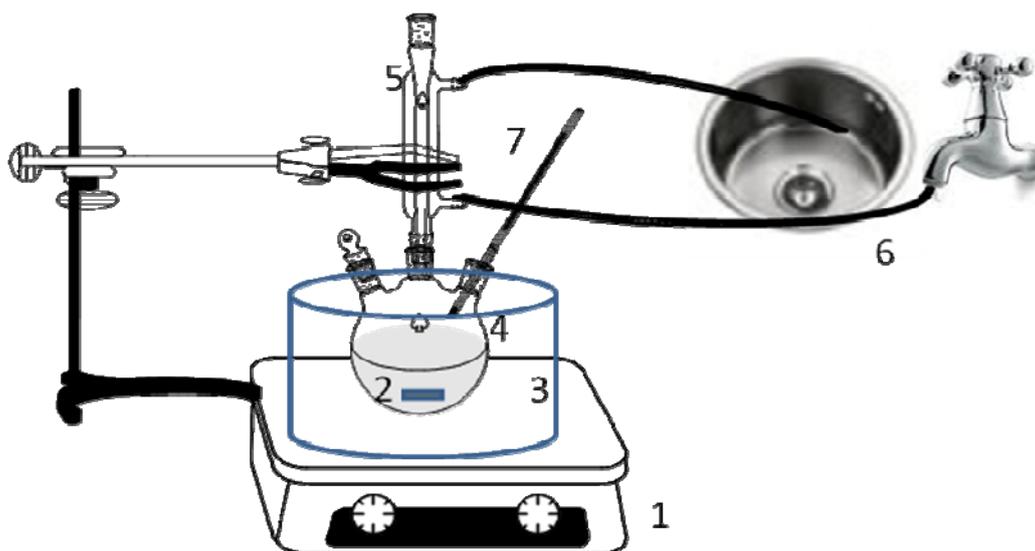
En este método, las dos etapas de preparación del CA son: una primera de impregnación del material de partida con el agente activante en disolución acuosa y una segunda de carbonización del producto impregnado en atmósfera inerte. A final de estas dos etapas, se suele efectuar el lavado de los productos obtenidos para eliminar el exceso de agente activante que aún pudiera quedar en el producto carbonizado.

#### 3.2.2.2.1. Impregnación

La impregnación del material de partida se efectuó por vía húmeda, utilizando por tanto una disolución acuosa del agente activante. Para ello, una vez efectuada la pesada, se adicionan unos 50 g del precursor a 200 mL de una disolución del agente activante en agua en la proporción de impregnación agente activante:madera 3,5:1. Entonces, al objeto de facilitar la impregnación, se mantiene el sistema en régimen de agitación continua a 85°C un tiempo diferente dependiendo del agente activante: 4 h, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 7 h, ZnCl<sub>2</sub>; 2 h, KOH. A continuación se evapora la mezcla hasta sequedad en estufa 120°C durante 24-48 h (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) o bien se filtra a vacío con ayuda de una trompa de agua para

separar la fase líquida de la sólida y se seca el producto resultante de la filtración en estufa a 120°C durante 24 h ( $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{KOH}$ ).

La impregnación con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  se realizó utilizando un vaso de precipitado para mezclar la madera y la disolución del agente activante. Después de esto, se procedió tapando el vaso con papel de aluminio y sumergiendo el mismo en un baño de glicerina, que se colocó sobre una placa calefactora para poder calentar y agitar el sistema al objeto de favorecer el contacto del ácido con la madera. Para conseguir que la agitación fuera intensa y continua, se utilizó un agitador magnético (espín), que se incorporó al vaso. El nivel de glicerina del baño se mantuvo por encima del nivel de la suspensión presente en el vaso, a fin de asegurar un calentamiento más uniforme de la mezcla. Para un buen control de la temperatura se empleó un termómetro, el cual se introdujo a través de un pequeño orificio que se hizo en el papel aluminio y se instaló a una altura apropiada para que estuviera en contacto con la mezcla de impregnación.



**Figura 3.8.** (1) Placa calefactora que permite programar la agitación y la temperatura de impregnación; (2) agitador magnético, (3) baño de glicerina, (4) matraz de tres bocas, (5) refrigerante, (6) sistema de circuito de refrigeración (7) termómetro.

Las impregnaciones con  $\text{ZnCl}_2$  y  $\text{KOH}$  se efectuaron procediendo de forma parecida a como se hizo para el  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , pero utilizando un matraz de fondo redondo de tres bocas, en lugar del vaso de precipitado. El termómetro se pone en una de las dos bocas laterales del matraz, mientras que en la boca central se coloca un refrigerante de reflujo

para evitar la evaporación del líquido y que se concentre y espese la disolución. La refrigeración del sistema se consigue mediante circulación de un flujo continuo de agua. Un esquema del dispositivo experimental utilizado en las impregnaciones puede observarse en la Fig. 3.8.

#### **3.2.2.2.2. Carbonización**

En esta etapa, utilizando algunos de los hornos que se han descrito en el presente capítulo, aproximadamente 10 g del material impregnado eran sometidos a tratamiento térmico en N<sub>2</sub> (flujo = 100 mL/min) y calentando en las mismas condiciones que en la activación física: velocidades de calentamiento y enfriamiento del horno, 10°C/min; tiempo de residencia a la máxima temperatura de trabajo, 2 h. Las temperaturas de carbonización fueron: 350-550°C para H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y ZnCl<sub>2</sub>; y 700-850°C para KOH. El tiempo de tratamiento isotérmico a estas temperaturas fue en todos los casos el mismo, 2 h. Después, se dejó enfriar el horno hasta temperatura ambiente, manteniendo en todo momento la misma atmósfera inerte de N<sub>2</sub>.

#### **3.2.2.2.3. Lavado**

En el lavado de los productos carbonizados se siguió un método diferente dependiendo de que la impregnación se hubiera efectuado utilizando H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> o KOH.

El carbonizado del producto impregnado con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solamente se lavó con agua destilada, ya que muchos compuesto de fósforo como los ácidos oxácidos debido a su alto carácter polar son muy solubles en este disolvente. El carbonizado preparado a partir del producto impregnado con ZnCl<sub>2</sub> fue lavado utilizando en primer lugar tres disoluciones de HCl de concentración decreciente (5 N, 2 N y 0,5 N). Estas disoluciones se prepararon pipeteando la cantidad necesaria de disolución del producto comercial (Panreac, 37 %, 12 M) y diluyendo la misma con agua destilada hasta conseguir la concentración deseada. El lavado se efectuó empleando el sistema de filtración a vacío que se ha descrito ya antes en esta Memoria. Después, en un vaso de precipitado, primero se lavó el producto resultante con disolución diluida de HCl en caliente durante 30 min y después de nuevo con agua destilada. Para el carbonizado del producto

impregnado con KOH se siguió el método propuesto por Lozano-Castelló y col.<sup>181</sup> En un solo paso primero se pone el material carbonizado en contacto con una disolución de HCl 5 N durante 30 min y luego se lava con agua destilada.

En todos los casos, con independencia del agente activante utilizado en la impregnación, el lavado final con agua destilada siempre se repitió tantas veces como fue necesario hasta conseguir pH~6 en las aguas residuales de lavado. Las medidas de pH en función del tiempo fueron realizadas con papel indicador universal, Panreac.

Tras el lavado, los productos resultantes –que son en realidad las muestras de CA– fueron secados en estufa a 110 °C durante 24 h. Después, en una serie de pasos sucesivos se dejaron enfriar en un desecador con CaCl<sub>2</sub>, pesaron y almacenaron. Esta última operación se realizó empleando recipientes de plástico debidamente etiquetados, los cuales se mantuvieron en todo momento cerrados de forma hermética hasta su posterior utilización en los estudios de caracterización o aplicación. En la Fig. 3.9 se presentan de forma esquemática los métodos seguidos en la preparación de las muestras de CA por el método activación química.

---

<sup>181</sup>D. Lozano-Castello, M. A Lillo-Rodenas, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano. Carbon, 39 (2001) 741.

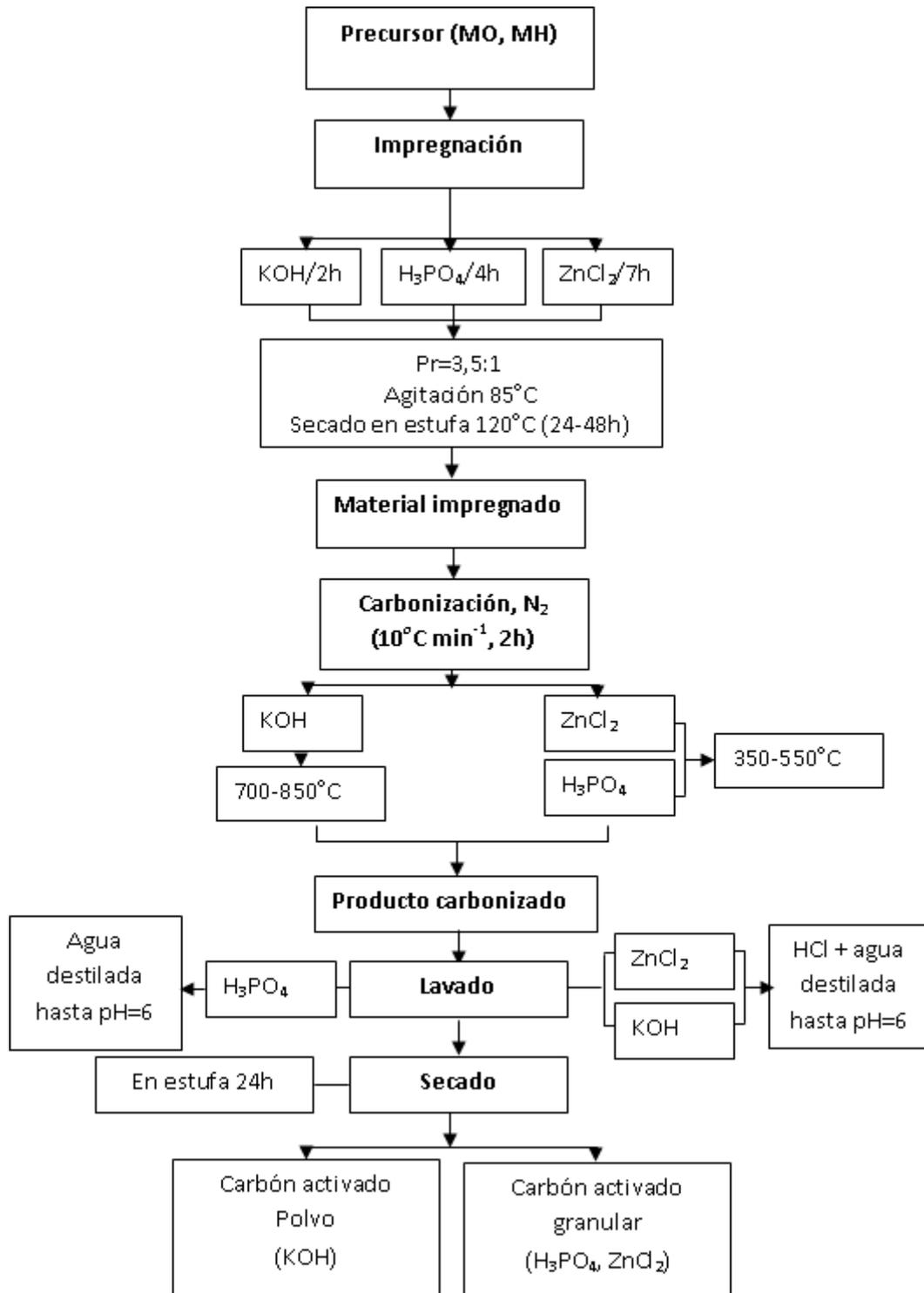


Figura 3.9. Preparación de carbón activado por el método de activación química con  $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$  y  $KOH$ .

### **3.2.2.3. Notaciones**

Dado el número tan elevado de muestras de CA preparadas en la presente Memoria (> 80), a las que se tendrá que hacer referencia con bastante frecuencia a partir de ahora, al objeto de abreviar la extensión del texto sin que se vea afectada por ello la claridad y comprensión de la exposición, y para una fácil distinción entre las mismas, se han utilizado las notaciones siguientes.

Para cada serie, la notación consta simplemente de una primera letra, que indica el material de partida (O, olivo; H, higuera) separada mediante un guión de otra letra que, en forma abreviada, hace referencia al agente activante (AA): A, aire; D, dióxido de carbono; V, vapor de agua; P, ácido fosfórico; Z, cloruro de cinc; K, hidróxido de potasio). En el caso de las muestras preparadas con CO<sub>2</sub> se añaden además otras letras al objeto de indicar si en el proceso se varió el tiempo o la temperatura de activación.

Para cada muestra, la notación consta de la notación de la serie a la que pertenece seguida de un número que hace referencia al tiempo de activación para la activación física y a la temperatura de activación para la activación química. Por último, para las condiciones de preparación se han utilizado las abreviaturas siguientes: Temperatura de carbonización, TC; temperatura de activación, TA; tiempo de tratamiento isotérmico, Tt; proporción de impregnación, Pr.

En las Tablas 3.1-3.4 se resumen las condiciones de preparación de las muestras de CA a partir de MO y MH por ambos métodos de activación. Asimismo, se incluyen las notaciones asignadas a dichas muestras.

Las muestras HZ-SC y H-C400 fueron preparadas con fines meramente comparativos a la vista de los resultados obtenidos durante la realización del trabajo: HZ-SC, muestra solamente impregnada con ZnCl<sub>2</sub> (no fue después carbonizada); H-C400, muestra carbonizada a 400°C (sin que H hubiera sido antes impregnada con ZnCl<sub>2</sub>).

**Tabla 3.1.** Preparación de CA a partir de MO por el método de activación física. Notaciones

Serie	Muestra	AA	TC (°C)	TA (°C)	Tt (min)
<b>O-C</b>	O-C600	Ninguno	600	-	120
	O-C900		600	-	120
<b>O-D-Tt</b>	O-D30	CO <sub>2</sub>	900	850	30
	O-D60		900	850	60
	O-D120		900	850	120
	O-D240		900	850	240
<b>O-D-TA</b>	O-D750	CO <sub>2</sub>	900	750	120
	O-D800		900	800	120
	O-D850		900	850	120
	O-D900		900	900	120
<b>O-A</b>	O-A30	Aire	600	400	30
	O-A60		600	400	60
	O-A120		600	400	120
	O-A180		600	400	180
<b>O-V</b>	O-V1	Vapor de H <sub>2</sub> O	900	800	1
	O-V5		900	800	5
	O-V30		900	800	30
	O-V60		900	800	60

**Tabla 3.2.** Preparación de CA a partir de MO por el método de activación química. Notaciones

Serie	Muestra	AA	Pr AA:MO	TC (°C)	Tt (h)
<b>O-P</b>	O-P350	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,5:1	350	2
	O-P400		3,5:1	400	2
	O-P450		3,5:1	450	2
	O-P500		3,5:1	500	2
	O-P550		3,5:1	550	2
<b>O-Z</b>	O-Z350	ZnCl <sub>2</sub>	3,5:1	350	2
	O-Z400		3,5:1	400	2
	O-Z450		3,5:1	450	2
	O-Z500		3,5:1	500	2
	O-Z550		3,5:1	550	2
<b>O-K</b>	O-K700	KOH	3,5:1	700	2
	O-K750		3,5:1	750	2
	O-K800		3,5:1	800	2
	O-K850		3,5:1	850	2

**Tabla 3.3.** Preparación de CA a partir de MH por el método de activación física. Notaciones

Serie	Muestra	AA	TC (°C)	TA (°C)	Tt(min)
<b>H-C</b>	H-C600	Ninguno	600	-	120
	H-C900		600	-	120
<b>H-D-Tt</b>	H-D30	CO <sub>2</sub>	900	850	30
	H-D60		900	850	60
	H-D120		900	850	120
	H-D240		900	850	240

Serie	Muestra	AA	TC (°C)	TA (°C)	Tt(min)
<b>H-D-TA</b>	O-D750	CO <sub>2</sub>	900	750	120
	O-D800		900	800	120
	O-D850		900	850	120
	O-D900		900	900	120
<b>H-A</b>	H-A30	Aire	600	400	30
	H-A60		600	400	60
	H-A120		600	400	120
	H-A180		600	400	180
<b>H-V</b>	H-V1	Vapor de H <sub>2</sub> O	900	800	1
	H-V5		900	800	5
	H-V30		900	800	30
	H-V60		900	800	60
	H-V120		900	800	120

**Tabla 3.4.** Preparación de CA a partir de MH por el método de activación química. Notaciones

Serie	Muestra	AA	Pr: AA:MH	TC (°C)	Tt (h)
<b>H-P</b>	H-P350	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,5:1	350	2
	H-P400		3,5:1	400	2
	H-P450		3,5:1	450	2
	H-P500		3,5:1	500	2
	H-P550		3,5:1	550	2
<b>H-Z</b>	HZ-SC	ZnCl <sub>2</sub>	3.5:1	-	-
	HZ-200		3.5:1	200	2
	HZ-250		3.5:1	250	2
	H-Z280		3.5:1	280	2
	H-Z300		3.5:1	300	2
	H-Z350		3,5:1	350	2
	H-Z400		3,5:1	400	2
	H-Z450		3,5:1	450	2
	H-Z500		3,5:1	500	2
	H-Z550		3,5:1	550	2
<b>H-K</b>	H-K700	KOH	3,5:1	700	2
	H-K750		3,5:1	750	2
	H-K800		3,5:1	800	2
	H-K850		3,5:1	850	2

### 3.3. Caracterización del CA

Los dos materiales de partida y los CA, según el caso, fueron caracterizados desde el punto de vista físico-químico, obteniéndose la pertinente información sobre su composición/constitución química, área superficial, porosidad y naturaleza química su

superficie. Para ello se utilizaron las técnicas y se siguieron los métodos experimentales que se describen brevemente a continuación.

### **3.3.1. Análisis elemental**

Por razones casi exclusivamente de tipo económico dado el número tan elevado de muestras de CA preparadas en el presente estudio, el análisis elemental se realizó solamente para las dos materias primas de partida y para una serie de muestras de CA seleccionadas. El análisis elemental (C, H, N, y S) se efectuó en un analizador elemental LECO CHNS-932, utilizando 1-2 mg de muestra y calentando en atmósfera de O<sub>2</sub>(g) (flujo = 200 mL/min) desde temperatura ambiente hasta 975°C. El porcentaje de oxígeno se ha calculado por diferencia entre 100 y la suma de los porcentajes de C, H, N y S.

### **3.3.2. Análisis termogravimétrico**

En el caso del análisis termogravimétrico se procedió de la misma forma, empleándose tan sólo las dos materias primas de partida y algunas muestras de CA. El equipo empleado en este análisis fue un sistema termogravimétrico SETSYS Evolution-16, 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. 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 curvas TG y DTG se han obtenido para muestras de ambas maderas operando en las mismas condiciones de calentamiento:

- Temperatura inicial = 30 °C.
- Velocidad de calentamiento = 10 °C/min.
- Temperatura final = 900 °C.

### **3.3.3. Microscopía electrónica de barrido**

La morfología de los CA fue observada en un microscopio electrónico de barrido, modelo Quanta 3D FEG (FEI Co.). Las muestras de CA fueron preparadas depositándolas primero sobre un portamuestras de material conductor y procediendo después a su recubrimiento con una fina capa de Au-Pd para evitar la producción de carga eléctrica durante la observación. La toma de imágenes se realizó en modo de alto vacío con un voltaje de aceleración de 15 kV y empleando electrones secundarios.

### **3.3.4. Adsorción física de gases**

La caracterización de la textura porosa de los CA en las zonas de micro- y mesoporos se realizó por adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K (-196°C), utilizando un equipo semiautomático Quantachrome, Autosorb-1, del que se dispone en el Departamento de Química Orgánica e Inorgánica de la UEx.

En la realización de una experiencia de adsorción se procedió como se indica a continuación. Primero, se seca la muestra en una estufa a 120°C durante 12 h, a fin de eliminar el agua y otros posibles compuestos que pudieran encontrarse presentes en la misma. Después, se extrae la muestra de la estufa y se deja enfriar en un desecador con CaCl<sub>2</sub> hasta temperatura ambiente. Seguidamente, dependiendo de la capacidad de adsorción de la muestra, en general se pesa una cantidad que varía entre 0,10 y 0,15 g y se introduce ésta en el portamuestras (recipiente de vidrio), que se instala en la estación de desgasificación del equipo de adsorción. A continuación, se desgasifica la muestra a 10<sup>-3</sup> Torr y 250°C durante unas 12 h. Por último, una vez que se ha desactivado el horno y enfriado la muestra, se traslada el portamuestras hasta la estación de adsorción y se comienza en realidad el análisis de la adsorción, que consiste en la medida de la isoterma de adsorción. Concretamente, se mide el volumen de gas adsorbido por la muestra en función de la presión relativa de equilibrio, P/P<sub>0</sub>. Dicho volumen se obtiene

por diferencia entre el volumen total introducido en el sistema y el volumen que queda al final en condiciones de equilibrio.

La isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K permite obtener una información muy valiosa en estudios de caracterización de sólidos porosos, como se indica a continuación y se ha hecho en la presente memoria. Así, simplemente por lectura directa del volumen adsorbido (V<sub>ad</sub>) a P/P<sub>0</sub> = 0,10 se puede conocer el volumen de microporos (V<sub>mi</sub>) del sólido. Además, es posible calcular el volumen de mesoporos (V<sub>me</sub>) restando V<sub>mi</sub> del V<sub>ad</sub> a P/P<sub>0</sub> = 0,95. El volumen de microporos (W<sub>0</sub>) también puede estimarse a partir de la ecuación de Dubinin-Radushkevich (D-R)<sup>133</sup>. Todos estos volúmenes de poros se expresan como volúmenes de líquido. La superficie específica (S<sub>BET</sub>) se calcula mediante aplicación de la ecuación BET<sup>4</sup> a la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> en el intervalo de valores de P/P<sub>0</sub> comprendido entre 0,05 y 0,30. Para el cálculo de S<sub>BET</sub> se ha considerado que el área ocupada por cada molécula de adsorbato en el estado adsorbido, una vez que se ha completado la primera capa, es igual a 0,162 nm<sup>2</sup><sup>182</sup>. Por último, la distribución de tamaño de microporos se ha obtenido mediante el método de Horvath-Kawazoe (HK)<sup>144,145</sup>.

### **3.3.5. Porosimetría de mercurio**

La porosimetría de mercurio es otra de las técnicas disponibles que también suele utilizarse muy frecuentemente en estudios de caracterización textural de sólidos porosos para las regiones de meso- y macroporos. En nuestro caso, las pruebas de porosimetría de fueron realizadas en un porosímetro Quantachrome, PoreMaster 60. Con este porosímetro se pueden estudiar diferentes intervalos de radio de poro al disponer de varios rangos opcionales de la presión que se puede aplicar en el mismo. En el caso más favorable, aplicando presiones entre 0,1379 y 413,6855 MPa se analizan las zonas de macro- y mesoporos en el intervalo de diámetros de poro comprendido entre 53·10<sup>3</sup> y 20 Å. En la realización de cada prueba de porosimetría se procedió a:

- Secar primero la muestra en estufa a 120 °C durante 12 h.

---

<sup>182</sup> P. L. Walker, M. Shelef. "Chemistry and Physics of Carbon", Marcel Dekker, Vol.4 New York (1968) 287.

- Pesar después una cantidad de muestra de 0,25-0,30 g, la cual se introduce en el penetrómetro, a saber, un portamuestras de vidrio con forma de bulbo, el cual se encuentra abierto por ambos extremos. Uno de estos extremos es mucho más ancho y es por donde se adiciona la muestra y el otro es más estrecho y es por donde se hace vacío en el sistema.
- Instalar el penetrómetro en la estación de baja presión y desgasificar el sistema hasta que se alcanza un vacío más que suficiente (presión inferior a 30 micras Hg) para poder llenar el penetrómetro con el mercurio.
- Extraer el penetrómetro de dicha estación para enrasar el nivel de mercurio y pesar, anotando en este momento la temperatura que hay en el lugar de trabajo.
- Instalar el penetrómetro en la estación de alta presión y, una vez que se ha efectuado una pulga del sistema con aceite para eliminar el aire que hay en el mismo, comenzar la prueba de intrusión de mercurio en la muestra mediante la aplicación de presión.

En estas experiencias de porosimetría se utilizó mercurio tridistilado, siendo la tensión superficial y el ángulo de contacto iguales a 0,480 N/m y 140°, respectivamente.

A partir de los datos de intrusión de mercurio (volumen acumulado de poros frente al radio de poro) se pueden conocer las distribuciones de porosidad y los volúmenes de poros en las regiones de meso- y macroporos del sólido objeto de estudio. El volumen de macroporos ( $V_{ma-p}$ ) es igual al volumen acumulado de poros ( $V_{ap}$ ) a un valor del radio de poro ( $r_p$ ) de 250 Å. El volumen de mesoporos ( $V_{me-p}$ ) se calcula como diferencia entre el  $V_{ap}$  a  $r_p = 10$  Å y  $V_{ma-p}$ .

### **3.3.6. Medida de las densidades de mercurio y helio**

#### **3.3.6.1. Densidad de mercurio**

La densidad por desplazamiento de mercurio ( $\rho_{Hg}$ ) se midió de forma simultánea a la realización de la prueba de porosimetría, efectuando una serie pesadas y -como se ha indicado antes- leyendo la temperatura en un termómetro en un cierto momento de la experiencia, al objeto de poder conocer después la densidad del mercurio, que se

encuentra tabulada en función de la temperatura. Ello permite obtener primero el volumen de mercurio y después, por diferencia con el volumen de calibrado del penetrómetro, el volumen de muestra, y de aquí por último la densidad de ésta.

Si ha efectuado antes el calibrado antes el penetrómetro, se conoce ya su volumen hasta la señal de enrase ( $V'$ ). Entonces, se tienen que hacer tres pesadas de forma sucesiva: una con el penetrómetro vacío ( $m_1$ ), otra cuando éste contiene ya la muestra ( $m_2$ ) y una última tras el llenado del penetrómetro con el mercurio hasta la señal de enrase ( $m_3$ ). Así, pueden calcularse el volumen y la masa de la muestra mediante las expresiones:

$$M = m_2 - m_1 \quad [3.4.6.1]$$

$$V = V' - \frac{m_3 - m_2}{\rho'_{Hg}} \quad [3.4.6.2]$$

Por tanto, conociendo  $M$  y  $V$ , el valor de  $\rho_{Hg}$  viene dado por el cociente de ambas cantidades.

### **3.3.6.2. Densidad de helio**

En la medida de la densidad de las muestras por desplazamiento de helio ( $\rho_{He}$ ) se siguió el método experimental descrito hace ya algunos años por Shields y col.<sup>183</sup> y se utilizó un estereopícnómetro Quantachrome. Para ello, primero se seca la muestra en estufa a 110°C durante 12 h y después se pesa una cierta cantidad de la misma ( $\approx 3$  g), la cual se coloca en el portamuestras cilíndrico que acompaña como accesorio al aparato. Seguidamente se pasa una corriente de helio durante aproximadamente 1 h para conseguir la eliminación de sustancias adsorbidas en la muestra y la penetración del helio en los poros del material. A continuación se aísla la muestra, se ajusta el cero en el aparato y se abre la llave de entrada del gas, dejando que aumente la presión en el sistema hasta  $\approx 0,127$  Mpa ( $P_2$ ). Por último se abre la llave que comunica con el volumen adicional del aparato ( $V_A$ ) y se anota el valor de la nueva presión ( $P_3$ ).

---

<sup>183</sup> J.E. Shields, S.J. Lowell. J. Colloid Interf. Sci. 103 (1985) 226.

A partir de los valores de  $P_2$ ,  $P_3$ , volumen adicional ( $V_A$ ) y volumen del portamuestras ( $V_C$ ) se calcula  $V$ , lo que nos permite obtener el valor de  $\rho_{He}$ , simplemente dividiendo la masa de muestra entre el volumen ocupado por la misma ( $V$ ).

$$V = V_C + \frac{V_A}{1 - \left(\frac{P_2}{P_1}\right)} \quad [3.4.6.3]$$

donde  $V_C$  y  $V_A$  son dos constantes conocidas por calibrado previo del aparato.

### 3.3.7. Espectroscopía FT-IR

Todas las muestras de CA preparadas a partir de MO y MH fueron analizadas por espectroscopía FT-IR, utilizando un espectrómetro Perkin Elmer (Spectrum 100). Antes del registro del espectro y para conseguir una buena homogeneización de la muestra, primero se efectúa una reducción de tamaño en un pequeño mortero de ágata hasta conseguir el menor tamaño de grano posible, prácticamente hasta el estado de polvo.

Después de esta operación, se deja secar la muestra en estufa a una temperatura próxima a 120 °C durante 24 h, a fin de que el producto pierda la mayor cantidad posible de humedad. Tras este tiempo, se enfría la muestra en un desecador con  $CaCl_2$ , evitando así la absorción / adsorción de humedad. Después se procede a la preparación de la pastilla por el método de diluciones sucesivas en estado sólido, al objeto de evitar la utilización y el consumo de una cantidad excesivamente grande de KBr. En el mortero de ágata, se mezclan 0,01 g de muestra con 0,350 g de KBr. De esta primera mezcla, se pesan 0,036 g, los cuales se mezclan con 0,065 g de KBr. Así resulta una segunda mezcla, de la cual se pesan 0,0505, que se mezclan por último con 0,1875g de KBr. Así se consigue que la proporción carbón:KBr sea igual a 1:475. La mezcla obtenida al final del proceso se introduce en una célula conectada al pistón de una bomba hidráulica y es compactada a la presión de 10 kPa·cm<sup>-2</sup> durante unos 3 min. Transcurrido este tiempo, se recupera la pastilla, la cual posee un grosor uniforme y es de color negro. Y se coloca la misma en el aparato de IR para el registro del espectro. Un poco antes, sin embargo, se ha registrado ya el espectro de una pastilla de la misma masa y grosor, pero que se ha preparado empleando solamente KBr, el cual es guardado en el equipo y utilizado de forma automática como espectro de fondo a la hora de

registrar el espectro de la muestra objeto de estudio (muestras de los CA). Los resultados se procesan mediante un equipo informático que se encuentra conectado al espectrómetro y dispone del necesario software.

### **3.3.8. pH del punto de carga cero**

En análisis de la superficie de los CA desde el punto de vista químico se completó con la medida del pH del punto de carga cero ( $\text{pH}_{\text{pcc}}$ ). Para la determinación de este parámetro se siguió un método de trabajo que se encuentra descrito en la bibliografía<sup>184</sup>. En primer lugar se preparan tres disoluciones de NaCl 0,01M, NaOH 0,1M y HCl 0,1M. A continuación se añaden 5 mL de la disolución de NaCl a una serie de seis tubos de ensayo provistos de cierre roscado. Después, a cada uno de estos tubos se adiciona el volumen de disolución de HCl o NaOH necesario para alcanzar un pH de 2, 4, 6, 8, 10 ó 12 (pH inicial de la disolución). Por último, se añade una determinada cantidad de adsorbente (en este caso 0,10 g) y se cierran los tubos herméticamente para evitar cambios de concentración por efectos de evaporación. Entonces se colocan los tubos en un baño termostático (modelo Unitronic-OR C de Selecta) con el agua a 25°C y con agitación continua de 50 rpm, manteniéndose en el mismo durante 48 h. Una vez transcurrido este tiempo, se procede a la extracción de los tubos del baño y al filtrado las disoluciones para separar el sólido carbonoso de la fase líquida remanente. A continuación se mide el pH del líquido residual (pH final) y 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. Todas las medidas del pH se realizan por duplicado, empleando un pH-metro Mettler-Toledo, modelo seven-easy pH.

---

<sup>184</sup> M.V. Lopez-Ramon, F.Stoeckli, C. Moreno-Castilla, F. Carrasco-Marin. Carbon. 7 (1999) 1215.

### **3.3.9. Softwares**

Durante el tiempo que ha llevado la elaboración de esta Memoria, en el análisis de datos y en la relación de las representaciones gráficas se han empleado diversos softwares. De los mismos cabe citar:

- Microcal Origin 6.0 (Profesional)
- Microsoft Excel 2007
- ASi-Qwin
- PoreMaster
- ChemDraw Ultra 9.0
- PerkinElmer Spectrum
- SOLAAR.

### **3.4. Aplicaciones**

Como se ha indicado ya antes, una serie de los CAs preparados a partir de MO y MH han sido ensayados como adsorbentes en la eliminación de del ion Cr(III) en disolución acuosa. En este estudio, se han seguido los métodos experimentales y se han utilizado las técnicas que se detallan a continuación.

#### **3.4.1. Adsorción de Cr(III)**

Para el estudio de la adsorción del ion Cr(III), se seleccionaron en total seis muestras de CA, tres de ellas preparadas a partir de MO y las otras tres a partir de MH. A partir del  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , que es una sal soluble, se preparó una disolución de concentración  $4 \cdot 10^{-3}\text{M}$ . La variable controlada con influencia sobre el proceso de adsorción del ion Cr(III) fue la temperatura, que fue 25, 35 y 45°C.

El método experimental seguido fue el habitual, que a grandes rasgos consiste simplemente en mantener en contacto una determinada cantidad de carbón con un volumen fijo de disolución de adsorbato de concentración perfectamente conocida a una temperatura dada durante un cierto tiempo. Una vez transcurrido este tiempo, se

separaran las fases sólida y líquida 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 con agitación Unitronic, Orbital C. En nuestro caso, con cada una de las muestras de CA seleccionadas, se procedió estudiando primero la cinética del proceso y midiendo después la isoterma de adsorción.

#### **3.4.1.1. Estudio de la cinética**

El estudio de la cinética del proceso de adsorción del citado ion en disolución acuosa permite conocer el tiempo que tarda en alcanzarse el equilibrio de adsorción/desorción, siendo este dato absolutamente necesario para poder determinar después las correspondientes isotermas de adsorción. Se dispone de una serie de tubos de ensayo de 25 mL de capacidad en los que se introducen 0,1 g de una muestra de CA. Por otra parte, se preparan 4 L de disolución de Cr(III) de concentración  $4 \cdot 10^{-4}$  M. De esta disolución se pipetea 20 mL, que se añaden a un tubo de ensayo. Entonces se cierra el tubo con el tapón de rosca para evitar las posibles pérdidas de disolvente que pudieran producirse por evaporación, lo que originaría un aumento en la concentración de la disolución. Inmediatamente después, se sumerge el tubo en el baño termostático que se encuentra prácticamente lleno de agua a la temperatura de 25, 35 o 45°C y con una velocidad de agitación de 50 oscilaciones/min. Cada tubo de ensayo se mantiene en el baño un tiempo diferente. Al final de la experiencia se suele observar a simple vista que la concentración de la disolución permanece prácticamente constante, lo que es indicativo de que no se adsorbe más ion metálico y de que se ha alcanzado ya por tanto el equilibrio de adsorción/desorción. Después de cada tiempo, en varios pasos sucesivos se extrae el tubo del baño y se filtra rápidamente, evitándose así que la disolución siga en contacto con el adsorbente y que continúe aún por tanto la adsorción de Cr(III) después del tiempo preestablecido. Cuando se han extraído todos los tubos y se dispone de las disoluciones, se mide su concentración y, por diferencia de  $4 \cdot 10^{-3}$  M (concentración inicial de la disolución), se estima la cantidad retenida de Cr(III) por el carbón en función del tiempo de contacto entre las mencionadas fases sólida y líquida.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad [3.4.5.1]$$

donde  $q_t$  (mg/g) es la cantidad de Cr(III) retenida,  $C_0$  es la concentración inicial ( $4 \cdot 10^{-3}$  M),  $C_t$  la concentración al instante  $t$ ,  $V$  el volumen de la disolución y  $m$  la masa del adsorbente.

El análisis de las disoluciones de adsorbato se ha efectuado por absorción atómica como se describirá después en el presente capítulo (sección 3.4.1.3).

#### **3.4.1.2. Estudio del equilibrio de adsorción**

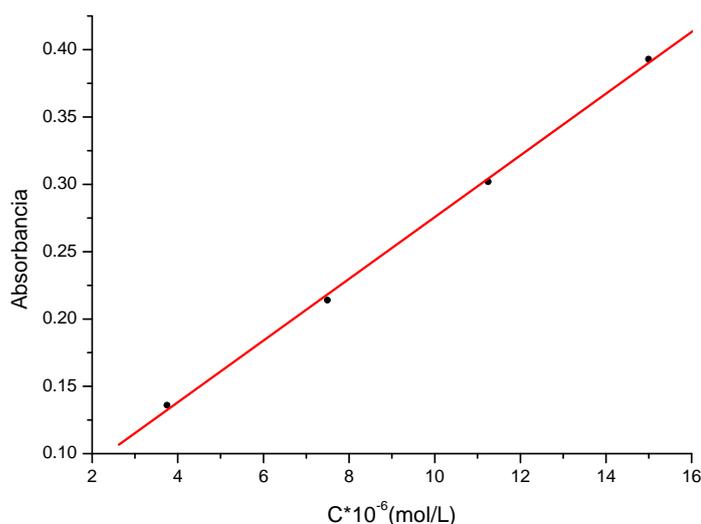
Las isotermas de adsorción del ion Cr(III) fueron determinadas utilizando los mismos tubos de ensayo que en las experiencias realizadas previamente sobre la cinética, en los que se introduce una cantidad creciente (entre 0,001 y 0,75 g) de cada uno de los adsorbentes por separado y se añaden 20 mL de la disolución de ion metálico. A continuación 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 durante un periodo de tiempo superior al estrictamente necesario para alcanzar el equilibrio de adsorción-desorción. Después, se efectúa el filtrado y se procede al análisis del líquido residual.

#### **3.4.1.3. Análisis de las disoluciones**

Las disoluciones del ion Cr(III) fueron analizadas por espectroscopía de absorción atómica. Esta técnica analítica se basa en la absorción de radiación generada en una lámpara, en la que un cátodo de forma cilíndrica contiene el propio metal a estudiar (en este caso una lámpara que contiene cromo), cuando atraviesa una llama en la que se halla pulverizada la disolución problema. El espectrómetro empleado (Modelo Thermo Corporation) tiene un nebulizador pre-quemador para crear una niebla de la 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 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 observado es proporcional al número de átomos del metal que se encuentra en el camino del haz.

Para cuantificar la concentración del ion Cr(III) en disolución es necesario realizar una calibración previa del equipo. Con ese fin se preparan cuatro disoluciones del ion de concentración igual a 1,5, 3, 4, 5, y 6 ppm. Así se define una línea recta, que es la conocida recta de calibrado, como la que puede observarse en la Fig. 3.10.



**Figura 3.10.** Análisis del ion Cr (III) en disolución acuosa. Ley de Lambert-Beer.

A la hora de medir la absorbancia de la disolución de Cr(III), normalmente es necesario diluir para que su medida quede dentro del intervalo de las concentraciones de calibración de menor error espectrofotométrico en el que la relación entre la absorbancia y la concentración es lineal. En todos los casos la dilución empleada fue 1/100.

A partir de los datos de  $A = f(C)$  se puede estimar la absorptividad molar ( $\epsilon$ ) aplicando la expresión (ley de Lambert-Beer):

$$A = \epsilon Cl \quad [3.4.5.2]$$

siendo  $A = \log(I_0/I)$  la absorbancia de radiación a una longitud de onda particular,  $I_0$  la intensidad de la radiación incidente,  $I$  la intensidad de la radiación transmitida,  $\epsilon$  una constante de proporcionalidad (L/mol/cm),  $C$  la concentración de la especie absorbato (mol/L) y  $l$  el camino óptico (cm). De esta forma, al representar forma gráfica  $A$  frente  $C$  se suele definir una línea recta de pendiente  $\epsilon l$ , que permite conocer fácilmente el valor de  $\epsilon$ .

### 3.5. Gases y reactivos utilizados

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

- Nitrógeno, Alphagaz, Air Liquide, >99,999%
- Aire sintético, Alphagaz, Air Liquide, >99,999%
- Oxígeno puro (Praxair)
- Acetileno, Alphagaz, Air Liquide, > 99,999%
- Mercurio tridestilado, Acros Organics, 99,99%
- Helio, Alphagaz, Air Liquide, >99,999%
- Dióxido de carbono sintético, Alphagaz, Air Liquide, >99,999%
- Ácido orto-fosfórico, Panreac, PRS, 85%
- Cloruro de cinc, Panreac, 97%
- Hidróxido de potasio (lentejas), Panreac, PRS, 85%
- Ácido clorhídrico, Panreac, PRS, 37%
- Bromuro de potasio, IR, Panreac, PAI
- Nitrato de cromo (III), Panreac, PRS, 97%
- Papel universal indicador de pH (1-14), Panreac



---

***CAPÍTULO 4***  
***RESULTADOS Y DISCUSIÓN***

---



## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1. Preparación de carbón activado a partir de madera de olivo. Caracterización

#### 4.1.1. Adecuación y estudio de la madera de olivo

##### 4.1.1.1. Estudio granulométrico

Desde hace años se han venido desarrollando numerosos métodos para determinar la distribución de tamaño de las partículas de los sólidos. El tamaño de partícula afecta a muchos parámetros de los materiales pulverulentos y no cabe duda de que es una propiedad física de la mayor importancia. La forma más común de expresar el tamaño de partícula es indicar la masa o el porcentaje de masa retenido por encima o por debajo de cada uno de los tamices de luz de malla perfectamente conocida.

La aplicación de determinados modelos a los datos experimentales de distribución de tamaños de partícula permite obtener las correspondientes funciones de distribución y de densidad. Una revisión de la bibliografía disponible al respecto pone de manifiesto que el modelo más empleado es el denominado de Rosin-Rammler<sup>184</sup>. Este modelo es particularmente adecuado para el estudio de polvos obtenidos por procedimientos de trituración y molienda.

La función de distribución correspondiente al modelo de Rosin-Rammler viene determinada por la ecuación:

$$F(\phi) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\phi}{l} \right)^m \right] \quad [4.1.1]$$

o en forma lineal:

$$\text{Ln}(-\text{Ln}(1 - F(\phi))) = m \text{Ln}(\phi) - m \text{Ln}(l) \quad [4.1.2]$$

<sup>184</sup> A. Macías-García, E. M. Cuerda-Correa, M.A. Díaz-Díez. Mater Charact 52 (2004) 159.

donde  $F(\phi)$  es la función de distribución,  $\phi$  es el diámetro de partícula,  $l$  es el diámetro medio de partícula y  $m$  es un parámetro característico de la distribución granulométrica.

Por lo tanto, una representación de  $\ln(-\ln(1-F(\phi)))$  frente a  $\ln(\phi)$  debe dar lugar una línea recta a partir de cuya pendiente y ordenada en el origen se pueden obtener los valores de  $m$  y  $l$ , respectivamente.

Por su parte, la función de densidad en el modelo de Rosin-Rammler corresponde a la primera derivada de la función de distribución, es decir:

$$f(\phi) = \frac{m}{l^m} \phi^{m-1} \exp\left[-\left(\frac{\phi}{l}\right)^m\right] \quad [4.1.3]$$

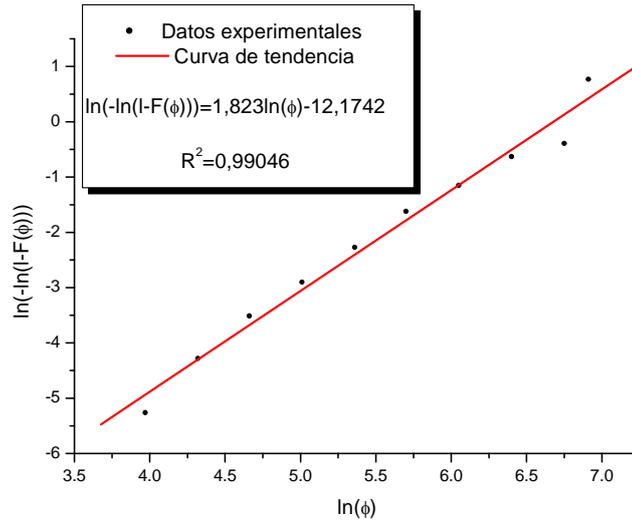
La Tabla 4.1.1 muestra los valores de los pesos de las diferentes fracciones de rechazo correspondientes a los diversos tamices empleados para el análisis granulométrico de la madera de olivo (MO).

A la vista de los valores recogidos en la citada tabla se puede concluir que la mayor parte de la masa de la muestra se encuentra retenida en los tamices de luz de malla comprendida entre 600 y 1000  $\mu\text{m}$ .

**Tabla 4.1.1. Análisis granulométrico de la MO**

Luz de malla, $\mu\text{m}$	Fracción de rechazo, g	Fracción de rechazo, %	Porcentaje de peso acumulado
53	0,25	0,52	0,52
75	0,42	0,86	1,37
106	0,77	1,57	2,95
150	1,19	2,42	5,37
212	2,16	4,41	9,78
300	3,98	8,13	17,91
425	4,52	9,23	27,14
600	6,97	14,24	41,37
850	3,80	7,76	49,14
1000	19,24	39,27	88,41
2000	5,68	11,59	100,00

Por otra parte, la Fig.4.1.1 muestra la forma lineal del modelo Rosin-Rammler.



**Figura 4.1.1.** Aplicación de la ecuación de Rosin-Rammler a los datos experimentales de distribución de tamaño de partícula de la MO.

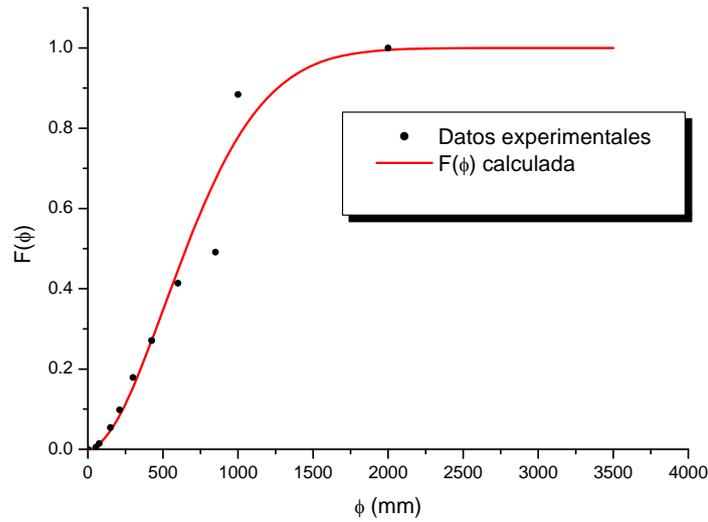
A partir de la pendiente (1,823) y la ordenada en el origen (-12,1741) de esta línea se obtienen los valores de  $m$  (1,823) y  $l$  (799,4).

La función de distribución obtenida por aplicación del modelo de Rosin-Rammler viene dada por la siguiente ecuación:

$$F(\phi) = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\phi}{799,4} \right)^{1,023} \right] \quad [4.1.4]$$

siendo el coeficiente de correlación de la representación de  $\ln(-\ln(1-F(\phi)))$  frente a  $\ln(\phi)$  igual a 0,99046, lo que confirma que el modelo ajusta razonablemente bien los datos experimentales tal como podía intuirse a la vista de la Fig. 4.1.2. Además, se puede concluir que el tamaño medio de partícula ( $l$ ) en el caso de la MO que se está analizando es de 799,4  $\mu\text{m}$ .

La curva de distribución de tamaños de partícula se muestra en Fig. 4.1.2. Los puntos representan los datos experimentales, mientras que la línea corresponde a los valores teóricos resultantes de la aplicación de la ecuación de Rosin-Rammler a esos datos experimentales. El valor de la función en un punto dado representa la fracción de partículas que se encuentran por debajo de un determinado tamaño.

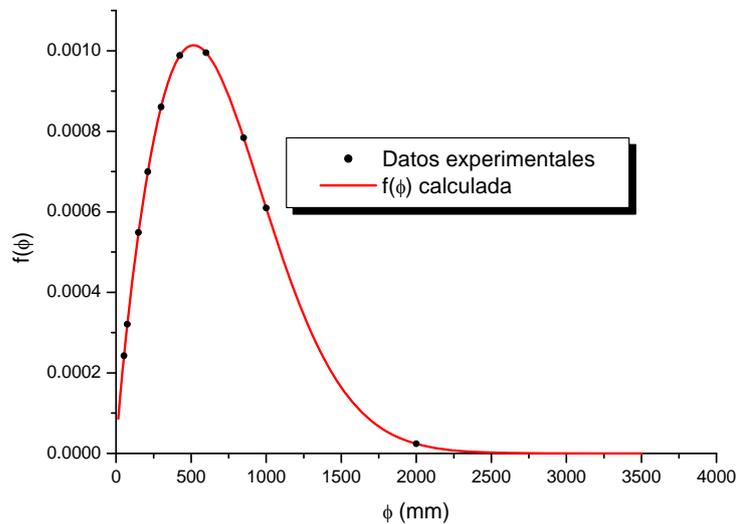


**Figura 4.1.2.** Función de distribución de tamaños de partícula de la MO.

Por su parte, la función de densidad obtenida es la siguiente:

$$f(\phi) = 9,31 \cdot 10^{-6} \phi^{0,823} \exp \left[ - \left( \frac{\phi}{799,4} \right)^{1,823} \right] \quad [4.1.5]$$

Y se muestra en la Fig.4.1.3.



**Figura. 4.1.3.** Función de distribución de tamaños de partícula por el método de Rosin-Rammler.

Esta función representa la pendiente de la curva de función de distribución frente al tamaño de partícula (Fig. 4.1.2).

#### **4.1.1.2. Análisis elemental**

La Tabla. 4.1.2 muestra los resultados del análisis elemental de la MO.

**Tabla 4.1.2.** Análisis elemental de la MO

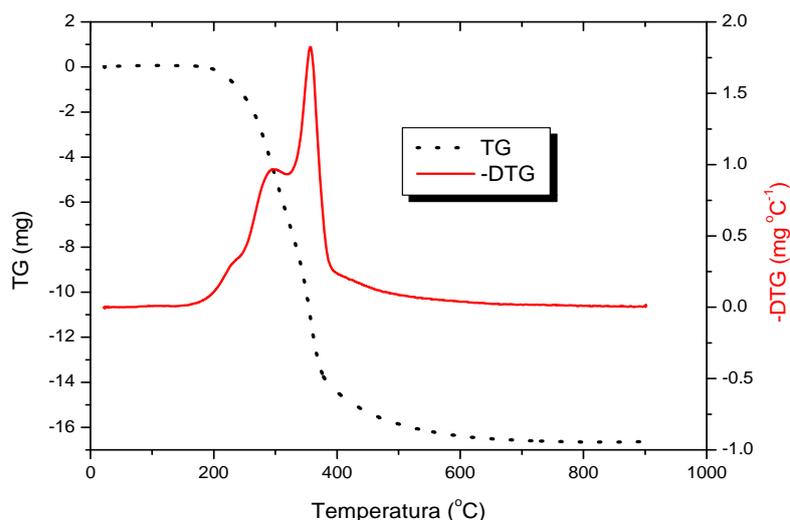
Elemento (%)				
C	H	N	S	O <sub>(dif)</sub>
46,94	6,33	0,14	0,04	46,55

En el proceso de combustión que se lleva a cabo al realizar el análisis elemental a alta temperatura (975°C) en el interior del horno, el carbono de la muestra se transforma en dióxido de carbono; el hidrógeno en agua; el nitrógeno en óxidos de nitrógeno y el azufre en dióxido de azufre. El oxígeno se obtiene por diferencia entre el 100% y el total de los otros elementos. Ello significa que en el dato de este elemento se acumulan los errores cometidos en las determinaciones analíticas de los otros elementos.

Se observa que la MO tiene un contenido de carbono que le hace que sea un material susceptible de ser empleado como precursor de CA. Además, se ha de tener presente que este contenido experimenta un gran incremento como consecuencia de la carbonización, debido a la eliminación de materias volátiles. Por otra parte, el contenido en nitrógeno y azufre es muy bajo, lo que garantiza que en el proceso de preparación de CA, principalmente cuando el agente activante sea el aire, se emitirán a la atmósfera cantidades muy bajas de NO<sub>x</sub> y SO<sub>x</sub>. Esto es una importante ventaja desde el punto de vista de la sostenibilidad ambiental del proceso de producción de CA a partir de este tipo de material.

#### **4.1.1.3. Comportamiento térmico**

La Fig. 4.1.4 muestra las curvas TG y DTG obtenidos para la MO.



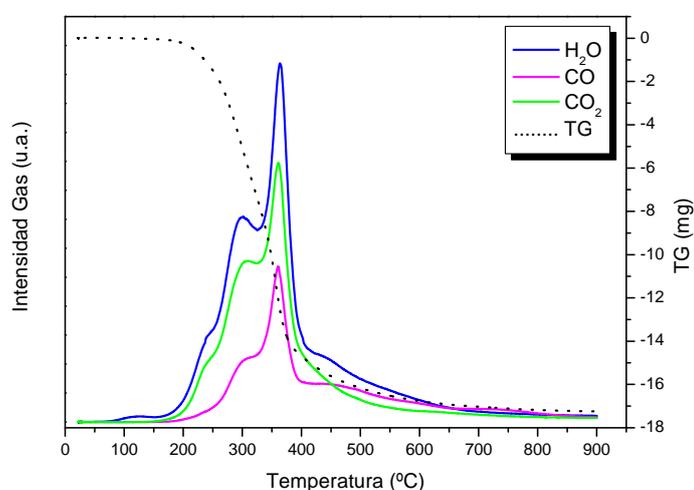
**Figura. 4.1.4.** Curvas de TG y DTG de la MO.

Como puede observarse, la mayor pérdida de masa se produce entre 175 y 400°C. En la curva DTG (Fig. 4.1.4) se distingue perfectamente la presencia de tres máximos (o, mejor, de dos hombros y dos máximos) de pérdida de masa localizados alrededor de 220, 300 y 350 °C. Desde el punto de vista químico, las maderas están compuestas principalmente de tres biopolímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina, los cuales están presentes en una proporción que depende del tipo de madera y de la parte del árbol: 42, 27 y 28 %, madera de pino; 39, 14 y 30 %, corteza de pino; 50, 25 y 18 %, madera de álamo<sup>185</sup>. Por tanto, los tres biopolímeros han de contribuir al fuerte efecto de pérdida de masa que tiene lugar cuando la MO es calentada en el mencionado intervalo de temperaturas. Dado que la estabilidad térmica varía de acuerdo con la secuencia: hemicelulosa < celulosa < lignina, es de suponer que cada uno de estos componentes contribuya de forma independiente y diferente a la pérdida de masa según la temperatura de tratamiento.

En el intervalo de temperaturas entre 175 y 400 °C tiene lugar la pérdida de masa con formación de gases, principalmente vapor de agua, monóxido de carbono y dióxido de carbono, como se observa en la Fig. 4.1.5.

<sup>185</sup> H. Björk, A. Rasmuson. Fuel 74 (12) (1995) 1887.

De acuerdo con los datos experimentales que definen las curvas de pérdida de gases, para todos ellos existe un máximo de emisión alrededor de 400°C. Como era de esperar, esa temperatura coincide con la zona donde la pendiente de la curva de TG es más acusada. Además, el “hombro” que aparece alrededor de 300°C en la curva de DTG (véase la Fig. 4.1.4) se observa claramente reflejado en una incipiente pérdida de masa como vapor de agua y óxidos de carbono; si bien, como ya se ha dicho, la máxima velocidad de pérdida de masa y la mayor producción de gases que ello conlleva se producen aproximadamente a los 400°C.



**Figura. 4.1.5.** Pérdida de gases en función de la temperatura.

Los resultados obtenidos en un estudio realizado por Yang y col.<sup>186</sup> sobre las características de la pirólisis de los tres componentes principales de la biomasa ponen de manifiesto que:

- La pirólisis de la hemicelulosa y la celulosa tiene lugar rápidamente. La mayor pérdida de masa se produce entre 220 y 315°C para el primer polímero y entre 315 y 400°C para el segundo polímero.
- La lignina es más difícil de descomponer térmicamente y en este caso la pérdida de masa tiene lugar en un intervalo mucho más ancho de temperaturas, entre 160 y 900°C.

<sup>186</sup> H. Yang, R. Yan, H. Chen, S. H. Lee, C. Zheng. Fuel 86 (2007) 1781.

- Para los tres componentes de la biomasa son muy parecidos los principales productos gaseosos liberados debido a la pirólisis, siendo los mismos el CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub> y algunos compuestos orgánicos.
- No obstante, el rendimiento del proceso para cada uno de dichos productos depende del biopolímero, siendo más elevado para el CO<sub>2</sub> (hemicelulosa), CO (celulosa) y H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> (lignina).

#### **4.1.2. Preparación y caracterización del carbón activado**

En la presente memoria, como se ha indicado ya en capítulos precedentes, la preparación del CA se ha llevado a cabo por los métodos de activación física en aire, dióxido de carbono o vapor de agua y de activación química con ácido fosfórico, cloruro de cinc o hidróxido de potasio. Los resultados obtenidos por cada uno de los dos métodos de activación y con los distintos agentes activantes se describen y comentan por separado a continuación.

##### **4.1.2.1. Por el método de activación física**

###### **4.1.2.1.1. En aire**

###### **4.1.2.1.1.1. Preparación**

Las notaciones utilizados para las muestras de CA preparadas a partir de la MO por el citado método de activación física en aire (esto es, carbonizando primero la madera y activando después el producto resultante en aire), las condiciones de preparación de dichas muestras y los rendimientos del proceso se recogen en la Tabla 4.1.3.

Los resultados obtenidos muestran claramente que conforme aumenta el tiempo de residencia a la temperatura de activación, baja de forma ostensible el rendimiento del proceso. La disminución es especialmente notable cuando este parámetro se eleva de 120 a 180 min. En consecuencia, y a fin de evitar unos mayores porcentajes de quemado, el tiempo de permanencia máximo de la prueba fue limitado a 180 min.

**Tabla 4.1.3.** Preparación de carbón activado por activación física en aire. Notaciones

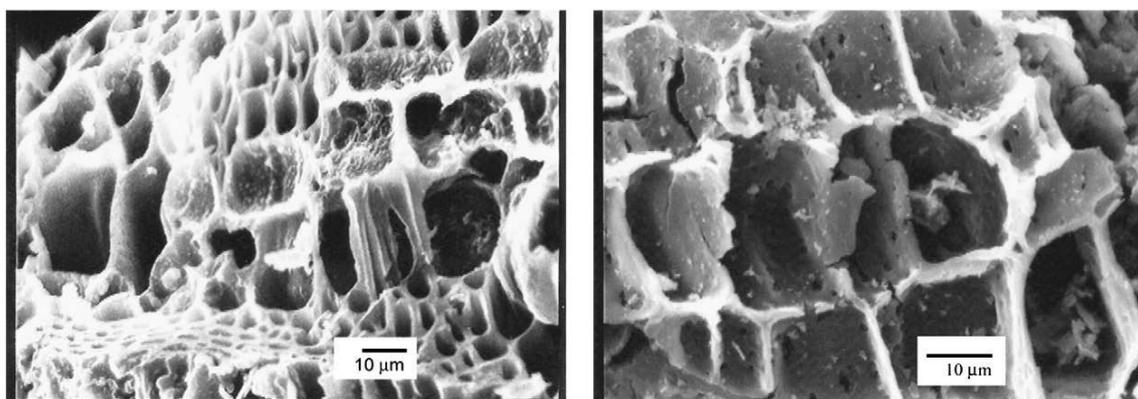
Serie	Muestra	AA	TC (°C)	TA (°C)	Tt (min)	R (%)
O-C	C-600	Ninguno	600	-	120	24,1
O-A	O-A30	Aire	600	400	30	90,1
	O-A60		600	400	60	84,9
	O-A120		600	400	120	72,5
	O-A180		600	400	180	58,3

Clave: AA = agente activante; TC = temperatura de carbonización; TA = temperatura de activación; Tt = tiempo de tratamiento isotérmico a TA; R = rendimiento.

#### 4.1.2.1.1.2. Caracterización

##### 4.1.2.1.1.2.1. Morfología

Las imágenes SEM de una muestra carbonizada y no activada (izquierda) y de otra muestra activada en aire durante 60 min (derecha) se presentan en la Fig. 4.1.6.



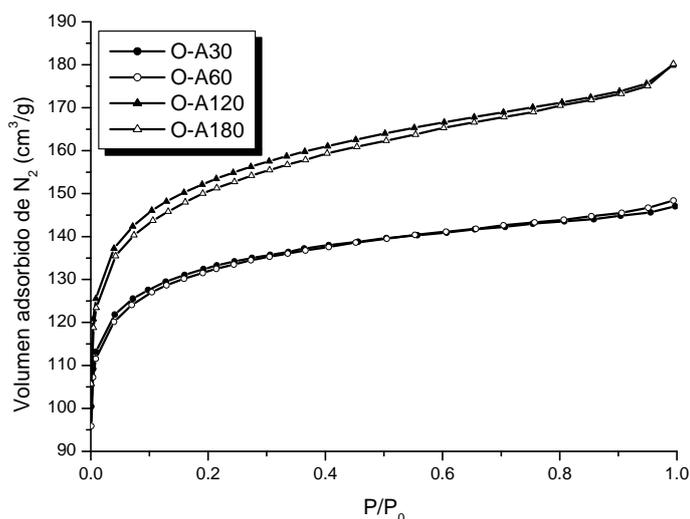
**Figura 4.1.6.** Imágenes SEM de una muestra carbonizada y no activada (izquierda) y de la muestra activada en aire durante 60 min (derecha).

Estas imágenes sugieren que la carbonización de la madera de olivo da como resultado un producto poco alterado que mantiene la estructura lignocelulósica original de la madera de olivo. El tratamiento de activación en aire produce una degradación más notable de la parte celulósica de la microestructura, aunque la mayor parte de la estructura original es sólo ligeramente modificada. Ello es compatible con el hecho de que sea relativamente pequeña (15,1 %) la pérdida de masa producida en la preparación de esta muestra. En cualquier caso, es de hacer notar el bloqueo de algunos poros en el caso del carbonizado y que la activación del carbonizado en aire produce un ensanchamiento muy importante de los poros de gran tamaño que se encuentra

directamente abiertos al exterior, tal como se desprende de las imágenes SEM si se tiene además presente que las mismas han sido obtenidas con los mismos aumentos. Asimismo, la forma de dichos poros es muy irregular (parecida a la de cilindros de distintos diámetros muy deformados) y como consecuencia de la acción gasificante del aire hay erosión de algunas paredes de poro.

**4.1.2.1.1.2.2. Textura porosa**

Las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K correspondientes a esta serie de muestras (O-A) así como las correspondientes curvas de distribución de tamaños de poro obtenidas por aplicación del metodo DFT a estas isotrmas se incluyen en las Figs. 4.1.7 y 4.1.8, respectivamente.



**Figura 4.1.7.** Isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K. Muestras: Serie O-A.

A partir de estas isotermas se pueden observar fácilmente dos comportamientos diferentes. En el caso de las muestras tratadas durante 30 y 60 min, las isotermas de adsorción muestran un aumento en el volumen adsorbido de nitrógeno a valores bajos de la presión relativa de equilibrio (P/P<sub>0</sub>) y una meseta (*plateau*) bastante bien definida y muy larga que se extiende hasta valores de P/P<sub>0</sub> ≈ 1,0. Este comportamiento es

característico de la isoterma tipo I del sistema de clasificación propuesto por BDDT<sup>187</sup>, y es comúnmente asociado a sólidos esencialmente microporosos.

Por el contrario, las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> que se han medido para O-A120 y O-A180 muestran que con la prolongación del tiempo de tratamiento isotérmico hasta 120-180 min se produce un notable aumento en el volumen adsorbido de nitrógeno a valores bajos de la presión relativa en comparación con las muestras O-A30 y O-A60.

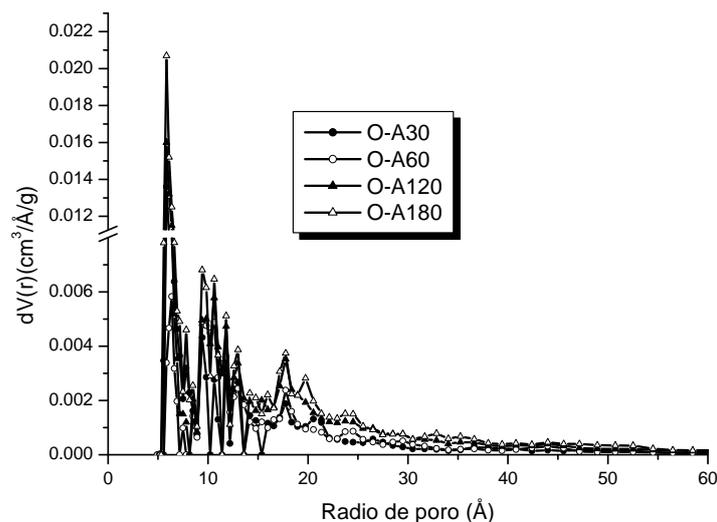
Este hecho denota la creación de una fracción importante de microporos en el proceso de activación de O-C en aire durante dichos tiempos más largos de tratamiento.

Después de la primera rama ascendente de gran pendiente, todas las isotermas exhiben la presencia de otra rama de pequeña pendiente que se extiende hasta  $P/P_0 = 1.0$ . Este segundo rasgo de la isoterma es también más acusado para O-A120 y O-A180. Por tanto, los adsorbentes han de ser carbones microporosos que poseen un contenido importante de mesoporos. Como en el caso de la microporosidad, el desarrollo de la mesoporosidad es también más marcado para O-A120 y O-A188. Estos resultados indican que una fracción de los microporos se ensanchan y se transforman en poros más grandes como los mesoporos, siendo estos poros de diferente tamaño. Vale la pena señalar que al aumentar el tiempo de tratamiento isotérmico de 120 a 180 min apenas se originan cambios en la superficie y la porosidad, mientras que se reduce notablemente el rendimiento del proceso. Esto, de nuevo, sugiere que los tiempos de tratamiento de más de 120-180 min deben ser evitados.

Por otro lado, el codo tan abierto de las isotermas de adsorción y el aumento continuo que tiene lugar en las mismas hasta  $P/P_0 = 1$  indican que estos CA preparados en aire poseen una porosidad muy heterogénea en las regiones de micro- y mesoporos, tal como se desprende asimismo a la vista de la Fig. 4.1.8 (aplicación del método de DFT a los datos de adsorción de N<sub>2</sub>). Los picos tan pronunciados y estrechos que se observan en la región de los microporos indican que el volumen de estos poros que hay en las muestras es muy sensible al aumento del radio de poro. El aumento que se produce en los volúmenes de microporos cuando el tiempo de tratamiento es más largo se ve corroborado por estas representaciones. De hecho, el área bajo la curva de DFT es mayor para las muestras O-A120 y O-A180. Asimismo, es evidente que hay un desarrollo de la mesoporosidad en la zona de los mesoporos estrechos.

---

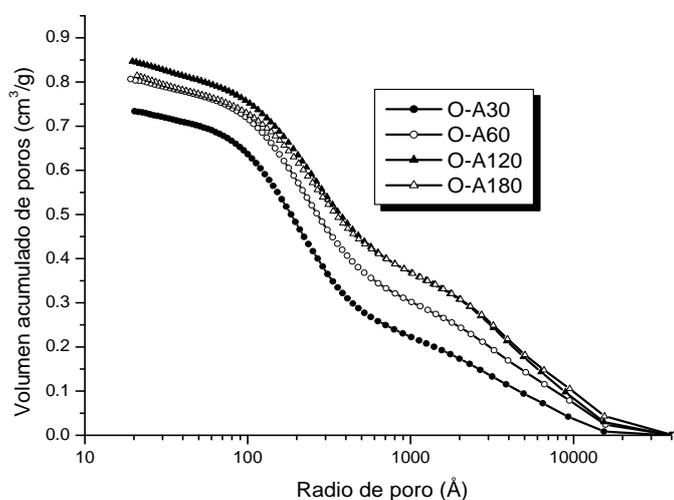
<sup>187</sup> S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming, E. Teller. J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1723.



**Figura 4.1.8.** Distribución de tamaños de poro (método DFT). Muestras: Serie O-A.

Las curvas de intrusión de mercurio obtenidas para las muestras de la serie O-A se encuentran representadas gráficamente en la Fig. 4.1.9. La pendiente de estas curvas es bastante más pronunciada en los intervalos de valores del radio de poro comprendidos entre 100 y 500 Å y entre 2000 y 10000 Å. Es importante hacer notar que para muestras preparadas con un mayor tiempo de activación disminuye la pendiente de la curva en el primero de los citados tramos a la vez que aumenta en el segundo. Por otra parte, en la Fig. 4.1.10, que muestra las distribuciones de tamaños de poro derivadas de las curvas de intrusión de mercurio, se observa que se produce una inversión en la posición relativa de los máximos según el tiempo de activación. Así, los máximos más pronunciados corresponden a O-A30 (el primero a valores más bajos del radio de poro) y a O-A120 y O-A180 (el segundo de ellos a valores más elevados del radio de poro). Por tanto, se puede concluir que con el aumento del tiempo de activación en aire durante la preparación de las muestras se produce, con un cierto límite, un ensanchamiento no sólo de microporos sino también de mesoporos. Este comportamiento del aire en el proceso de activación de O-C podría estar relacionado con el hecho de que el mismo sea una mezcla de gases formada principalmente por  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$  y de que, de estos dos componentes, el que actúa realmente como agente activante es el  $\text{O}_2$ , mientras que el  $\text{N}_2$  se comporta como agente diluyente de la acción del  $\text{O}_2$ . Esto debería traducirse en que

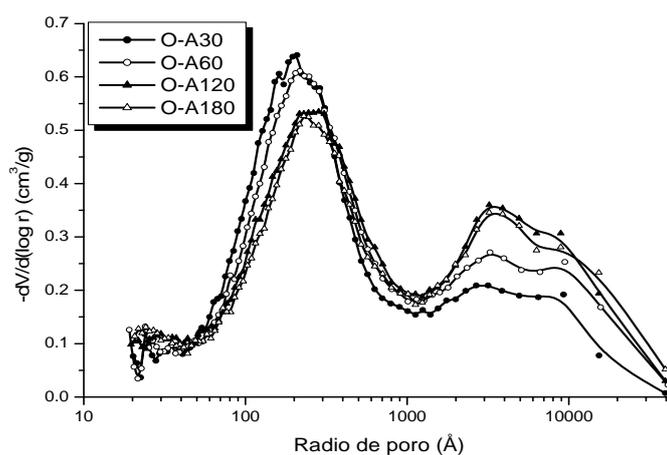
en parte, al menos, la gasificación de los átomos de carbono por el O<sub>2</sub> tuviera lugar de forma menos localizada<sup>188</sup>.



**Figura 4.1.9.** Curvas de intrusión de mercurio (porosimetría).

Muestras: Serie: O-A.

En la Tabla 4.1.4 se han recopilado los valores de los parámetros texturales obtenidos en el estudio de caracterización de los carbones de la serie O-A. En la citada tabla se han incluido los datos derivados no sólo de las isothermas de N<sub>2</sub> a 77 K y de los diagramas de porosimetría de mercurio, sino también de las densidades medidas por desplazamiento de mercurio y helio.



**Figura 4.1.10.** Distribución de tamaños de meso- y macroporos (porosimetría de mercurio).

Muestras: Serie O-A.

<sup>188</sup> H. Yang, R. Yan, H. Chen, S. H. Lee, C. Zheng. Fuel 86 (2007) 1781.

A la vista de los mismos se deduce que, controlando las condiciones de preparación de los carbones, es posible obtener unos productos que presentan unas propiedades diferentes en términos de textura porosa. Con el aumento del tiempo de activación se puede desarrollar la micro- y macroporosidad. El efecto sobre la mesoporosidad depende de la técnica utilizada en su estudio. La comparación de los valores de los volúmenes de poros indica que los carbones preparados en aire son sólidos bastante más macroporosos que meso- o microporosos. En cualquier caso, a pesar del relativamente bajo desarrollo de la microporosidad ( $W_0$  es como máximo igual a  $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), y por tanto del área superficial ( $S_{\text{BET}} = 466 \text{ m}^2/\text{g}$ ), estos carbones poseen unas propiedades parecidas a las de ciertos productos comerciales. Además, en comparación con otros CA preparados también a partir de la madera de olivo por algún otro método y/o agente activante, contarían con la ventaja adicional de que el proceso de producción sería más económico al utilizarse aire como agente activante.

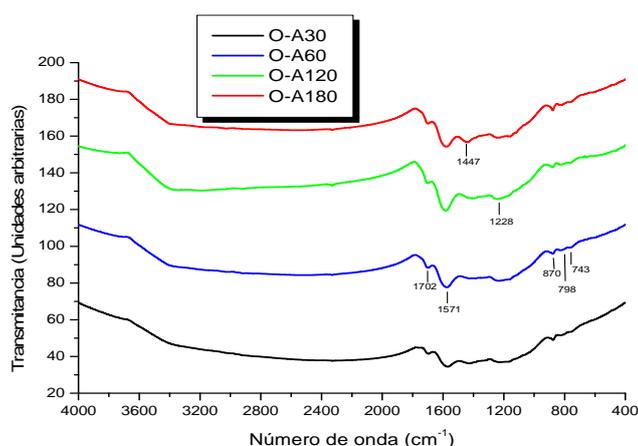
**Tabla 4.1.4.** Valores de los parámetros texturales. Muestras: Serie O-A.

Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{L}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$W_0$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mi}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{me}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{me-p}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{ma-p}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\rho_{\text{Hg}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho_{\text{He}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$V_{\text{T}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
O-A30	386	607	0,19	0,20	0,03	0,32	0,42	0,49	1,52	1,38
O-A60	400	606	0,19	0,20	0,03	0,29	0,52	0,63	1,52	0,93
O-A120	466	710	0,22	0,23	0,05	0,26	0,59	0,61	1,52	0,98
O-A180	461	704	0,22	0,22	0,05	0,24	0,57	0,66	1,53	0,86

#### **4.1.2.1.1.2.3. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base**

Los espectros FT-IR registrados para esta serie de muestras se encuentran representados de forma gráfica en la Fig. 4.1.11. Todos los espectros son muy parecidos entre sí en lo que se refiere al número y la posición de las bandas de absorción; diferenciándose tan sólo en la intensidad de las bandas, que depende de la muestra. Las bandas que se registran a  $\approx 4000$ ,  $1702$ ,  $1571$  y  $1228 \text{ cm}^{-1}$  son atribuibles al modo de vibración de tensión ( $\nu$ ) de los enlaces O-H, C=O, C=C y C-O, respectivamente. Las posiciones de las bandas asociadas con los grupos O-H y C=O son compatible con la participación de los primeros en enlaces de hidrógeno y con la presencia de los segundos en una configuración tipo quinona. El grupo de bandas de pequeña intensidad que aparecen entre  $870$ ,  $798$  y  $743 \text{ cm}^{-1}$  es probable que estén

relacionadas con la existencia de sustitución en anillos aromáticos. La citada figura muestra que la intensidad de las bandas más pronunciadas es mayor para la muestra O-A120. Por tanto, el contenido de los grupos y las estructuras superficiales del carbón que originan la presencia espectral de dichas bandas primero aumenta con el tiempo de activación y después disminuye. Las funcionalidades del carbón resultan como consecuencia de la oxidación progresiva del carbonizado hasta que en último extremo se forma el CO<sub>2</sub>, siendo posible por tanto que su contenido final esté determinado por el momento justo en que finaliza el proceso de activación.



**Figura. 4.1.11.** Espectros FT-IR. Muestras: Serie O-A.

Los valores del pH<sub>pcc</sub> (Tabla 4.1.5) varían entre 7,68 y 7,23, siendo por tanto en todos los casos ligeramente básico. Además, se observa que el pH<sub>pcc</sub> disminuye ligeramente con el aumento del tiempo de activación en la preparación de las muestras.

**Tabla 4.1.5.** Valores del pH<sub>pcc</sub>. Muestra: Serie O-A.

Muestra	O-A30	O-A60	O-A120	O-A180
pH <sub>pcc</sub>	7,68	7,60	7,44	7,23

Estos resultados sugieren que estos carbones podrían ser unos adsorbentes apropiados para su utilización en la retención de aniones en disolución acuosa, ya que su carga neta superficial sería positiva en un intervalo muy amplio de valores de pH. Supuestamente, bajo dicho punto de vista, el comportamiento adsorbente sería algo mejor a tiempos de activación más cortos.

4. 1.2.1.2. En dióxido de carbono

4.1.2.1.2.1. Preparación

Activando en atmósfera de dióxido de carbono se han preparado dos series de muestras, una calentando a una temperatura fija y variando el tiempo de activación (como en el caso de la activación en aire) y la otra variando la temperatura de activación y manteniendo constante el tiempo de tratamiento isotérmico. Las notaciones utilizadas para las muestras, las condiciones específicas de preparación, y los valores del rendimiento del proceso se han recopilado en la Tabla 4.1.6.

**Tabla 4.1.6.** Preparación de carbón activado por activación física en dióxido de carbono. Notaciones

Serie	Muestra	AA	TC (°C)	TA (°C)	Tt (min)	R (%)
O-C	O-C900	Ninguno	900	-	120	22,8
O-D-Tt	O-D30	CO <sub>2</sub>	900	850	30	81,3
	O-D60		900	850	60	71,7
	O-D120		900	850	120	56,5
	O-D240		900	850	240	40,2
O-D-TA	O-D750	CO <sub>2</sub>	900	750	120	98,9
	O-D800		900	800	120	91,2
	O-D850		900	850	120	56,5
	O-D900		900	900	120	33,2

Clave: AA = agente activante; TC = temperatura de carbonización; TA = temperatura de activación; Tt = tiempo de tratamiento isotérmico a TA; R = rendimiento.

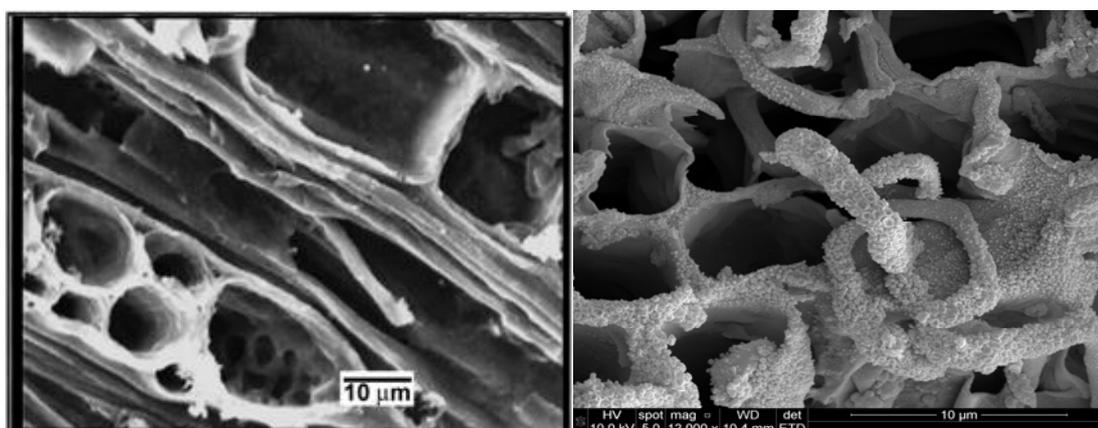
De acuerdo con los datos recogidos en la Tabla 4.1.6 se puede concluir que, como es bastante habitual, un aumento del tiempo o la temperatura de activación conduce a un mayor grado de quemado del material de partida y por ello a un rendimiento del proceso más bajo. Estos rendimientos, incluso en los casos más desfavorables de las muestras O-D240 (40,2 %) y O-D900 (33,2 %), son relativamente altos, si se comparan con los obtenidos en la preparación del CA por el método de activación química con determinados agentes activantes, como se verá después en la presente Memoria. En relación con el valor del rendimiento resultante en la activación se ha de hacer notar que el mismo puede considerarse como indicativo de la textura porosa del CA. Conforme aumenta el grado de quemado (menor rendimiento) suele producirse un ensanchamiento de porosidad. Este hecho tiene una gran importancia ya que es el factor que condiciona

la aplicación del carbón. Un carbón con un volumen elevado de poros estrechos (microporos) es un material más apropiado para la adsorción de moléculas gaseosas de pequeño tamaño, mientras que un carbón con poros más anchos (meso- y macroporos) será un material más susceptible de ser utilizado como adsorbente en la retención de moléculas grandes en disolución acuosa. Por tanto, los resultados obtenidos en el presente estudio parecen indicar que a partir de la madera de olivo y activando en dióxido de carbono durante diferentes tiempos se pueden preparar CA que, dependiendo de las condiciones, podrían utilizarse como adsorbentes de especies químicas en fase gaseosa o en disolución.

#### **4.1.2.1.2.2. Caracterización**

##### **4.1.2.1.2.2.1. Morfología**

La Fig. 4.1.12 muestra las imágenes SEM obtenidas para las muestras O-D240 y O-D900.



**Figura 4.1.12.** Imagen SEM de las muestras O-D240 (izquierda) y O-D900 (derecha).

Se puede observar que los poros anchos que se encuentran abiertos al exterior de la muestra O-D900 poseen un tamaño más uniforme que en el caso de la muestra O-D240.

#### 4.1.2.1.2.2.2. Textura porosa

Dado que con dióxido de carbono se han preparado dos series de muestras (O-D-Tt y O-D-TA), los resultados obtenidos para ambas series serán estudiadas por separado a continuación.

##### 4.1.2.1.2.2.2.1. Serie O-D-Tt

Las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K medidas para las muestras de la serie O-D-Tt se encuentran representadas gráficamente en la Fig. 4.1.13. Estas isotermas son más o menos parecidas al tipo I de la clasificación de BDDT dependiendo del tiempo de activación. La forma de las isotermas indica la existencia de una influencia muy marcada del tiempo de activación sobre el desarrollo de las estructuras micro- y mesoporosas en el carbón. Ambas estructuras experimentan un progresivo desarrollo a medida que se prolonga el tratamiento de activación. Por tanto, se podría hablar de una especie de efecto sinérgico sobre el desarrollo de la porosidad; la porosidad generada en cada momento daría lugar a una creación cada vez mayor de nuevos poros.

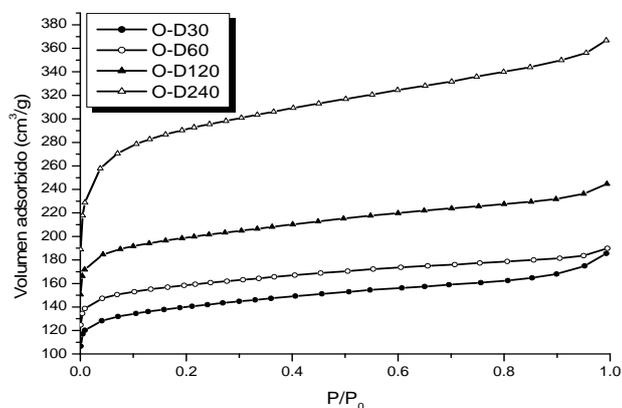
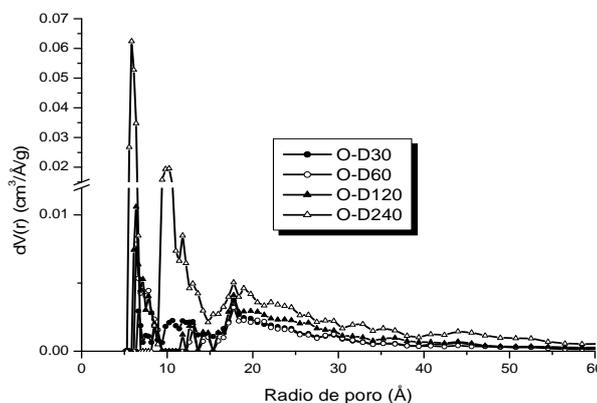


Figura 4.1.13. Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K.

Muestras: Serie O-D-Tt.

A partir de las isotermas representadas en la Fig. 4.1.14, efectuando los cálculos oportunos se han obtenido las distribuciones de tamaños de poro por el método DFT para los carbones de la serie O-D-Tt que muestra la Fig. 4.1.14. A la vista de esta figura es digno de mención que, como era de esperar, la distribución de porosidad en las

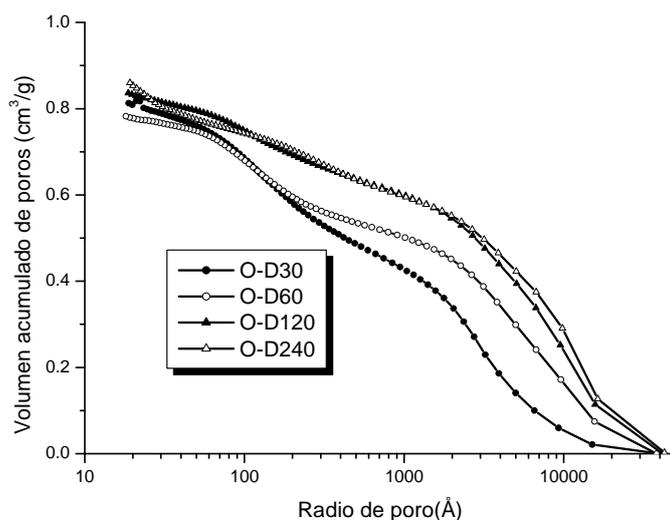
regiones de micro- y mesoporos estrechos es bastante parecida en todas las muestras, las cuales han de contener mayormente poros con unos radios promedio de poro de aproximadamente 6, 11 y 18-19 Å. El contenido de estos poros es por regla general mucho mayor en O-D240 que en el resto de las muestras.



**Figura 4.1.14.** Distribución de tamaños de poro (método DFT).

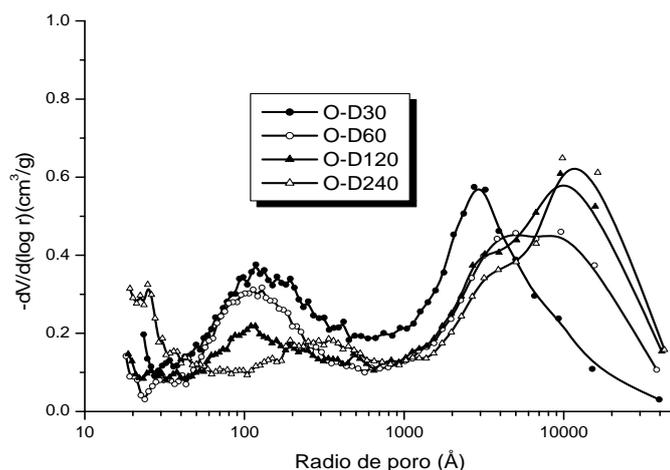
Muestras: Serie O-D-Tt.

Las representaciones gráficas del volumen acumulado de poros frente al radio de poro y las correspondientes representaciones de distribución de porosidad que se han obtenido de las pruebas de porosimetrías de mercurio realizadas para las muestras de la serie O-D-Tt pueden observarse en la Figs. 4.1.15 y 4.1.16, respectivamente. De la primera de estas figuras se infiere que todas estas muestras poseen un buen desarrollo de la macroporosidad, y en particular O-D120 y O-D240. El tiempo de activación tiene una gran influencia (véanse las dos figuras) sobre las estructuras meso- y macroporosas. Cuando se prolonga dicho tiempo se produce un aumento de macroporos anchos a costa de mesoporos anchos y macroporos estrechos al mismo tiempo que se crean mesoporos estrechos. Estos últimos poros tal vez se originen como consecuencia del ensanchamiento de microporos. Es de hacer notar que debido a los cambios texturales los poros de tamaños intermedios casi desaparecen de la muestra preparada activando durante un mayor tiempo (O-D240, Fig. 4.1.16).



**Figura 4.1.15.** Curvas de intrusión de mercurio (porosimetría).

Muestras: Serie O-D-Tt.



**Figura 4.1.16.** Distribución de tamaños de meso- y macroporos (porosimetría de mercurio).

Muestras: Serie O-D-Tt.

A partir de los datos experimentales de adsorción de  $N_2$  a 77 K, porosimetría de mercurio y medida de las densidades de helio y mercurio se han estimado los valores de los parámetros texturales (área superficial específica y volúmenes de poros) que se encuentran en la Tabla 4.1.7. Los citados valores ponen de manifiesto que todas las muestras preparadas activando con dióxido de carbono y variando el tiempo de activación presentan un notable desarrollo de la superficie específica y la textura porosa. Como en el caso del aire, la activación en dióxido de carbono conduce también a unos

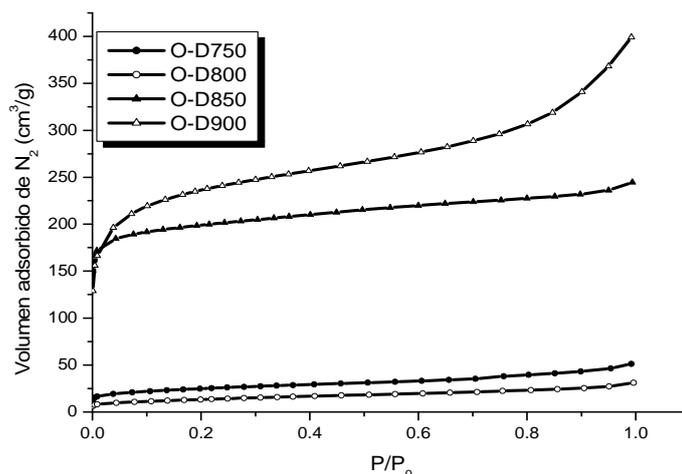
productos que son principalmente macroporosos.  $V_{\text{ma-p}}$  es igual a 0,69  $\text{cm}^3/\text{g}$  para O-D240. Sin embargo, el grado de desarrollo de la microporosidad puede ser bastante mayor con dióxido de carbono que con aire. El valor de volumen de mesoporos obtenido para cada muestra es muy diferente según que se haya obtenido a partir de la isoterma de adsorción o de los datos de porosimetría. Por último,  $V_T$  es igual a 1,38  $\text{cm}^3/\text{g}$  para O-D240.

**Tabla 4.1.7.** Valores de los parámetros texturales. Muestras: Serie O-D-Tt

Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_L$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$W_0$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mi}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{me}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{me-p}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{ma-p}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\rho_{\text{Hg}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho_{\text{He}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$V_T$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
O-D30	430	650	0,20	0,21	0,06	0,22	0,57	0,58	1,97	1,22
O-D60	480	728	0,23	0,24	0,05	0,34	0,42	0,64	1,90	1,04
O-D120	604	917	0,29	0,30	0,07	0,12	0,68	0,60	1,94	1,15
O-D240	890	1356	0,41	0,43	0,12	0,11	0,69	0,53	1,97	1,38

#### 4.1.2.1.2.2.2. Serie O-D-TA

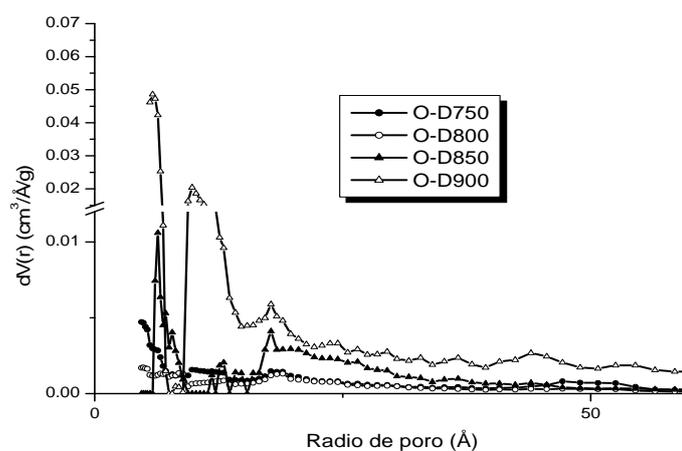
Las isotermas obtenidas para la serie O-D-TA (Fig. 4.1.17) ponen de manifiesto la existencia de una gran dependencia de la forma de la isoterma, y por tanto de la estructuras micro- y mesoporosas del adsorbente, respecto a la temperatura de activación. Mientras que las isotermas de las muestras O-D750, O-D800 y O-D850 son prácticamente tipo I de la clasificación de BDDT, la isoterma de la muestra O-D900 es muy parecida al tipo II de esta misma clasificación. Además, se ha de tener en cuenta la posición relativa de las isotermas respecto al eje de ordenadas. En definitiva, las isotermas indican que a las dos temperaturas más bajas (750 y 800 °C) el dióxido de carbono apenas tiene acción activante; a 850 °C se produce un gran desarrollo de la microporosidad, y a 900 °C no sólo se desarrolla ligeramente aún más la microporosidad sino que también experimenta un gran aumento la mesoporosidad. Este último comportamiento es muy interesante ya que la activación a esta temperatura podría permitir preparar un carbón activado con un grado más elevado de desarrollo de la mesoporosidad en comparación a la microporosidad que en el caso de las muestras preparadas activando también en  $\text{CO}_2$ , pero variando el tiempo de activación.



**Figura 4.1.17.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K.

Muestras: Serie O-D-TA.

La Fig. 4.1.18 muestra las distribuciones de porosidad en las zonas de micro- y mesoporos estrechos obtenidas a partir de las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77K (Fig. 4.1.17) por el método DFT para los carbones de la serie O-D-TA. La presencia en las mismas de varios máximos de distinta intensidad denota que la porosidad es bastante heterogénea en estas muestras. O-D900 posee una distribución de porosidad trimodal en la región de los microporos y polimodal en la región de los mesoporos estrechos. En el primer caso, son los microporos de tamaño intermedio los que poseen un radio menos uniforme.

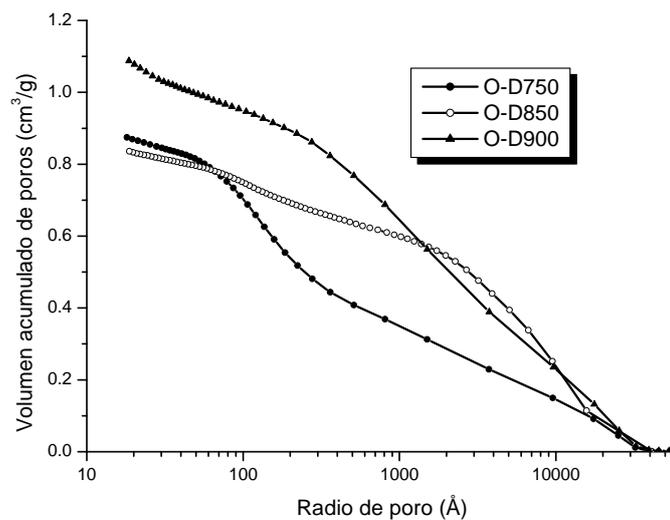


**Figura 4.1.18.** Distribución de tamaños de poro (método DFT).

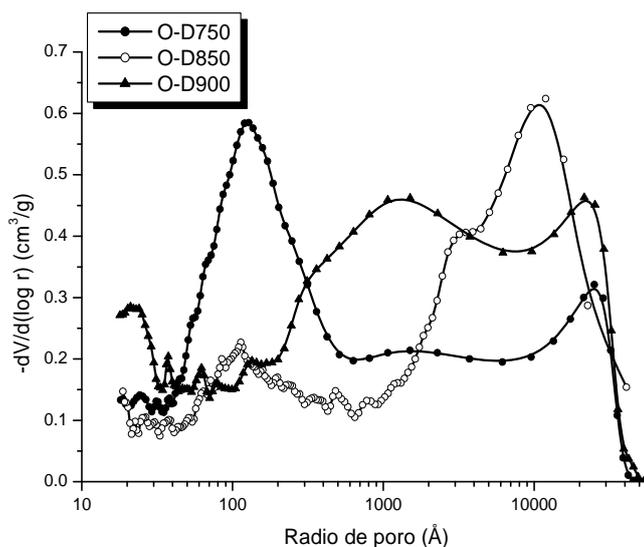
Muestras: Serie O-D-TA.

Como en el caso del tiempo, la temperatura de activación también tiene una gran influencia sobre la textura porosa de los carbones en las regiones de los meso- y macroporos. Las Figs. 4.1.19 y 4.1.20 indican que los carbones de la serie O-D-TA son principalmente macroporosos y que la creación de macroporos se favorece de una forma muy notable con el aumento de la temperatura. Esto conduce a una porosidad más heterogénea cuando el proceso de activación tiene lugar a la temperatura más alta (900°C, muestra O-D900). No obstante, en relación con estos comentarios se ha de matizar que las muestras O-D750 y O-D900 poseen unos contenidos elevados de mesoporos y que estos poros son de tamaños diferentes en ambas muestras (véase la Fig. 4.1.20).

En la activación del carbonizado de la madera de olivo a 900°C (C-900) en dióxido de carbono, como se ha comentado ya antes, la magnitud del efecto sobre la estructura porosa es muy sensible al aumento de la temperatura de tratamiento térmico.



**Figura 4.1.19.** Curvas de intrusión de mercurio (porosimetrías).  
Muestras: Serie O-D-TA.



**Figura. 4.1.20.** Distribución de tamaños de meso- y macroporos (porosimetría de mercurio).  
Muestras: Serie O-D-TA.

Este hecho se pone de manifiesto con mayor claridad de forma cuantitativa a la vista los datos de la Tabla 4.1.8. O-D750 y O-D800 son sólidos con un muy bajo grado de desarrollo de su superficie específica y/o porosidad. En cambio, O-D900 posee una superficie específica elevada ( $744 \text{ m}^2/\text{g}$ ) así como unos volúmenes de poros que son también altos, en particular el volumen de macroporos ( $0,87 \text{ cm}^3/\text{g}$ ). En relación con la textura porosa de estos carbones tal vez sea digno de mención la gran influencia de la temperatura sobre la mesoporosidad. Aunque  $V_{\text{me-p}}$  sea relativamente más elevado para O-D750 ( $0,37 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) y O-D900 ( $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), ambas muestras difieren en el tamaño de los mesoporos presentes en las mismas. Por otra parte, es digno de mención que el dióxido de carbono apenas tiene acción activante a  $750$  y  $800$  °C, lo cual no es de extrañar ya que ello suele ser normal sobre todo a la temperatura más baja de las dos. El comportamiento del dióxido de carbono podría estar también relacionado con la accesibilidad de porosidad del carbonizado al agente activante, la cual debería depender de la temperatura.

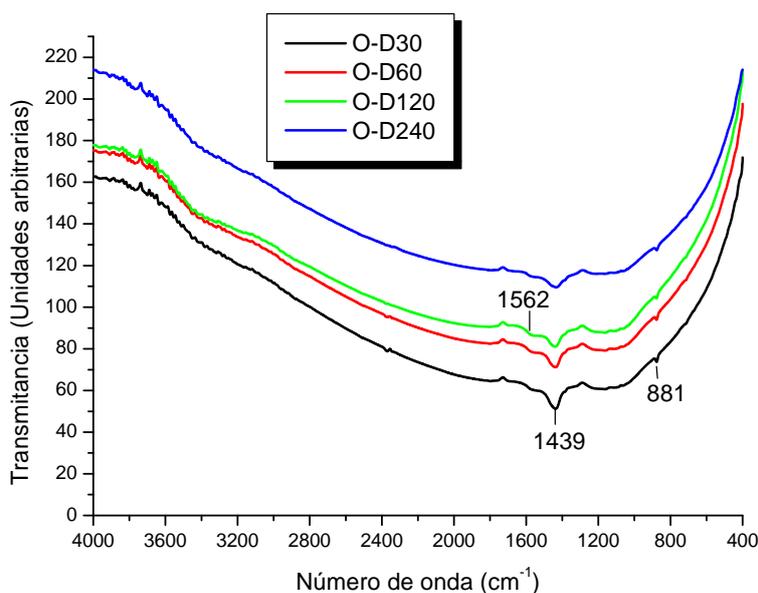
**Tabla 4.1.8.** Valores de los parámetros texturales. Muestras: Serie O-D-TA

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_L$ ( $m^2/g$ )	$W_0$ ( $cm^3/g$ )	$V_{mi}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{me}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{me-p}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{ma-p}$ ( $cm^3/g$ )	$\rho_{Hg}$ ( $g/cm^3$ )	$\rho_{He}$ ( $g/cm^3$ )	$V_T$ ( $cm^3/g$ )
O-D750	83	133	0,03	0,03	0,07	0,37	0,50	0,63	1,46	0,90
OD-800	47	79	0,02	0,02	0,02	0,16	0,68	-	-	-
O-D850	604	917	0,29	0,3	0,07	0,12	0,68	0,60	1,94	1,15
O-D900	744	1140	0,31	0,34	0,23	0,22	0,87	0,65	1,99	1,04

#### 4.1.2.1.2.2.3. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base

##### 4.1.2.1.2.2.3.1. Serie O-D-Tt

Los espectros FT-IR obtenidos para las muestras de la serie O-D-Tt se encuentran representados en la Fig. 4.1.21.



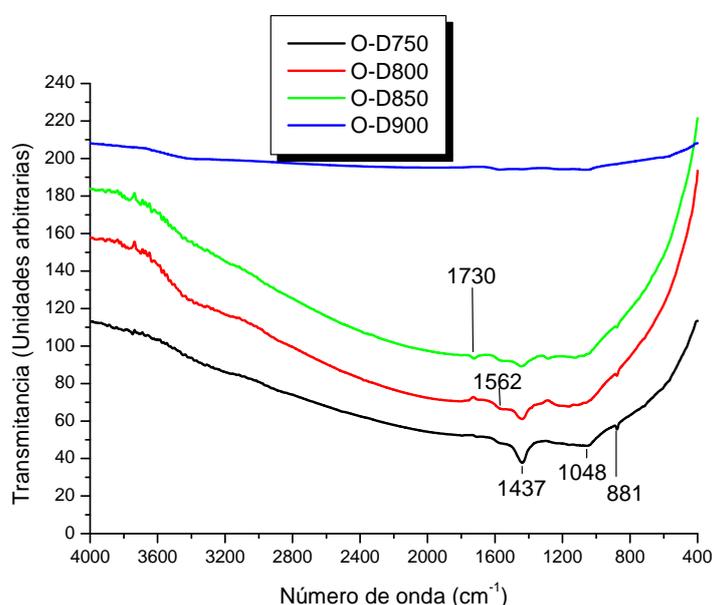
**Figura 4.1.21.** Espectros FT-IR. Muestras: Serie O-D-Tt.

En los mismos se registra una serie de bandas que, según la muestra, están situadas más o menos próximas a 1550, 1450, 1230 o 1048, y 881  $cm^{-1}$ . Estos rasgos espectrales son compatibles con la absorción de energía debido a vibraciones de los enlaces C=C y C-O y a la presencia de sustituyentes en anillos aromáticos. No obstante, se ha de tener

en cuenta que el espectro IR de carbonatos exhibe la presencia de una serie de bandas características localizadas a 1500-1400  $\text{cm}^{-1}$  de intensidad muy fuerte, 890-830  $\text{cm}^{-1}$  de intensidad fuerte o media, y 730-680  $\text{cm}^{-1}$  de intensidad media o débil. Por tanto, dado que en los espectros de las muestras de esta serie hay una banda sobre 1450  $\text{cm}^{-1}$ , es posible que como consecuencia de la activación del carbonizado en dióxido de carbono se forme carbonato interlaminar. Esta interpretación de los resultados es perfectamente factible desde un punto de vista químico ya que podría considerarse que la reacción de activación es tipo ácido-base en fase heterogénea en la que un ácido ( $\text{CO}_2$ ) reacciona con una base (carbonizado) con formación de la base conjugada del primero, que sería el  $\text{CO}_3^{2-}$ .

#### 4.1.2.1.2.2.3.2. Serie O-D-TA

Los espectros FT-IR registrados para las muestras de la serie O-D-TA (Fig. 4.1.22) presentan una forma muy parecida a la de los espectros de la serie O-D-Tt (Fig. 4.1.21), por lo que no serán comentados.



**Fig. 4.1.22.** Espectros FT-IR. Muestras: Serie O-D-TA.

Los valores del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  (Tabla 4.1.9) varían entre 8,95 y 9,59 para los carbones de la serie O-D-Tt y entre 9,10 y 9,62 para los carbones de la serie O-D-TA. Por tanto, este pH es básico en todos los casos.

**Tabla 4.1.9.** Valores del  $pH_{pcc}$ . Muestra: Serie O-D-Tt y O-D-TA.

Muestra	O-D30	O-D60	O-D120	O-D240
$pH_{pcc}$	9,50	8,95	9,12	9,59
Muestra	O-D750	O-D800	O-D850	O-D900
$pH_{pcc}$	9,10	9,12	9,12	9,62

En relación con estos valores del  $pH_{pcc}$  se ha de señalar que, según los espectros IR obtenidos para estas muestras (Fig. 4.1.21), no parece que estos carbones contengan grupos de carácter ácido (carboxilo, fenólico, etc.) y que en los mismos hay grupos tipo éter, electrones  $\pi$ , etc., que pueden determinar el carácter ácido-base de su superficie. Por tanto, el carácter básico de estas muestras hace que sean más o menos adecuadas para adsorber preferentemente aniones o cationes que puedan encontrarse en disolución acuosa de acuerdo con los grupos funcionales superficiales del adsorbente.

#### **4.1.2.1.3. En vapor de agua**

##### **4.1.2.1.3.1. Preparación**

Las condiciones de preparación de las muestras de CA a partir de C-900 en atmósfera de vapor de agua se indican en la Tabla 4.1.10. En esta tabla se han incluido asimismo las notaciones asignadas a las muestras. Con este agente activante, como en el caso del aire, tan sólo se preparó una serie de muestras (O-V) variando el tiempo de tratamiento isotérmico a la máxima temperatura. En relación con la selección de este tiempo se ha de hacer notar que ello tuvo lugar de acuerdo con los valores obtenidos del rendimiento. Se consideró que era interesante que el mismo variara dentro de un intervalo suficientemente amplio para poder estudiar realmente la influencia de dicha variable sobre la textura porosa. De acuerdo con ello, a la vista de los datos presentes en la citada tabla se comprueba que el rendimiento del proceso varía entre el 96,6 % para la muestra activada de forma isotérmica durante 1 min (O-V1) y el 42,4 % para la muestra activada durante 120 min. En definitiva, estos resultados ponen de manifiesto que la cinética del proceso de activación de átomos de carbono de C-900 es relativamente rápida, a pesar de que se puede considerar que la molécula de agua en fase de vapor

posee estructura angular y que este factor debería haber dificultado su difusión en poros del sustrato carbonoso, en especial si éste posee poros estrechos<sup>189</sup>.

**Tabla 4.1.10.** Preparación de carbón activado por activación física en vapor de agua.

Notaciones						
Serie	Muestra	AA	TC (°C)	TA (°C)	Tt (min)	R (%)
O-V	O-V1	V-H <sub>2</sub> O	900	800	1	96,6
	O-V5		900	800	5	88,4
	O-V30		900	800	30	77,0
	O-V60		900	800	60	58,2
	O-V120		900	800	120	42,4

Clave: AA = agente activante; TC = temperatura de carbonización; TA = temperatura de activación; Tt = tiempo de tratamiento a TA; R = rendimiento.

#### 4.1.2.1.3.2. Caracterización

##### 4.1.2.1.3.2.1. Textura porosa

Las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77K determinadas para las muestras de la serie O-V se encuentran representadas gráficamente en la Fig. 4.1.22. La forma de la isothermas es muy parecida en todos los casos, siendo destacable que la cantidad adsorbida a valores bajos de P/P<sub>0</sub> y su aumento asimismo con P/P<sub>0</sub> sean mayores a medida que se prolonga el tiempo de activación hasta 60 min (muestra O-V60) y después disminuya de una forma muy acusada dicha cantidad para el tiempo de tratamiento de 120 min (muestra O-V120). Por tanto, es evidente que utilizando agua como agente activante se crean unos poros (micro- y mesoporos) que han de poseer un amplio espectro de tamaños. No obstante, la Fig. 4.1.23 indica que en las muestras predomina la presencia de poros de determinados tamaños, lo cual pone de manifiesto que su formación tiene lugar de forma preferente. En esta figura se observa que la posición de los máximos puede ser diferente según la muestra. En general, están situados a unos valores del radio de poro de ≈ 6, 10, 17 y 19 Å. Con el aumento del tiempo de activación, también aumenta la intensidad de los máximos a 10 y 17 Å. Dado que ello va acompañado de la desaparición del máximo a 6 Å (este máximo parece que

<sup>189</sup> M. Ruiz-Fernández, M. Alexandre-Franco, C. Fernández-González, V. Gómez-Serrano. Adsorption 17 (2011) 621.

solo se encuentra presente en las gráficas de las muestras O-V1, O-V5 y O-V120), cabe suponer que hay ensanchamiento de microporos.

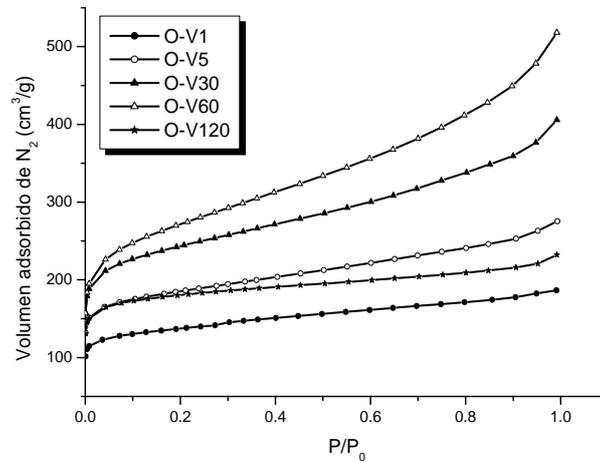


Figura 4.1.22. Isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K.

Muestras: Serie O-V.

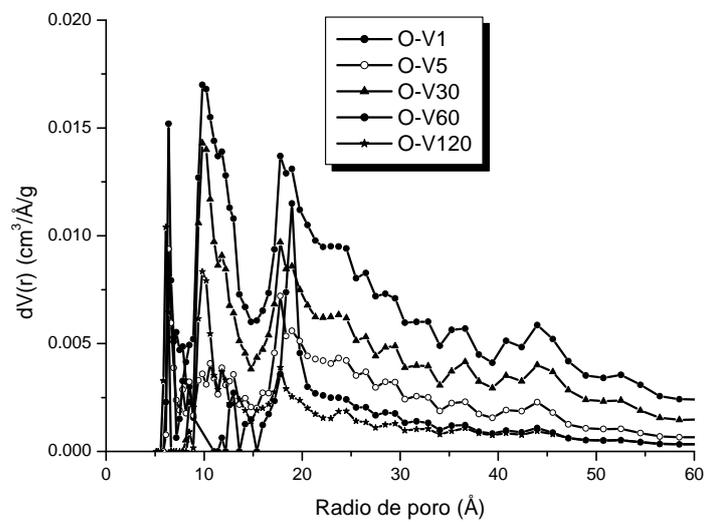
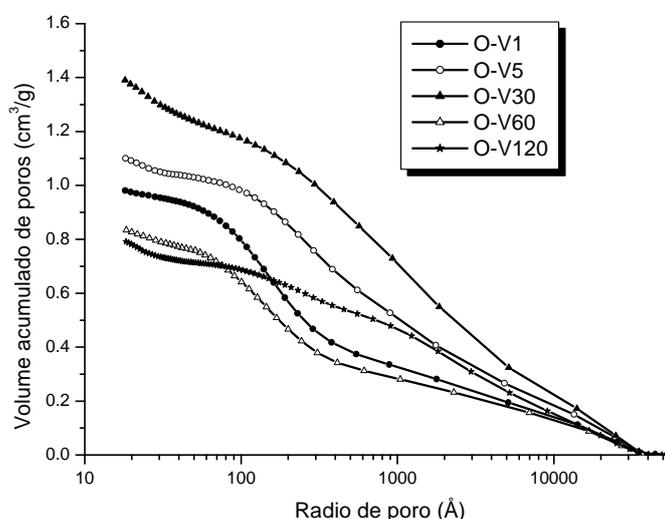


Figura 4.1.23. Distribución de tamaños de poro (método DFT).

Muestras: Serie: O-V.

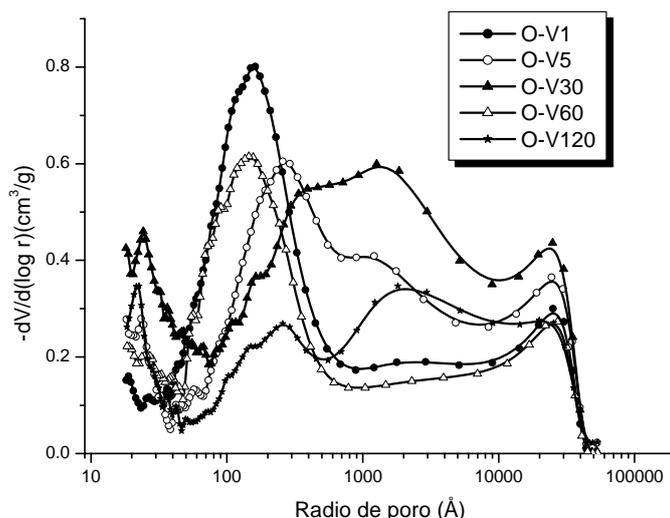
En relación con las zonas de meso- y macroporos, en la Fig. 4.1.23 pueden observarse las representaciones gráficas del volumen acumulado de poros frente al radio

de poro y en la Fig. 4.1.24 las distribuciones de tamaños de poro obtenidas para las muestras de la serie O-V. La primera de las dos figuras pone de manifiesto que con el aumento del tiempo de activación entre 1 y 30 min la tendencia normal es hacia una mayor heterogeneidad de la porosidad presente en el carbón. Parece que ello es consecuencia no sólo del ensanchamiento de los poros de radios comprendidos entre  $\approx 70$  y  $300 \text{ \AA}$  (esto es, de mesoporos), sino también del aumento que se produce en el volumen de mesoporos estrechos (nótese el aumento significativo que tiene lugar en la pendiente de la curva a valores del radio de poro de  $20\text{-}30 \text{ \AA}$  para la mayor parte de las muestras). Estos últimos poros podrían tener su origen en microporos anchos, que se ensanchan y transforman en mesoporos. Cuando se activa durante un tiempo más prolongado (muestra O-V60) parece que los efectos predominantes durante el proceso de activación son el ensanchamiento de mesoporos estrechos y la pérdida de macroporos. Es probable que esto tenga lugar por erosión de las paredes de poro ya que no parece conducir a la formación de macroporos más anchos, tal como es evidente a la vista de la Fig. 4.1.24 (obsérvese que el máximo que hay en la representación a valores del radio bastante por encima de  $10.000 \text{ \AA}$ ).



**Figura 4.1.24.** Curva de intrusión de mercurio (porosimetría).

Muestras: Serie O-V.



**Figura 4.1.25.** Distribución de tamaños de meso y macroporos (porosimetría de mercurio).

Muestras: Serie O-V.

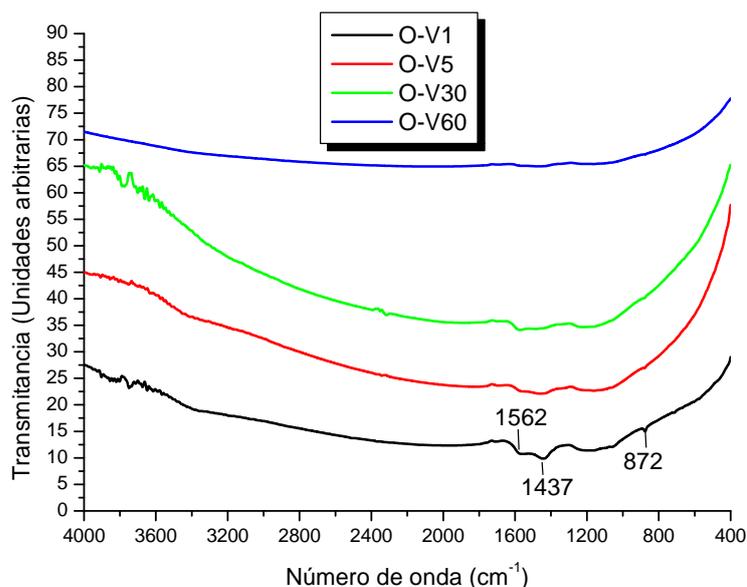
Los valores de los parámetros texturales que se han obtenido para las muestras de la serie O-V se han recogido en la Tabla 4.1.11. En resumen, y de acuerdo con los anteriores comentarios, el aumento del tiempo de activación da lugar a un mayor desarrollo del área superficial y a que aumenten los volúmenes de micro- y mesoporos. Solamente el volumen de macroporos primero aumenta y después disminuye con dicho tiempo. Es de hacer notar que activando con vapor de agua se consigue un gran desarrollo de la macroporosidad, siendo  $V_{\text{ma-p}} = 1,04 \text{ cm}^3/\text{g}$  para la muestra O-V30.

**Tabla 4.1.11.** Valores de los parámetros texturales. Muestras: Serie O-V

Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{L}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$W_0$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mi}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{me}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{me-p}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{ma-p}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\rho_{\text{Hg}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho_{\text{He}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$V_{\text{T}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
O-V1	429	655	0,20	0,20	0,08	0,48	0,51	0,56	1,79	1,23
O-V5	579	886	0,26	0,27	0,14	0,30	0,80	0,42	1,87	1,85
O-V30	772	1185	0,33	0,35	0,23	0,35	1,04	0,68	1,81	0,92
O-V60	884	1371	0,35	0,38	0,36	0,42	0,42	0,44	1,81	1,72
O-V120	549	838	0,26	0,27	0,07	0,19	0,60	0,74	1,85	0,81

## 4.1.2.1.3.2.2. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base

Para las muestras de la serie O-V se han registrado los espectros FT-IR que muestra la Fig. 4.1.26. En los mismos se observa la presencia de una serie de bandas, en general de poca intensidad, centradas a 1566 y 1194  $\text{cm}^{-1}$  que son asignables a las vibraciones  $\nu(\text{C}=\text{C})$  esqueléticas y  $\nu(\text{C}-\text{O})$  en estructuras tipo éter. La banda a 869  $\text{cm}^{-1}$  estará asociada con sustituciones en anillos aromáticos.



**Figura 4.1.26.** Espectros FT-IR. Muestras: O-V.

En relación con esta escasa presencia de grupos funcionales y estructuras superficiales en estas muestras de CA se ha de tener presente que las mismas fueron preparadas por calentamiento a una temperatura a la que la mayor parte las funcionalidades de oxígeno son térmicamente inestables<sup>190</sup>. Entre las estructuras más estables, se encuentran las tipo éter, que descomponen entre 500 y 1000°C<sup>190</sup>. Además, muchos carbones que han sido sometidos a tratamiento térmico, si después no se adoptan las precauciones apropiadas suelen sufrir oxidación lenta en contacto con la atmósfera del laboratorio, lo que origina la presencia en el producto de grupos funcionales de oxígeno superficiales. Los resultados obtenidos en el presente estudio para las muestras de la serie O-V parecen indicar que o bien se evitó perfectamente su

<sup>190</sup> H. Jankowska, A. Swiatkowski, J. Choma, "Active Carbon", Ellis Horwood Series, New York (1991).

contacto con la citada atmósfera oxidante durante su almacenamiento o tras el tratamiento de oxidación en vapor de agua que se llevó a cabo durante su preparación se produjo su desactivación para una posterior oxidación. Otra posibilidad es que haya grafitización en la muestra como consecuencia del tratamiento térmico a alta temperatura, lo que estaría en perfecto acuerdo con el hecho de que el espectro del grafito no muestre la presencia de bandas de absorción entre 4000 y 1000  $\text{cm}^{-1}$  <sup>191</sup>.

En la Tabla 4.1.12 se han recogido los valores del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  obtenidos para las muestras de la serie O-V. Como se observa, el  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  es muy elevado (en general, 11,6) para todas estas muestras, lo cual está en línea con los resultados proporcionados por la espectroscopía FT-IR. Se ha de tener presente que en los anillos aromáticos hay electrones  $\pi$  deslocalizados y en las estructuras tipo éter hay pares de electrones no compartidos en átomos de oxígeno, que pueden contribuir a la basicidad del carbón.

**Tabla. 4.1.12.** Valores del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$ . Muestras: Serie O-V

Muestra	O-V1	O-V5	O-V30	O-V60	O-V120
$\text{pH}_{\text{pcc}}$	11,7	11,6	11,6	11,6	11,5

#### **4.1.2.2. Por el método de activación química**

##### **4.1.2.2.1. Con ácido fosfórico**

###### **4.1.2.2.1.1. Preparación**

Siguiendo la misma sistemática y orden que en el caso de las muestras preparadas mediante activación física, en la Tabla 4.1.13 se resumen los métodos seguidos en la preparación de carbón activado a partir de MO por el método de activación química con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Se ha de recordar que, como una de las posibles variables del proceso, tan solo se ha estudiado la influencia de la temperatura de carbonización sobre las propiedades físico-químicas del CA (serie O-P). En la citada tabla se han incluido también las notaciones que se utilizarán de ahora en adelante en referencia a las muestras. En la misma se observa que el rendimiento varía entre el 29,2 y el 21,7 %. Además, la mayor

<sup>191</sup> CD. Hontoria-Lucas, A.J. López-Peinado, J. de D. López-González, M.L. Rojas-Cervantes, R.M. Martín-Aranda. Carbon 33 (11) (1995) 1585.

disminución del rendimiento se produce para las dos temperaturas más bajas, 350 y 400°C. Este hecho aboga por una escasa acción activante del ácido fosfórico a la temperatura de carbonización más baja, lo cual ha de influir necesaria y especialmente en los cambios de masa. Por otra parte, es de hacer notar que, en general, los valores del rendimiento son más bajos que los obtenidos para otros materiales lignocelulósicos. Por ejemplo, para el hueso de cerezas el rendimiento del proceso de carbonización varía entre el 39 y el 50 %<sup>192</sup>. Estos resultados demuestran la influencia del material de partida sobre el rendimiento, aunque también pueden estar relacionados con la forma de proceder en el proceso de preparación del CA y/o al estimar el rendimiento. Otra variable que suele influir también de forma importante en el rendimiento del proceso es la proporción de impregnación, lo cual se ha de tener presente con fines comparativos. En cualquier caso, los valores del rendimiento que se han obtenido en el presente estudio con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> son bastante más altos que con otros agentes químicos activantes, como se verá más adelante en la presente Memoria.

**Tabla 4.1.13.** Preparación de carbón activado por activación química con ácido fosfórico.

Notaciones						
Serie	Muestra	AA	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> :MO	TC (°C)	Tt (h)	R(%)
O-P	O-P350		3,5:1	350	2	29,2
	O-P400		3,5:1	400	2	25,2
	O-P450	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,5:1	450	2	24,8
	O-P500		3,5:1	500	2	22,5
	O-P550		3,5:1	550	2	21,7

Clave: AA = agente activante; MO = madera de olivo; TC = temperatura de carbonización; Tt = tiempo de tratamiento a TC; R = rendimiento.

#### 4.1.2.2.1.2. Caracterización

##### 4.1.2.2.1.2.1. Textura porosa

Las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K determinadas para las muestras de la serie O-P se encuentran representadas gráficamente en la Fig. 4.27. En general, las isotermas muestran que la cantidad adsorbida de nitrógeno es mayor conforme aumenta la temperatura de carbonización (la única excepción a esta regla es la muestra O-P500). Además, el aumento de la adsorción suele ser bastante más importante con el aumento

<sup>192</sup> M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano. Energy & Fuel 21 (2007) 2942.

de  $P/P_0$ . Por tanto, es evidente que la temperatura de carbonización influye en el desarrollo de la micro- y mesoporosidad medida por adsorción de  $N_2$ . De hecho se observa que, en lo que se refiere a su forma, las isothermas se desvían cada vez más del tipo I de la clasificación de BDDT. Esto es indicativo de que mientras que las muestras preparadas a las temperaturas más bajas poseen unos contenidos más altos de microporos en comparación a los mesoporos, dicho contenido es menor para muestras obtenidas calentando a temperaturas más altas.

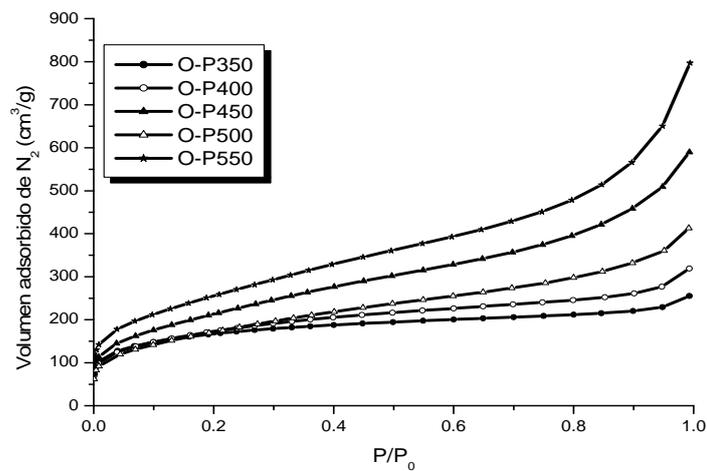


Figura 4.1.27. Isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K.

Muestras: Serie: O-P.

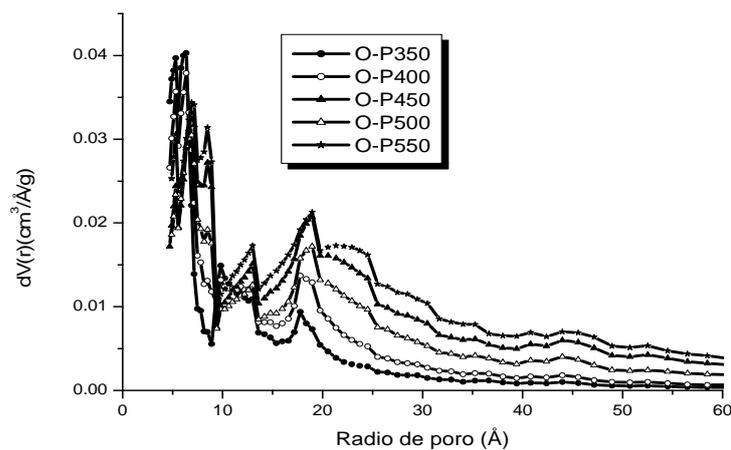


Figura 4.1.28. Distribución de tamaños de poro (método DFT).

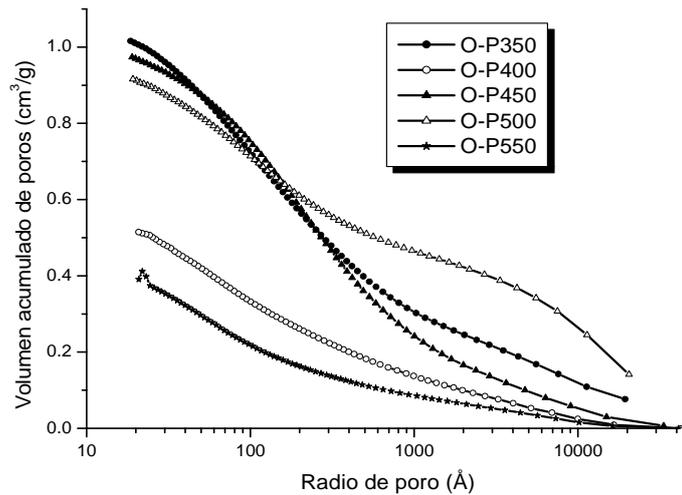
Muestras: Serie: O-P.

De hecho, las curvas DFT (Fig. 4.28) ponen de manifiesto con total claridad que en las regiones de micro- y mesoporos los carbones de esta serie contienen sobre todo poros de radios comprendidos entre 5-10 Å y 15-20 Å así como poros de distintos tamaños a mayores valores del radio. Como era de esperar, los poros de radio 15-20 Å son más abundantes en la muestra O-P550.

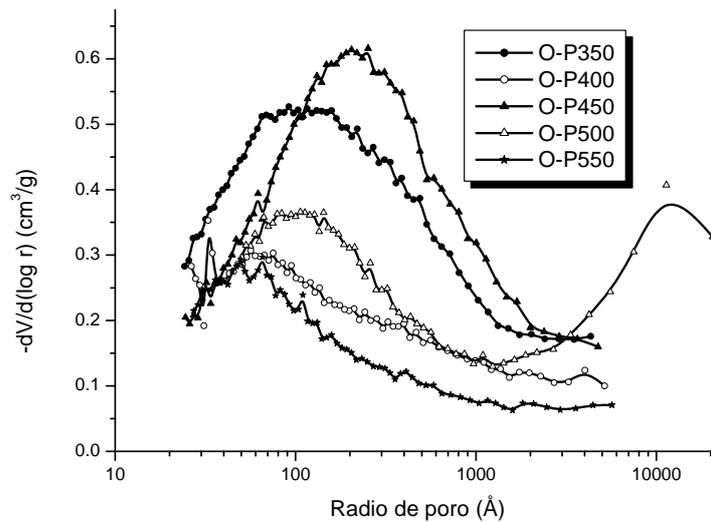
Las curvas de intrusión de mercurio que se han obtenido para las muestras de la serie O-P se encuentran representadas en la Fig. 4.1.29 y las correspondientes distribuciones de tamaños de meso- y macroporos en la Fig. 4.1.30. A la vista de las mismas se deduce que la temperatura de carbonización influye de una forma muy irregular sobre las estructuras meso- y macroporosa de los carbones. Mientras que ambas estructuras están muy bien desarrolladas en O-P500, lo contrario es válido en el caso de O-P400 y O-P550; cuando se trata O-P350 y O-P450, sólo se encuentra muy desarrollada la estructura mesoporosa. Cabe pensar que los cambios químicos y físicos que han de producirse en el producto impregnado en función de la temperatura de carbonización es el factor responsable de estos efectos sobre la porosidad. En relación con este comentario se ha de tener presente que justamente en el intervalo de temperaturas entre 350 y 550°C se producen los mayores cambios en las composición química de los materiales lignocelulósicos debido al proceso de pirólisis, mediante el cual un producto que es escasamente aromático se transforma en otro que es casi totalmente aromático, y que en nuestro caso dichos cambios tienen lugar en presencia del  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , que es una sustancia que interviene en numerosas reacciones de Química Orgánica<sup>193</sup>.

---

<sup>193</sup> F. D. Popp, W. E. McEwen. Chem Rev 58 (29) (1958) 321.



**Figura 4.29.** Curva de intrusión de mercurio (porosimetría).  
Muestras: Serie O-P.



**Figura 4.1.30.** Distribución de tamaños de meso y macroporos (porosimetría de mercurio).  
Muestras: Serie O-V

Los valores de los parámetros texturales que se han estimado a partir de las isothermas de N<sub>2</sub> a 77 K, datos de intrusión de mercurio, y las densidades de mercurio y helio se encuentran en la Tabla 4.1.14. A la vista de estos datos se comprueba que por este método de preparación de CA, basado en la utilización de madera de olivo y activando con H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, es posible preparar unos productos que poseen unas propiedades

comparables a las de los CA típicos; que son productos comerciales, pero que se han preparado para su uso con unos fines específicos. Para el carbón O-P450:  $S_{BET}$ , 781  $m^2/g$ ;  $W_0$ , 0,24  $cm^3/g$ ;  $V_{me-p}$ , 0,45  $cm^3/g$ ;  $V_{ma-p}$ , 0,52  $cm^3/g$ . Para los CA típicos, según la bibliografía<sup>194</sup>, estos volúmenes de poros varían en los intervalos:

- 0,15-0,50  $cm^3/g$  (microporos),
  - 0,02-0,10  $cm^3/g$  (excepcionalmente puede alcanzar 0,70  $cm^3/g$ ) (mesoporos)
- y 0,2-0,8  $cm^3/g$  (macroporos).

Es digno de mención que incluso a la temperatura más baja de activación en la preparación del CA se consiguen unos desarrollos aceptables del área superficial y la porosidad. De acuerdo con ello, O-P350 es un CA que puede prepararse de forma económica y que podría utilizarse perfectamente con distintos fines industriales.

**Tabla 4.1.14.** Valores de los parámetros texturales. Muestras: Serie O-P

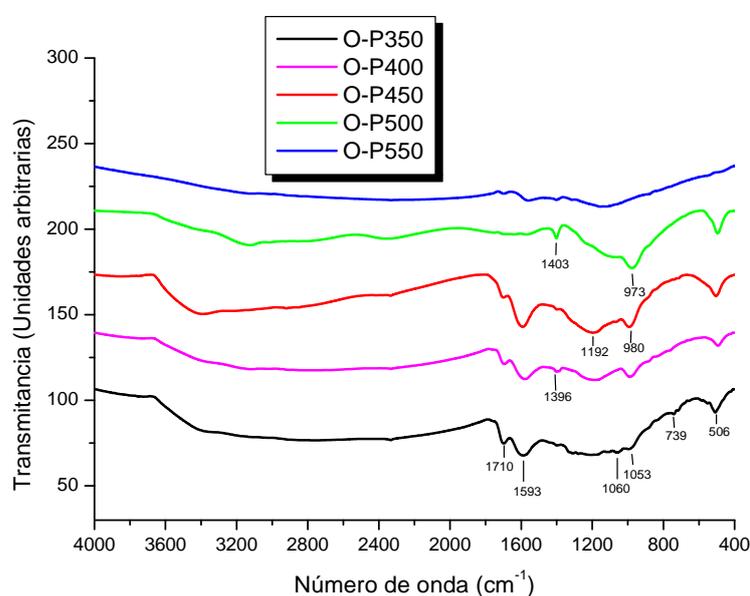
Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_L$ ( $m^2/g$ )	$W_0$ ( $cm^3/g$ )	$V_{mi}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{me}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{me-p}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{ma-p}$ ( $cm^3/g$ )	$\rho_{Hg}$ ( $g/cm^3$ )	$\rho_{He}$ ( $g/cm^3$ )	$V_T$ ( $cm^3/g$ )
O-P350	551	856	0,20	0,23	0,12	0,49	0,52	0,90	1,72	0,53
O-P400	556	950	0,20	0,23	0,20	0,27	0,24	0,90	1,71	0,53
O-P450	781	1279	0,24	0,27	0,51	0,45	0,52	0,60	1,76	1,10
O-P500	620	1017	0,20	0,22	0,34	0,33	0,58	0,56	1,76	1,22
O-P550	925	1503	0,23	0,33	0,68	0,24	0,15	0,58	1,90	1,20

#### 4.1.2.2.1.2.2. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base

En los espectros FT-IR obtenidos para las muestras de la serie O-P se registran una serie de bandas de absorción que en el caso de O-P350 se encuentran centradas a 1710, 1593, 1060, 1053, 739 y 506  $cm^{-1}$ . A la hora de interpretar este espectro se ha de tener presente que en la muestra no sólo puede haber grupos funcionales típicos de los materiales carbonosos, sino también grupos de fósforo que permanecen en la misma después de lavar el producto carbonizado con agua destilada. Los primero se explica suponiendo simplemente que la impregnación de la masa de la madera con el ácido no es

<sup>194</sup> P. N. Cheremisinoff, F. Ellerbusch (editores), "Carbon Adsorption Handbook", Ann Arbor Sci., Ann Arbor, Michigan (1980).

total y que cuando el producto impregnado es sometido a tratamiento térmico en la etapa de carbonización dicha parte experimentará pirólisis normal, como en el caso de cualquier material lignocelulósico que no ha sido impregnado. Por tanto, las mencionadas bandas pueden estar asociadas a vibraciones de enlaces C=O ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ) y C=C olefínicos o esqueletales ( $1593\text{ cm}^{-1}$ ). El resto de bandas pueden ser debidas a vibraciones no sólo del enlace C-O ( $1060$  y  $1053\text{ cm}^{-1}$ ) en estructuras tipo éter o grupos hidroxilo sino también de enlaces en especies como  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ . Las bandas características del ion  $\text{PO}_4^{3-}$  aparecen a:  $1120$ - $1020$ ,  $960$  y  $600$ - $550\text{ cm}^{-1}$ <sup>195</sup>, y del grupo  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  a  $725\text{ cm}^{-1}$ <sup>196</sup>.



**Figura 4.1.31.** Espectros FT-IR. Muestras: Serie O-P.

Como muestra la Tabla 4.1.15, el  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  es muy próximo a 2 para todas las muestras de la serie O-P. En esta propiedad se diferencian estos carbones activados de los productos obtenidos por el método de activación física en las distintas atmósferas, cuyo  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  es superior a 7. Ello es muy importante, ya que el carácter ácido-base de la superficie de un carbón adsorbente puede ser el factor determinante de su comportamiento en el proceso de adsorción de solutos en disolución acuosa.

<sup>195</sup> S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, P. Thomas. *Biomaterials* 23 (2002) 1065.

<sup>196</sup> A. Mortier, J. Lemaitre, P.G. Rouxhet. *Thermochim. Acta* 143 (1989) 265.

Presumiblemente, los carbones de la serie O-P, que en un intervalo muy amplio de valores de pH (> 2) poseen una carga superficial negativa, podrán emplearse de forma preferente para la eliminación de contaminantes catiónicos o que posean cargas parciales positivas en algunos de sus átomos.

**Tabla 4.1.15.** Valores del  $pH_{pcc}$ . Muestras: Serie O-P.

Muestra	O-P350	O-P400	O-P450	O-P500	O-P550
$pH_{pcc}$	2,0	2,1	2,1	2,1	2,2

#### 4.1.2.2.2. Con cloruro de cinc

##### 4.1.2.2.2.1. Preparación

Al igual que en el caso del  $H_3PO_4$ , con  $ZnCl_2$  como agente activante también se ha preparado una única serie de muestras carbonizando a varias temperaturas (serie O-Z). En la Tabla 4.1.16 se indican las condiciones de preparación de las muestras y sus notaciones así como los valores del rendimiento del proceso. Como era de esperar, este rendimiento disminuye con la temperatura, variando entre los valores del 22,63 y el 13,65 %. Por tanto, es bastante notable la influencia de la temperatura sobre el rendimiento. Si se comparan estos valores del rendimiento con los obtenidos utilizando  $H_3PO_4$  (datos en la Tabla 4.1.13), se puede comprobar que el rendimiento es significativamente más bajo con  $ZnCl_2$ . Este hecho puede ser importante desde el punto de vista de la economía del proceso, dado que en un caso y en el otro los carbones han sido preparados carbonizando en el mismo intervalo de temperaturas.

**Tabla 4.1.16.** Preparación de carbón activado por activación química con cloruro de cinc. Notaciones

Serie	Muestra	AA	$ZnCl_2:MO$	TC(°C)	Tt (h)	R(%)
<b>O-Z</b>	O-Z350		3,5:1	350	2	22,63
	O-Z400		3,5:1	400	2	21,19
	O-Z450	$ZnCl_2$	3,5:1	450	2	19,76
	O-Z500		3,5:1	500	2	16,37
	O-Z550		3,5:1	550	2	13,65

Clave: AA = agente activante; MO = madera de olivo; TC = temperatura de carbonización; Tt = tiempo de tratamiento a TC; R = rendimiento.

#### 4.1.2.2.2. Caracterización

##### 4.1.2.2.2.1. Textura porosa

Las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K medidas para las muestras de la serie O-Z se encuentran representadas gráficamente en la Fig. 4.32. En comparación con las isotermas determinadas para las muestras preparadas por activación física en las atmósferas de aire (Fig. 4.1.7),  $CO_2$  (Fig. 4.1.13 y 4.1.17) y vapor de agua (Fig. 4.1.22) y por activación química con  $H_3PO_4$  (Fig. 4.1.27), la principal característica de estas isotermas es el codo tan abierto que poseen casi todas ellas, a excepción de la isoterma de la muestra O-Z350. Este rasgo es más acusado para O-Z400 y O-Z550. Ello indica que en estas muestras la porosidad es muy heterogénea en las zonas de los microporos y los mesoporos más estrechos. Sin embargo, se ha de hacer notar también que las muestras no sólo contienen poros de distinto tamaño sino que, de acuerdo con la gran variación que se produce en la cantidad adsorbida de  $N_2$  a valores bajos de  $P/P_0$ , su volumen es elevado. En las muestras sobre todo predominan los poros de 6-7 Å, 10-14 Å y  $\approx 17$  Å (Fig. 4.1.33).

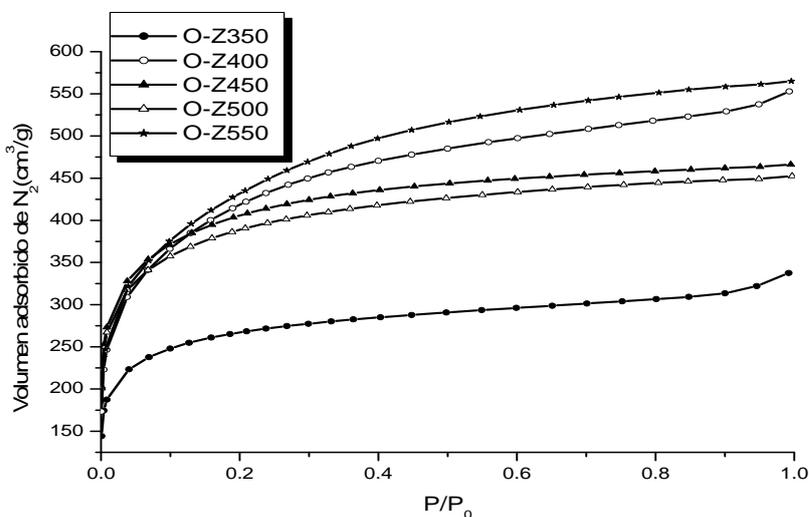
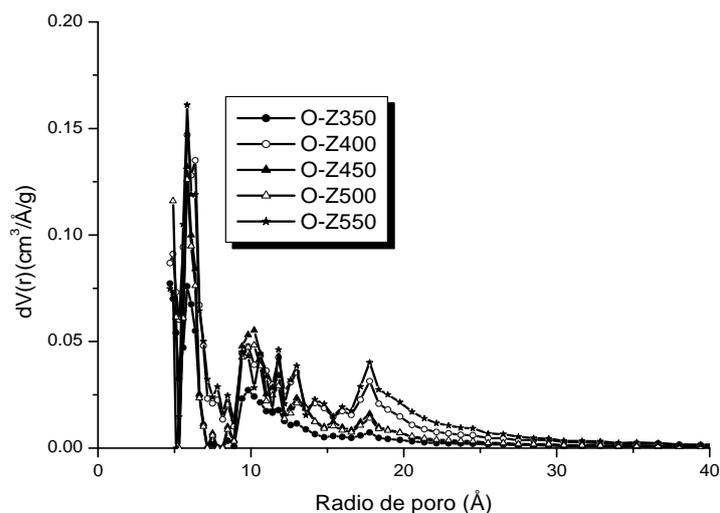


Figura 4.1.32. Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K.

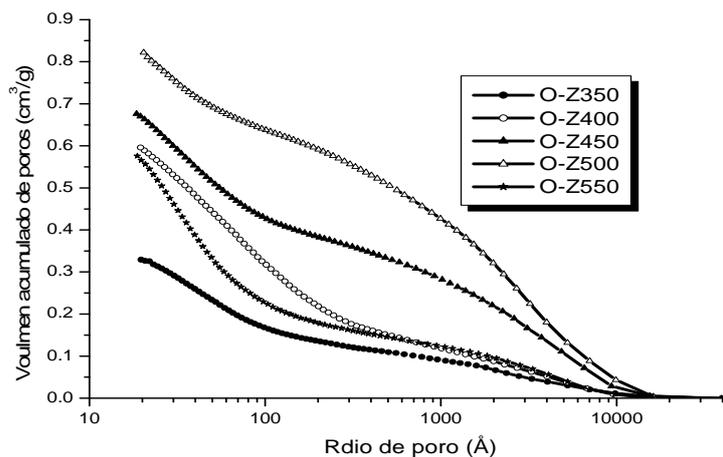
Muestras: Serie O-Z.



**Figura 4.1.33.** Distribución de tamaños de poro (método DFT).

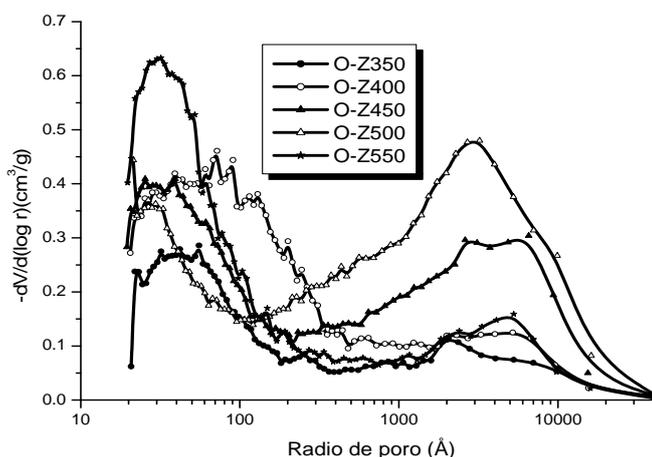
Muestras: Serie: O-Z.

Las curvas del volumen acumulado de poros frente al radio de poro (Fig. 4.1.34) y las representaciones de la distribución de porosidad en las zonas de meso y macroporos (Fig. 4.1.35) obtenidas para las muestras con la serie O-Z prueban la existencia de una gran dependencia de la textura porosa de la temperatura de carbonización. Mientras que O-Z350 posee un desarrollo relativamente bajo sobre todo de la macroporosidad, todo lo contrario es válido para O-Z500. Nótese el buen desarrollo de la macroporosidad en O-Z450 y de la mesoporosidad en O-Z550 (la muestra preparada a la temperatura de carbonización más alta). Esto mismo también sucede para O-Z400, si bien la mesoporosidad es más heterogénea en esta muestra que en O-Z550. Los máximos de distribución de porosidad están centrados a los valores del radio de poro (véase la Fig. 4.1.35) de  $\approx 3000 \text{ \AA}$  para O-Z500,  $2500\text{-}6000 \text{ \AA}$  para O-Z450,  $40 \text{ \AA}$  para O-Z550 y  $70 \text{ \AA}$  para O-Z400. Por tanto, es evidente que la creación de macroporos se encuentra favorecida a temperaturas de carbonización intermedias, y de mesoporos a más bajas y altas temperaturas.



**Figura 4.1.34.** Curvas de intrusión de mercurio (porosimetría).

Muestras: Serie O-Z.



**Figura 4.1.35.** Distribución de tamaños de meso y macroporos (porosimetría de mercurio).

Muestras: Serie O-Z.

Los valores de los parámetros texturales que se han obtenido por los métodos habituales a partir de los datos experimentales de adsorción, porosimetría y densidades para las muestras de la serie O-Z se han recopilado en la Tabla 4.1.17. A la vista de los mismos es digno de mención sobre todo, y teniendo en cuenta los resultados obtenidos con otros agentes activantes, el elevado desarrollo de la microporosidad producido con cloruro de cinc. Para todas las muestras, excepto O-Z350,  $W_0 \geq 0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $S_{\text{BET}} = 1232\text{-}1453 \text{ m}^2/\text{g}$ .  $V_{\text{me-p}}$  varía entre 0,20 y 0,41  $\text{cm}^3/\text{g}$ , lo que puede dar idea del grado de desarrollo de la mesoporosidad. Por último,  $V_{\text{ma-p}}$  primero aumenta y después

disminuye con la temperatura de carbonización. El valor más alto de  $V_{\text{ma-p}} = 0,57 \text{ cm}^3/\text{g}$  corresponde a la muestra O-Z500. Sin embargo,  $V_{\text{ma-p}}$  es en general bastante bajo para estas muestras.

**Tabla 4.1.17.** Valores de los parámetros texturales. Muestras: Serie O-Z

Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{L}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$W_0$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mi}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{me}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{me-p}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{ma-p}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\rho_{\text{Hg}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho_{\text{He}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$V_{\text{T}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
O-Z350	837	1274	0,35	0,39	0,10	0,20	0,13	0,27	1,54	3,05
O-Z400	1390	2172	0,50	0,57	0,26	0,40	0,20	0,34	1,57	2,30
O-Z450	1287	1968	0,53	0,57	0,14	0,30	0,37	0,34	1,62	2,32
O-Z500	1232	1877	0,51	0,55	0,14	0,25	0,57	0,45	1,66	1,62
O-Z550	1453	2284	0,50	0,58	0,29	0,41	0,17	0,55	1,73	1,24

#### 4.1.2.2.2. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base

Los espectros FT-IR registrados para las muestras de la serie O-Z (Fig. 4.1.36) exhiben la presencia de la serie de bandas típicas centradas a 1692, 1586 y 1207  $\text{cm}^{-1}$ , y que son asignables a la vibración de tensión en los enlaces C=O, C=C y C-O. Los picos débiles situados a 878-753  $\text{cm}^{-1}$  denotan la existencia de sustitución en anillos aromáticos. Como puede observarse, la intensidad de todas las bandas primero aumenta con el aumento de la temperatura de carbonización desde 350 a 400 °C en la preparación de las muestras y después disminuyen para las temperaturas más altas. Estos resultados de FT-IR no deberían extrañar si se tiene presente que con la subida de la temperatura deben disminuir los contenidos de los grupos y las estructuras superficiales que no son térmicamente estables (en la condiciones de calentamiento utilizadas en la preparación de las muestras incluso no podrían llegar a formarse), progresa la aromatización y hay una ganancia de simetría estructural. Con esto último podría estar relacionado el hecho de que los espectros sean cada vez más planos<sup>197</sup>.

<sup>197</sup> V. Gómez-Serrano, J. Pastor-Villegas, A. Perez-Florindo, C. Duran-Valle, C. Valenzuela-Calahorro. J. Anal. Appl. Pyrol. 36 (1996) 71.

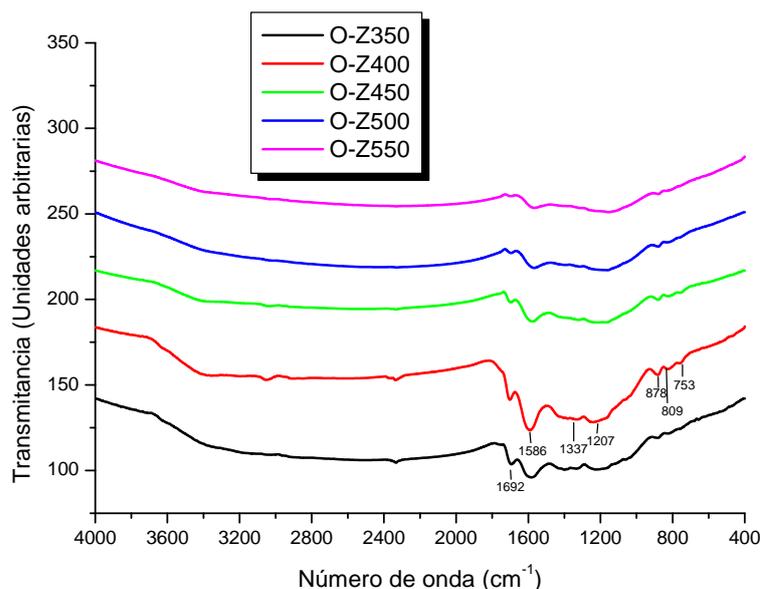


Figura 4.1.36. Espectros FT-IR. Muestras: Serie. O-Z.

Los valores del  $pH_{pcc}$  (Tabla 4.1.18) son muy próximos a 2 para todas las muestras de la serie O-Z, como en el caso también de las muestras preparadas con  $H_3PO_4$  (serie O-P, Tabla 4.1.15).

Tabla 4.1.18. Valores del  $pH_{pcc}$ . Muestras: Serie. O-Z.

Muestra	O-Z350	O-Z400	O-Z450	O-Z500	O-Z550
$pH_{pcc}$	2,04	2,04	1,92	1,92	1,92

#### 4.1.2.2.3. Con hidróxido de potasio

##### 4.1.2.2.3.1. Preparación

Activando con KOH se ha preparado una sola serie de muestras variando la temperatura de carbonización (serie O-K). Las condiciones de preparación de estas muestras, los rendimientos del proceso y las notaciones asignadas a las mismas se indican en la Tabla 4.1.18. A la vista de los valores del rendimiento es de destacar que éste sea tan bajo, inferior al 10 %, para todas las muestras de la serie. Este rendimiento es bastante más pequeño que cuando la preparación del CA se lleva a cabo por el método de activación física y también, aunque menos, por el método de activación

química con  $H_3PO_4$  y  $ZnCl_2$ . Además, el rendimiento disminuye con el aumento de la temperatura. Estos resultados denotan una gran agresividad del tratamiento térmico del sustrato lignocelulósico en presencia de KOH. De acuerdo con Lillo-Ródenas y col.<sup>198</sup>, entre el KOH y los materiales carbonosos tiene lugar la reacción química siguiente:



**Tabla 4.1.18.** Preparación de carbón activado por activación química con cloruro de cinc.  
Notaciones

Serie	Muestra	AA	ZnCl <sub>2</sub> :MO	TC(°C)	Tt (h)	R(%)
<b>O-K</b>	O-K700	KOH	3,5:1	700	2	8,2
	O-K750		3,5:1	750	2	7,8
	O-K800		3,5:1	800	2	5,5
	O-K850		3,5:1	850	2	5,3

Clave: AA = agente activante; MO = madera de olivo; TC = temperatura de carbonización; Tt = tiempo de tratamiento a TC; R = rendimiento.

Sin duda, el bajo rendimiento del proceso constituye una importante desventaja en relación con el posible empleo del KOH como agente activante en la preparación de CA.

#### **4.1.2.2.3.2. Caracterización**

##### **4.1.2.2.3.2.1. Textura porosa**

Las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K determinadas para las muestras de la serie O-K pueden observarse en la Fig. 4.1.37. La forma de estas isotermas es bastante parecida al tipo I de la clasificación de BDDT. No obstante, es de hacer notar el codo tan abierto que poseen las isotermas sobre todo de O-K750 y O-K850, que es indicativo de la presencia de una porosidad (a saber, microporosidad y mesoporosidad estrecha) muy heterogénea en las mismas. De hecho, las curvas DFT (Fig. 4.1.38) muestran la presencia de un pico muy angosto centrado a un valor del radio de poro de unos 6 Å y de otro máximo muy ancho localizado entre  $\approx$  8-30 Å, en el que sobresale un pico mucho menos intenso centrado sobre 18 Å. En cualquier caso, si se comparan las

<sup>198</sup> M. A. Lillo-Ródenas, J. Juan-Juan, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano. Carbon 42 (2004) 1371.

isotermas obtenidas para las series O-K y O-Z (Fig. 4.1.32) se deduce que la heterogeneidad es mayor en el caso de las muestras preparadas utilizando  $ZnCl_2$ .

Por otra parte, a la vista de la posición relativa de las isotermas de adsorción respecto al eje de ordenadas (Fig. 4.1.37) es evidente que la temperatura de carbonización tiene una gran influencia sobre el desarrollo de la porosidad, el cual experimenta un gran aumento con la subida de la temperatura.

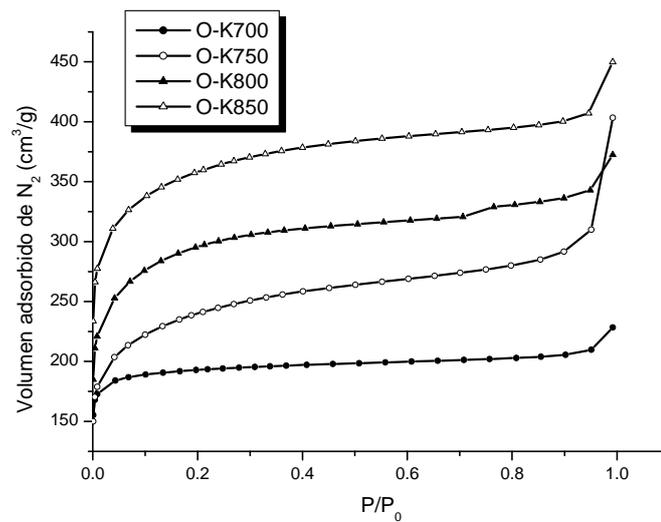


Figura 4.1.37. Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K. Muestras: Serie O-K.

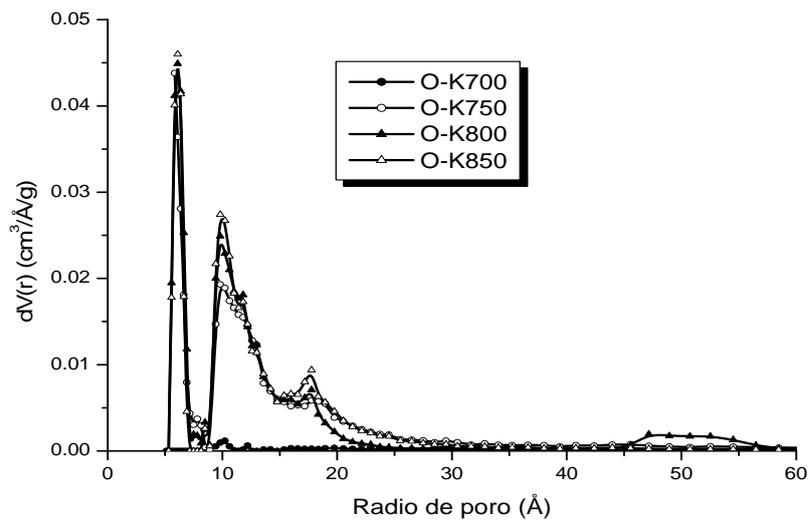
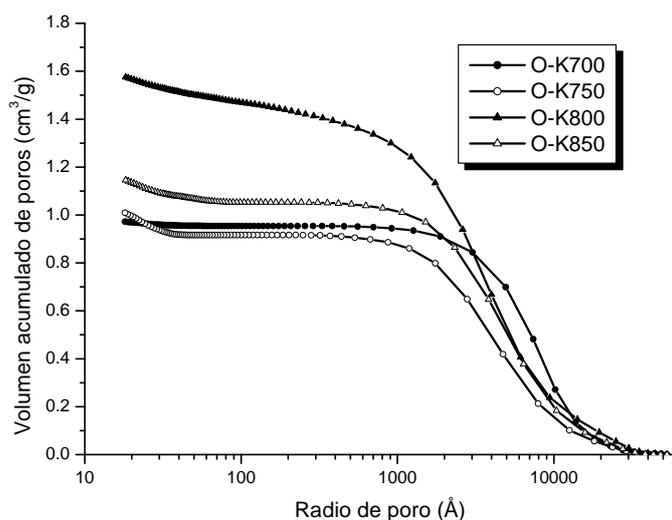


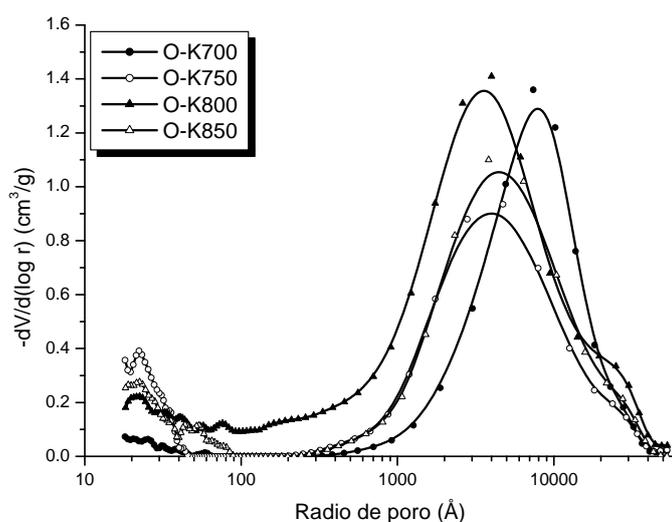
Figura 4.1.38. Distribución de tamaños de poro (método DFT). Muestras: Serie O-K.

Las curvas de intrusión de mercurio y sus curvas derivadas obtenidas para las muestras de la serie O-K se encuentran representadas gráficamente en las Fig. 4.1.39 y Fig. 4.1.40, respectivamente. A la vista de las mismas se infiere que las muestras de esta serie poseen un elevado grado de desarrollo de la macroporosidad, al contrario de que sucede en el caso de la mesoporosidad. Además, los macroporos presentes en estas muestras son poros anchos con unos radios de poro superiores a 1000 Å.



**Figura. 4.1.39.** Curvas de intrusión de mercurio (porosimetría).

Muestras: Serie O-K.



**Figura. 4.1.40.** Distribución de tamaños de meso y macroporos (porosimetría de mercurio).

Muestras: Serie O-K.

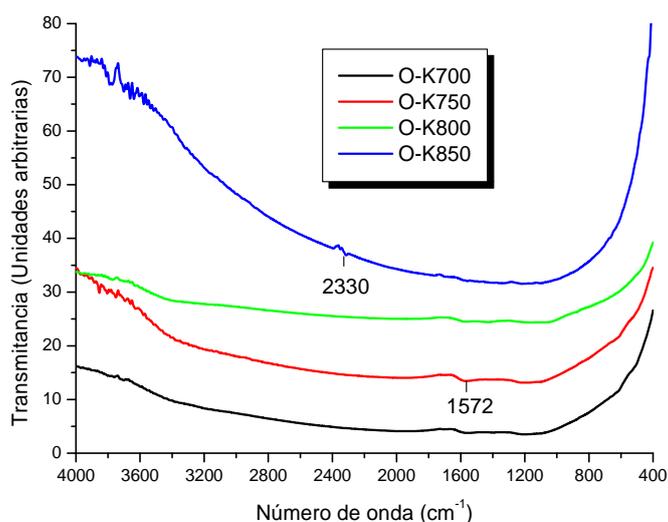
En la Tabla 4.1.19 se recogen los datos texturales obtenidos para las muestras de la serie O-K. En primer lugar cabe destacar los intervalos tan amplios de variación de  $S_{BET}$  (572-1112  $m^2/g$ ) y  $W_0$  (0,30-0,48  $cm^3/g$ ) lo cual prueba, como se ha comentado antes, la influencia de la temperatura de carbonización sobre el desarrollo de microporosidad. Por otra parte,  $V_{ma-p}$  varía entre 0,92 y 1,42  $cm^3/g$ , mientras que para  $V_{me-p}$  el intervalo de variación es 0,03-0,11  $cm^3/g$ . Por tanto, los valores de los volúmenes de poros ponen de manifiesto que las muestras de carbón activado preparadas con KOH son sólidos sobre todo macroporosos.

**Tabla 4.1.19.** Valores de los parámetros texturales. Muestras: Serie O-K

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_L$ ( $m^2/g$ )	$W_0$ ( $cm^3/g$ )	$V_{mi}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{me}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{me-p}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{ma-p}$ ( $cm^3/g$ )
O-K700	572	862	0,30	0,29	0,03	0,02	0,95
O-K750	704	1082	0,31	0,34	0,28	0,15	1,42
O-K800	845	1307	0,39	0,43	0,10	0,09	0,92
O-K850	1112	1683	0,48	0,52	0,11	0,09	1,05

#### 4.1.2.2.3.2.2. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base

Los espectros FT-IR registrados para las muestras de la serie O-K pueden observarse en la Fig. 4.1.41. El hecho de que en los mismos no aparezca ninguna banda que sea relativamente intensa ha sido ya comentado con anterioridad.



**Figura 4.1.41.** Espectros FT-IR. Muestras: Serie O-K

## 4.2. Preparación de carbón activado a partir de madera de higuera. Caracterización

### 4.2.1. Adecuación y estudio de la madera de higuera

#### 4.2.1.1. Estudio granulométrico

Al igual que en el caso de la MO, una vez triturada la MH se ha realizado el correspondiente estudio de la distribución de tamaños de partícula mediante la aplicación del método de Rosin-Rammler (ecuaciones 4.1.1 y 4.1.2).

A la vista de los valores recogidos en la Tabla 4.2.1 se puede concluir que la mayor parte de la masa de la muestra se encuentra retenida en los tamices de luz de malla comprendida entre 300 y 1000  $\mu\text{m}$ .

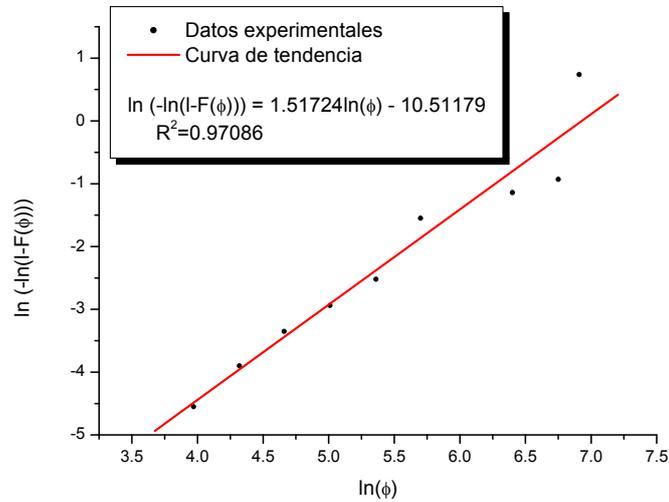
La Tabla 4.2.1 muestra los valores de los pesos de las diferentes fracciones de rechazo correspondientes a los diversos tamices empleados para el análisis granulométrico de esta madera.

**Tabla 4.2.1.** Datos del análisis granulométrico. MH

Luz de malla, $\mu\text{m}$	Fracción de rechazo, g (1)	Fracción de rechazo, g (2)	Fracción de rechazo, g (3)	Fracción media g
53	0,56	0,62	0,44	0,54
75	0,53	0,5	0,43	0,49
106	0,8	0,78	0,64	0,74
150	0,98	0,88	0,77	0,88
212	1,53	1,31	1,18	1,34
300	4,9	4,29	4,23	4,47
600	4,56	4,21	4,19	4,32
850	2,76	2,73	2,53	2,67
1000	27,84	28,27	28,82	28,31
2000	5,73	6,34	7,03	6,37

A la vista de los valores recogidos en la Tabla 4.2.1 se puede concluir que la mayor parte de la masa de la muestra se encuentra retenida en los tamices de luz de malla comprendida entre 300 y 1000  $\mu\text{m}$ .

La Fig. 4.2.1 muestra la representación gráfica del modelo de Rosin-Rammler en su forma lineal.

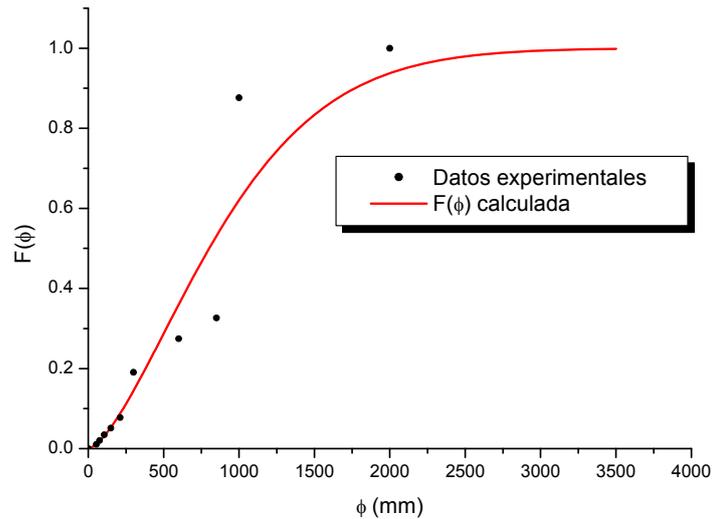


**Figura 4.2.1.** Aplicación de la ecuación de Rosin-Rammler a los datos experimentales de distribución de tamaños de partícula. MH.

A partir de la pendiente de la línea recta definida en la Fig. 4.2.1 se estiman los valores de  $m$  y  $l$ :  $m = 1,51724$  y  $l = 1020,7$

$$\ln(-\ln(1 - F(\phi))) = 1,51724\ln(\phi) - 10,51179 \quad [4.2.1]$$

La Fig. 4.2.2 muestra la correspondiente curva de distribución de tamaños de partícula. Los puntos representan los datos experimentales, mientras que la línea corresponde a los valores teóricos resultantes de la aplicación de la ecuación de Rosin-Rammler a los mismos. El valor de la función en un punto dado representa la fracción de partículas que se encuentran por debajo de un determinado tamaño.



**Figura 4.2.2.** Función de distribución de tamaño de partícula. MH.

La función de distribución obtenida por aplicación del modelo de Rosin-Rammler viene dada por la siguiente ecuación:

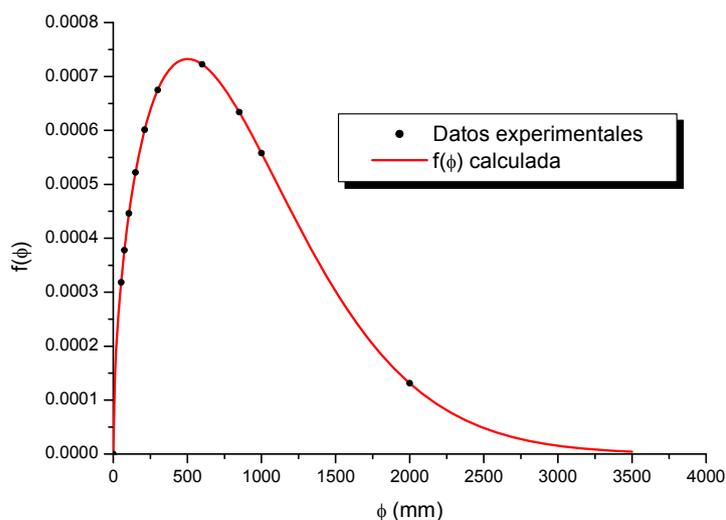
$$F(\phi) = \exp \left[ - \left( \frac{\phi}{1020,7} \right)^{1,517} \right] \quad [4.2.2]$$

siendo el coeficiente de correlación de la representación de  $\text{Ln}(-\text{Ln}(1-F(\phi)))$  frente a  $\text{Ln}(\phi)$  igual a 0,9709, lo que confirma que el modelo ajusta razonablemente bien los datos experimentales, tal como podía intuirse a la vista de la Fig. 4.2.2. Además, se puede concluir que el tamaño medio de partícula (es decir,  $l$ ) en el caso de la madera de higuera que se está analizando es de 1021  $\mu\text{m}$ . Este valor es notablemente más alto que el resultante para la madera de olivo de 799,4  $\mu\text{m}$  (apartado 4.1.1.1).

Por su parte, la función de densidad obtenida es la siguiente:

$$f(\phi) = 4,1 \cdot 10^{-5} \phi^{0,517} \exp \left[ - \left( \frac{\phi}{1020,7} \right)^{1,517} \right] \quad [4.2.3]$$

y su representación gráfica se encuentra en la Fig. 4.2 3. Nótese que esta curva es significativamente más ancha que la obtenida para la madera de olivo (Fig. 4.1.3).



**Figura 4.2.3.** Función de distribución de tamaño de partículas por el método de Rosin-Rammler. MH.

#### 4.2.1.2. Análisis elemental

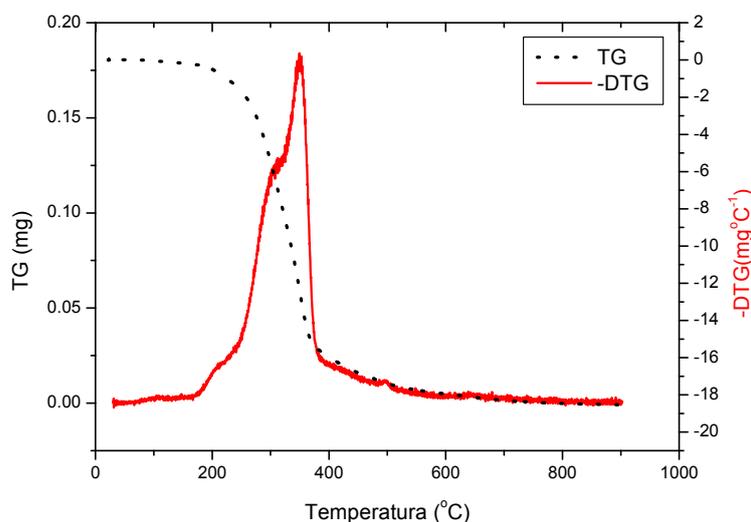
Los datos del análisis elemental de la MH, expresados como % en peso, se encuentran en la Tabla 4.2.2. A la vista de los mismos se deduce que los principales elementos químicos constituyentes de esta madera son el carbono y el oxígeno y después, aunque con gran diferencia, está el hidrógeno. Los contenidos de nitrógeno y sobre todo de azufre son mucho más bajos, y por tanto se puede considerar que ambos elementos químicos son minoritarios. En comparación con la MO (datos en la Tabla 4.1.2.), la MH posee unos contenidos de carbono e hidrógeno algo más bajos, mientras que el contenido de oxígeno es más alto.

**Tabla 4.2.2.** Datos del análisis elemental. MH

Elemento (%)				
C	H	N	S	O
43,52	6,10	0,44	0,04	49,90

### 4.2.1.3. Comportamiento térmico

La Fig. 4.2.4 muestra las curvas TG y DTG correspondientes a MH. En la curva DTG es posible observar la presencia de dos hombros sobre 225 y 300°C y de un pico más intenso sobre 350 °C. Esta curva DTG es muy parecida a la registrada para MO (Fig. 4.1.4), lo cual está de acuerdo con el carácter lignocelulósico de ambos materiales.



**Figura. 4.2.4.** Curvas TG y DTG. MH.

La Fig. 4.2.5 muestra la producción y liberación de gases en función de la temperatura del proceso. Puede comprobarse que a bajas temperaturas (100°C, 225°C) hay pérdida de agua. A temperaturas más altas, con independencia de que se emita H<sub>2</sub>O (vapor), CO o CO<sub>2</sub>, hay un hombro alrededor de los 300°C y un pico centrado sobre los 350°C, asociados con la descomposición térmica de los biopolímeros constituyentes de la madera. Por último, se observan dos pequeños picos de generación de CO<sub>2</sub> alrededor de los 500°C y entre 600 y 650°C y un pico de las mismas características de CO también sobre 500°C. Estos resultados están de acuerdo con otros previamente publicados en la bibliografía. En efecto, se ha podido comprobar que la hemicelulosa descompone alrededor de los 300°C, la celulosa hacia los 320-380°C<sup>199,200</sup>, mientras que la lignina tiene un amplio intervalo de descomposición térmica, que puede abarcar desde los 200

<sup>199</sup> M. Müller-Hagedorn, H. Bockhorn, L. Krebs, U. Müller. J. Anal. Appl. Pyrol. (68–69) (2003) 231.  
<sup>200</sup> T. Fisher, M. Hajaligol, B. Waymack, D. Kellogg, J. Anal. Appl. Pyrol. 62 (2003) 331.

hasta los 500 °C<sup>201</sup>. También podrían resultar como consecuencia de la descomposición de grupos funcionales superficiales formados a temperaturas más bajas debido a su inestabilidad térmica.

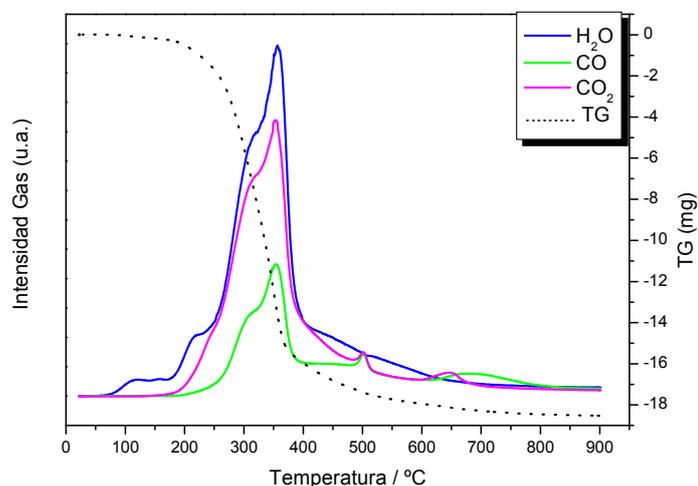


Figura 4.2.5. Pérdida de gases en función de la temperatura. MH.

## 4.2.2. Preparación y caracterización de los carbones activados

### 4.2.2.1. Por el método de activación física

#### 4.2.2.1.1. En aire

##### 4.2.2.1.1.1. Preparación

En la Tabla 4.2.3 se especifican los métodos de preparación de las muestras de CA en la atmósfera de aire y los valores del rendimiento del proceso. Asimismo, se indican las notaciones asignadas a la serie y a las distintas muestras. El rendimiento del proceso varía entre el 76,4 % para H-A30 y el 48,1% para H-A180. Ello prueba la existencia de una notable influencia del tiempo de activación a la máxima temperatura sobre la pérdida ocasionada en la masa de muestra debido al proceso de gasificación del carbonizado de MH.

<sup>201</sup> T.B. Reed, S. Gaur. Biomass Bioenerg 7 (1994) 143.

Si se comparan estos valores del rendimiento obtenidos para las muestras de la serie H-A con los resultantes para las muestras de la serie O-A (Tabla 4.1.3), se observa que los mismos son más bajos en el primer caso, lo que indica que la cinética del proceso de gasificación del carbonizado es más rápida para el producto preparado a partir de MH. Este comportamiento indica un acceso más rápido del agente activante a los centros activos presentes en la superficie del carbonizado, lo cual podría estar relacionado con la estructura porosa de este material y con su dependencia por tanto del material de partida.

**Tabla 4.2.3.** Preparación de carbón activado por activación física en aire. Notaciones

Serie	Muestra	AA	TC (°C)	TA (°C)	Tt (min)	R (%)
H-C	H-C600	Ninguno	600	400	-	24,5
	H-A30		600	400	30	76,4
H-A	H-A60	Aire	600	400	60	65,9
	H-A120		600	400	120	61,8
	H-A180		600	400	180	48,1

Clave: AA = agente activante; TC = temperatura de carbonización; TA = temperatura de activación; Tt = tiempo de tratamiento a TA; R = rendimiento.

#### 4.2.2.1.1.2. Caracterización

##### 4.2.2.1.1.2.1. Textura porosa

Las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> que se han obtenido para las muestras de la serie H-A se encuentran representadas gráficamente en la Fig. 4.2.6. Las isothermas indican que las muestras activadas en aire no presentan un elevado grado de desarrollo de la superficie y la microporosidad, puesto que no es demasiado elevado el volumen de nitrógeno adsorbido a valores bajos de P/P<sub>0</sub> para todos los adsorbentes. Además, a la vista de la citada figura se infiere que cuando se activa durante el tiempo de tratamiento isotérmico más prolongado de 3 h se produce una disminución muy acusada en el desarrollo de la superficie y la microporosidad. Los mejores resultados se obtienen para un tiempo de tratamiento de 1 h. Por tanto, en la preparación de CA por este método no sería aconsejable prolongar demasiado el tiempo de residencia del carbonizado dentro del reactor. Ello estaría además apoyado por el rendimiento del proceso que, como se ha comentado antes, es bastante más alto con la disminución del tiempo de activación. La

desaparición de microporosidad por ensanchamiento de poros podría dar lugar a un aumento de la mesoporosidad, tal como sugiere el mayor aumento de la adsorción de  $N_2$  a valores de  $P/P_0$  próximos a la unidad para H-A180, en comparación a las restantes muestras de la serie. Las curvas de distribución de tamaños de poro (Fig. 4.2.7) indican que estos carbones contienen sobre todo poros de radios 6, 10 y 17-18 Å. Por otra parte, y como era de esperar, para valores del radio de poro superiores a  $\approx 20$  Å la gráfica correspondiente a la muestra H-A180 está situada un poco por encima de las otras gráficas.

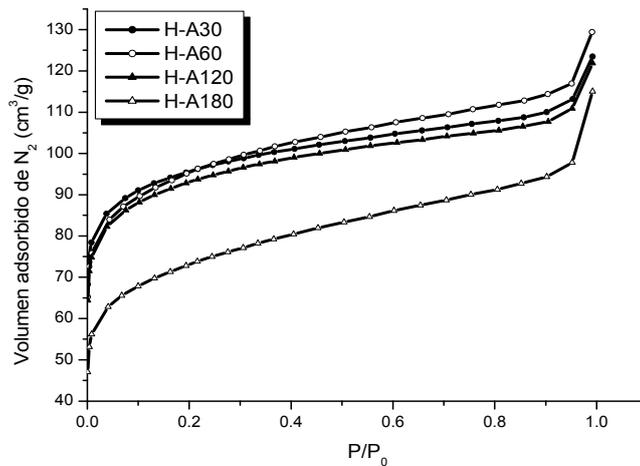


Figura 4.2.6. Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K. Muestras: Serie H-A.

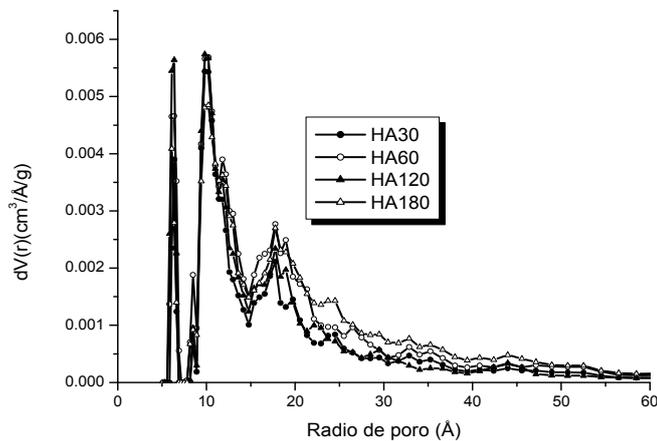
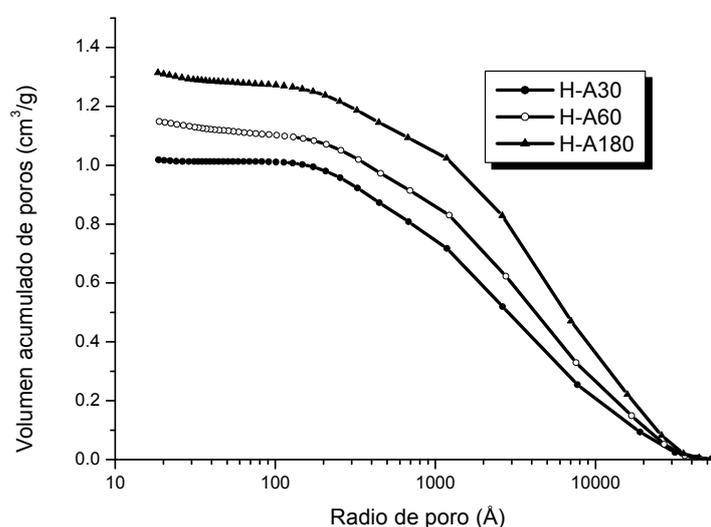


Figura 4.2.7. Distribución de tamaños de poro (método DFT).

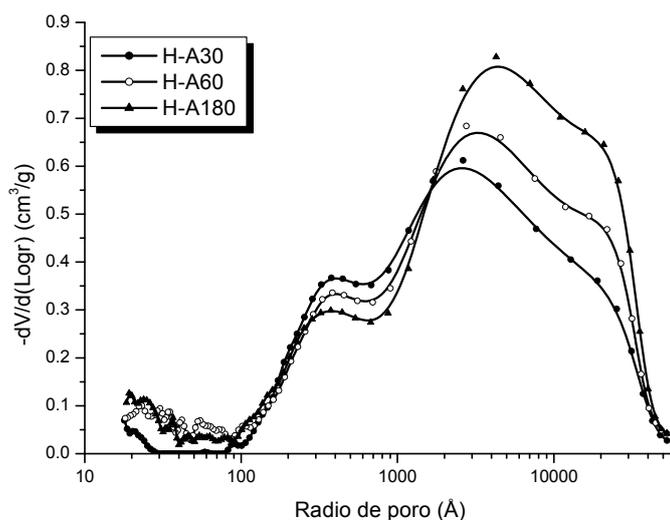
Muestras. Serie H-A.

Las representaciones gráficas del volumen acumulado de poros frente al radio de poro para algunas muestras seleccionadas de la serie O-H se encuentran en la Fig. 4.2.8. Y en la Fig. 4.2.9 se han representado las correspondientes distribuciones de tamaños de meso y macroporos. La primera de la citadas figuras muestra que las tres representaciones gráficas son prácticamente paralelas y que en las mismas se definen tres tramos a valores del radio de poro hasta  $\approx 1000 \text{ \AA}$ , entre  $\approx 1000$  y  $200 \text{ \AA}$ , y por debajo de  $\approx 200 \text{ \AA}$ . Ello indica que la distribución de porosidad en la región de los meso- y macroporos es muy parecida en las tres muestra de carbón y por tanto escasamente dependiente del tiempo de activación. Sin embargo, la pendiente de dichos tramos denota que los contenidos de los poros más anchos y más estrechos son mayores para la muestra H-A180 y que los contenidos de los poros de tamaño intermedio deben ser bastante parecidos en las tres muestras de CA. La segunda de las citadas figuras pone de manifiesto que las tres muestras poseen una porosidad muy heterogénea en las regiones de los mesoporos anchos y los macroporos. Los dos máximos principales que aparecen en las curvas están centrados a los valores del radio de poro de  $400 \text{ \AA}$  y  $2500\text{-}4000 \text{ \AA}$ . Nótese que este segundo máximo se encuentra ligeramente desplazado hacia mayores valores de radio según la serie  $\text{H-A180} > \text{H-A60} > \text{H-A30}$ .



**Figura 4.2.8.** Curvas de intrusión de mercurio (porosimetría).

Muestras: Serie H-A.



**Fig. 4.2.9.** Distribución de tamaños de meso y macroporos (porosimetría de mercurio).

Muestras: Serie H-A.

A partir de las isothermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K, los datos de porosimetría de mercurio y las densidades de helio y mercurio se han obtenido los valores de los parámetros texturales para las muestras de la serie H-A que se recogen en la Tabla 4.2.4. Como puede observarse, los valores de  $S_{BET}$  y  $W_0$  son relativamente bajos para todas las muestras de esta serie. De hecho, dichos valores son incluso inferiores a los obtenidos en la presente Memoria a partir de MO, con independencia del método y de las condiciones de activación. Por otra parte, con el aumento del tiempo de activación no se consigue crear microporos y con ello desarrollar el área superficial, sino que sucede justamente todo lo contrario. En lo que se refiere a la mesoporosidad, los volúmenes de mesoporos son relativamente bajos para todas las muestras, si bien no son muy diferentes a los que suelen poseer los carbones activados típicos; además, el volumen de mesoporos aumenta a medida que lo hace el tiempo de activación. Por último, el volumen de macroporos es muy elevado para todas las muestras y aumenta con el tiempo de activación. Es de destacar el valor tan elevado de  $V_{ma-p}$  ( $1,22 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) que resulta para H-A180. En resumen, partiendo de MH y activando en aire se preparan unos carbones activados que son unos sólidos esencialmente macroporosos. Este último hecho debería ser un factor a tener en cuenta a la hora de seleccionar un adsorbente para

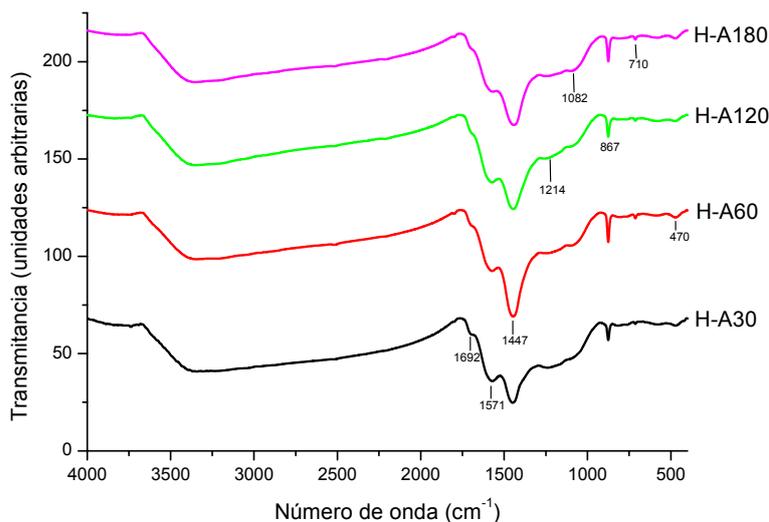
su uso en la adsorción de solutos en disolución acuosa, sobre todo cuando el adsorbato es un ion o una molécula de gran tamaño.

**Tabla 4.2.4.** Valores de los parámetros texturales. Muestras: Serie H-A

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>L</sub> (m <sup>2</sup> /g)	W <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mi</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>me</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>me-p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>ma-p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	ρ <sub>Hg</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	ρ <sub>He</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
H-C600	43	69	0,02	0,02	0,01	-	-	-	-	-
H-A30	292	446	0,13	0,14	0,03	0,06	0,96	0,51	1,66	1,36
H-A60	296	455	0,13	0,14	0,04	0,09	1,05	0,46	1,56	1,53
H-A120	286	438	0,13	0,14	0,04	-	-	-	-	-
H-A180	230	355	0,10	0,10	0,05	0,10	1,22	0,51	1,77	1,40

#### 4.2.2.1.1.2. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base

Los espectros FT-IR registrados para las muestras de la serie H-A se encuentran representados de forma gráfica en la Fig. 4.2.10. Los mismos exhiben la presencia de una serie de rasgos espectrales (hombros y bandas) caracterizados por su elevada intensidad. Sobre todo destaca la banda tan ancha que tiene el pico principal centrado a 1447 cm<sup>-1</sup> y dos hombros fácilmente visibles a 1771 y 1692 cm<sup>-1</sup>. Asimismo, en los espectros se registra una banda ancha entre 3500 y 4000 cm<sup>-1</sup>. Estos rasgos espectrales son asignables a vibraciones ν(C=O), ν(C=C) y ν(O-H). Nótese que la intensidad de la absorción de radiación para el primer grupo de rasgos espectrales primero aumenta ligeramente y después disminuye con el aumento del tiempo de activación. Por tanto, esta variable del proceso de preparación de las muestras influye bastante poco sobre los grupos funcionales y las estructuras superficiales de los carbones, lo que está en sintonía con la variación seguida por S<sub>BET</sub> (Tabla 4.2.4). En el caso del carbonizado de MH, parece simplemente que el aire gasifica átomos de carbono con gran rapidez, pero sin que ello se traduzca sin embargo en la creación de microporos y de área superficial y en la formación de grupos funcionales superficiales a medida que se prolonga el tiempo de exposición del sustrato carbonoso a la acción del agente activante.



**Figura 4.2.10.** Espectros FT-IR. Muestras: Serie H-A.

Los valores del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  medidos para las muestras de la serie H-A se han recogido en la Tabla 4.2.5. Como puede observarse, el  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  varía entre los valores de 9,41 para A-A300 y 9,83 para H-A600. Para las muestras H-A120 y H-A180, el  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  disminuye ligeramente en comparación a la muestra H-A60. Por tanto, esta variación del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  con el tiempo de activación está en línea con los resultados obtenidos en el análisis de las muestras por espectroscopía FT-IR, los cuales se han comentado en el párrafo anterior. La influencia del material de partida sobre el carácter ácido-base de la superficie del CA es evidente si se comparan los valores del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  obtenidos para las muestras de la serie H-A con los de las muestras de la serie O-A, en cuyo caso dichos valores varían entre 7,23 y 7,68 (Tabla 4.1.4).

**Tabla. 4.2.5.** Valores del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$ . Muestras: Serie H-A

Muestra	H-A30	H-A60	H-A120	H-A180
$\text{pH}_{\text{pcc}}$	9,41	9,83	9,60	9,60

**4.2.2.1.2. En dióxido de carbono**

**4.2.2.1.2.1. Preparación**

A partir de MH y utilizando dióxido de carbono como agente activante, al igual que en el caso de MO, se han preparado también dos series de muestras, variando bien el tiempo de activación o la temperatura activación. Los métodos de activación que se han seguido en la preparación de las muestras de ambas series se resumen en la Tabla 4.2.6. En esta tabla se han incluido también los valores del rendimiento del proceso de activación y las notaciones utilizadas para las muestras. En la citada tabla se observa que, como era de esperar, el rendimiento disminuye con el aumento del tiempo y con la subida de la temperatura. Los intervalos de variación son 90,6-71,5 % y 88,8-68,7, respectivamente. Por tanto, tal vez algo sorprendentemente, ambas variables influyen de forma bastante parecida sobre el rendimiento. Por otra parte, es de hacer notar, sobre todo con miras a los posibles efectos sobre la textura porosa, que los rendimientos incluso en los casos más desfavorables de las muestras H-D240 (71,5 %) y H-D900 (68,7 %) no son excesivamente bajos.

**Tabla 4.2.6.** Preparación de carbón activado por activación física en dióxido de carbono. Notaciones

<b>Serie</b>	<b>Muestra</b>	<b>AA</b>	<b>TC (°C)</b>	<b>TA (°C)</b>	<b>Tt (min)</b>	<b>R (%)</b>
<b>H-C</b>	H-C900	Ninguno	900	-	120	23,3
<b>H-D-Tt</b>	H-D30	CO <sub>2</sub>	900	850	30	90,6
	H-D60		900	850	60	87,7
	H-D120		900	850	120	79,4
	H-D240		900	850	240	71,5
<b>H-D-TA</b>	H-D750	CO <sub>2</sub>	900	750	120	88,8
	H-D800		900	800	120	84,7
	H-D850		900	850	120	79,5
	H-D900		900	900	120	68,7

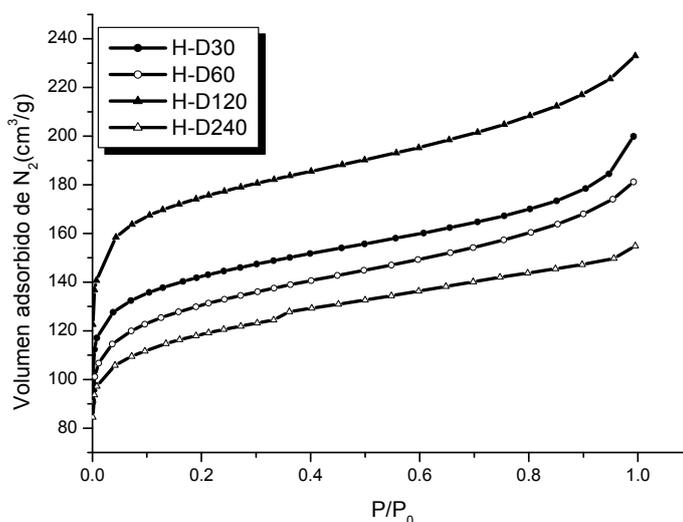
Clave: AA = agente activante; TC = temperatura de carbonización; TA = temperatura de activación; Tt = tiempo de tratamiento a TA; R = rendimiento.

#### 4.2.2.1.2.2. Caracterización

##### 4.2.2.1.2.2.1. Textura porosa

###### 4.2.2.1.2.2.1.1. Serie H-D-Tt

Las isotermas de adsorción de  $N_2$  determinadas para las muestras de la serie H-D-Tt (Fig. 4.2.12) poseen un codo muy abierto y además muestran que la cantidad adsorbida aumenta con  $P/P_0$ . Por tanto, han de poseer una distribución muy ancha de porosidad en las regiones de micro- y mesoporos. La influencia del tiempo de activación es mucho mayor cuando el mismo es de 120 min. Este hecho se puede interpretar en el sentido de que la porosidad asociada a un cierto grado de gasificación del producto carbonizado favorece en mayor medida la creación de nuevos poros. Ello podría deberse simplemente a que pudiera verse facilitada la difusión del agente activante. Para un tiempo de gasificación aún más prolongado (240 min) se produce una drástica reducción de la porosidad, tal vez debido a la gasificación y la erosión de las paredes de los poros.

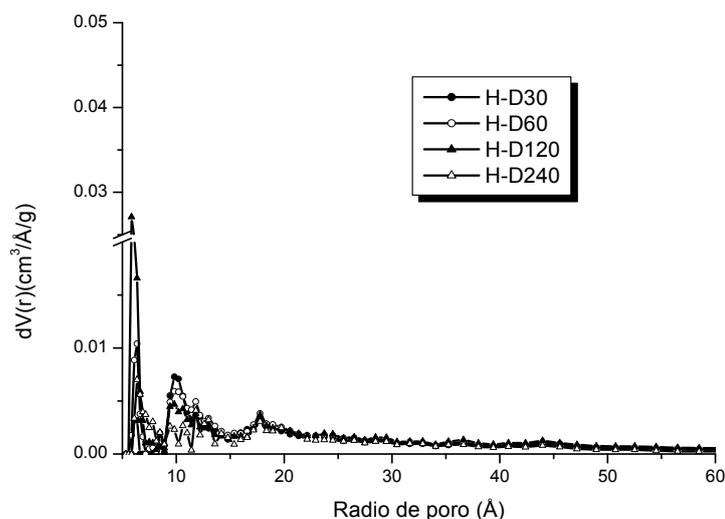


**Figura 4.2.11.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K. Muestras: Serie H-D-Tt.

Comparativamente, las isotermas medidas para las muestras de la serie O-D-Tt (Fig. 4.1.13) como principal diferencia son más parecidas al tipo I de la clasificación de BDDT lo que indica que los carbones preparados a partir de MO por el mismo método de activación son unos sólidos que poseen una distribución más estrecha de porosidad

Sin embargo, para un mismo tiempo de activación, poseen una microporosidad bastante mejor desarrollada, tal como se infiere de las cantidades de gas adsorbidas a valores más bajos de  $P/P_0$ .

Las representaciones de distribución de porosidad derivadas de las isothermas de adsorción de  $N_2$  por aplicación del método DFT para las muestras de la serie H-D-Tt (Fig. 4.2.12) ponen de manifiesto que en estas muestras predominan los microporos con radios de poro  $< 5 \text{ \AA}$  y  $\approx 10$  y  $18 \text{ \AA}$ .

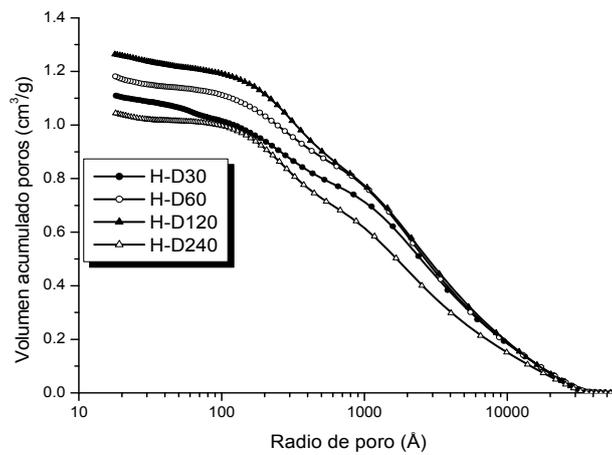


**Fig. 4.2.12.** Distribución de tamaños de poros (método DFT).

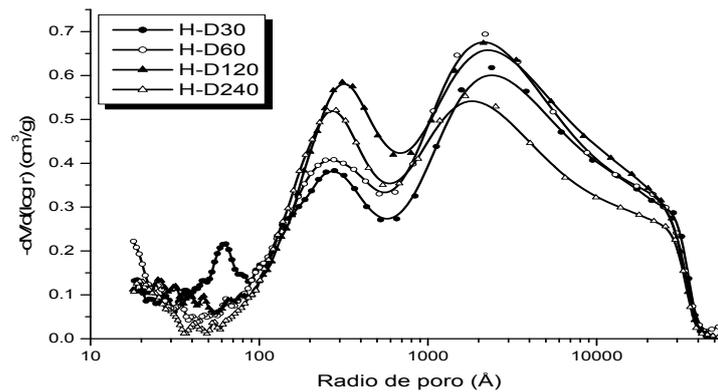
Muestras: Serie H-D-Tt.

Las curvas de intrusión de mercurio que se han obtenido para las muestras de la serie H-D-Tt (Fig. 4.2.13) ponen de manifiesto que estas muestras poseen una distribución de porosidad que, en general, es bastante parecida en las zonas de los mesoporos estrecho y los macroporos. No obstante, existen diferencias en la pendiente de los tramos de las curvas, las cuales denotan que las muestras poseen distintos contenidos de poros según su tamaño. De hecho, en la Fig. 4.2.13 puede observarse que en las representaciones gráficas de todas las muestras se definen dos máximos más intensos centrados alrededor de valores de radio de poro de  $300 \text{ \AA}$  y entre  $1500$  y  $2000 \text{ \AA}$ . De los dos, este segundo es el más intenso. A la vista del cambio que se produce en la intensidad relativa de estos dos máximos se deduce que con el aumento del tiempo de

activación se produce un desarrollo de las porosidad en ambas regiones de tamaños de poros y que cuando este tiempo es suficientemente largo tiene lugar un efecto contrario que tiende a la desaparición de porosidad en el producto final. Nótese que el máximo centrado sobre 2000 Å es bastante menos intenso para la muestra H-D240 que incluso para la muestra H-D30. Por último, se ha de hacer referencia a que las representaciones de H-D30 y H-D60 muestran la presencia de un pico o una rama inicial de elevada pendiente a  $\approx 60$  Å y 18 Å, respectivamente. Por tanto, los mesoporos estrechos son más abundantes en las muestras preparadas activando durante tiempos más cortos.



**Figura 4.2.13.** Curvas de intrusión de mercurio (porosimetría). Muestras: Serie H-D-Tt.



**Fig. 4.2.14.** Distribución de tamaños de meso y macroporos (porosimetría de mercurio). Muestras: Serie H-D-Tt.

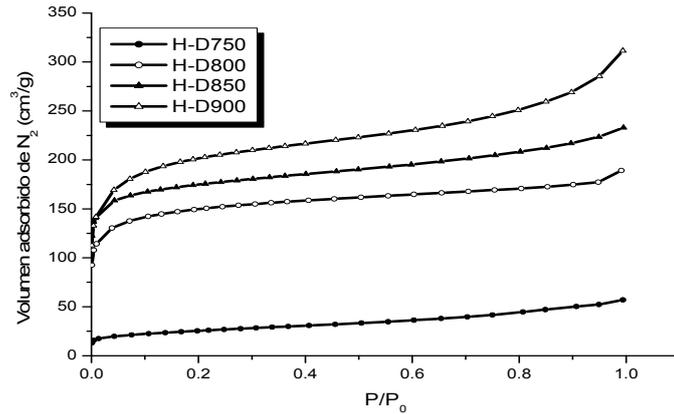
Para las muestras de la serie H-D-Tt, procediendo en la forma habitual, se han estimado los valores de los parámetros texturales que se encuentran en la Tabla 4.2.7. En general, los CA preparados por activación de un carbonizado de MH en la atmósfera de dióxido de carbono a distintos tiempos de activación poseen unas propiedades texturales (a saber,  $S_{BET}$ ,  $W_0$ ,  $V_{me-p}$ ) mejoradas con respecto a los productos obtenidos en aire. Por ejemplo, para la muestra H-A60 (datos en la Tabla 4.2.4)  $S_{BET} = 296 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $W_0 = 0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$ , mientras que para la muestra H-D60 los valores de estos dos mismos parámetros texturales (Tabla 4.2.7) son  $406 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$ . En cualquier caso, aun cuando los valores de  $S_{BET}$  y  $W_0$  sean bastante inferiores a los que suelen presentarse para CA típicos, los carbones de la serie podrían permitir su utilización como adsorbentes con ciertos fines industriales. De hecho, determinados carbones empleados en la industria poseen unas características parecidas a los carbones obtenidos en el presente estudio. Como suele ser bastante normal, los carbones de la serie H-D-Tt poseen un volumen muy elevado de macroporos, siendo  $V_{ma-p} = 1,07 \text{ cm}^3/\text{g}$  para la muestra H-D120.

**Tabla 4.2.7.** Valores de los parámetros texturales. Muestras: Serie H-D-Tt

Muestra	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_L$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$W_0$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{mi}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{me}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{me-p}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{ma-p}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\rho_{Hg}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho_{He}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$V_T$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
H-C900	6	9	0,001	0,002	0,008	-	-	-	-	-
H-D30	439	665	0,20	0,21	0,10	0,22	0,89	0,46	1,90	1,65
H-D60	406	618	0,18	0,19	0,09	0,18	1,00	0,44	1,99	1,77
H-D120	535	814	0,24	0,26	0,10	0,19	1,07	0,42	1,94	1,87
H-D240	367	559	0,17	0,17	0,07	0,18	0,87	0,51	1,95	1,45

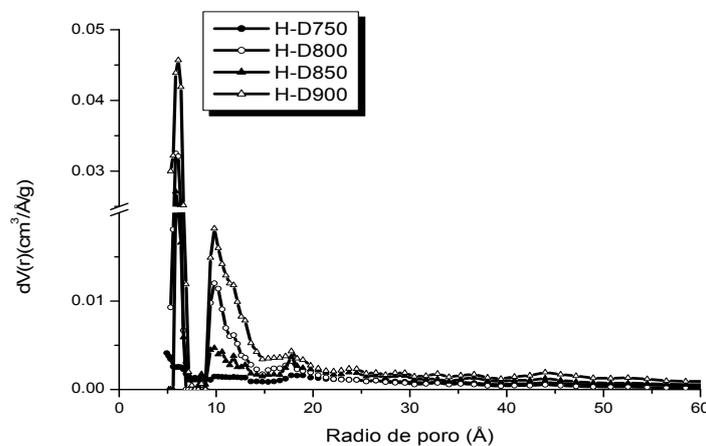
#### 4.2.2.1.2.2.1.2. Serie H-D-TA

La Fig. 4.2.15 muestra las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K determinadas para las muestras de la serie H-D-TA. Si se compara su posición relativa con respecto al eje de ordenadas y su forma, en particular el codo de las isotermas a valores bajos de  $P/P_0$ , se infiere que con el aumento de la temperatura de activación se favorece la creación de micro- y mesoporos. El efecto de la temperatura es mucho mayor entre 750 y 800 °C que a las temperaturas más altas. Si se comparan los efectos del tiempo (Fig. 4.2.12) y la temperatura (Fig. 4.2.15) sobre la porosidad parece que el mismo es algo mayor en este segundo caso.



**Figura 4.2.15.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K. Muestras: Serie H-D-TA.

Las curvas de distribución de porosidad (Fig. 4.2.16) muestran la presencia de dos picos muy acusados centrados entre 6 y 7 Å y entre 10 y 15 Å. El primero es mucho más angosto que el segundo y los dos son más pronunciados para la muestra H-D900. Es digno de mención que para las muestras de la serie H-DTt ambos picos están localizados a valores bastante más bajos del radio de poro (Fig. 4.2.12).

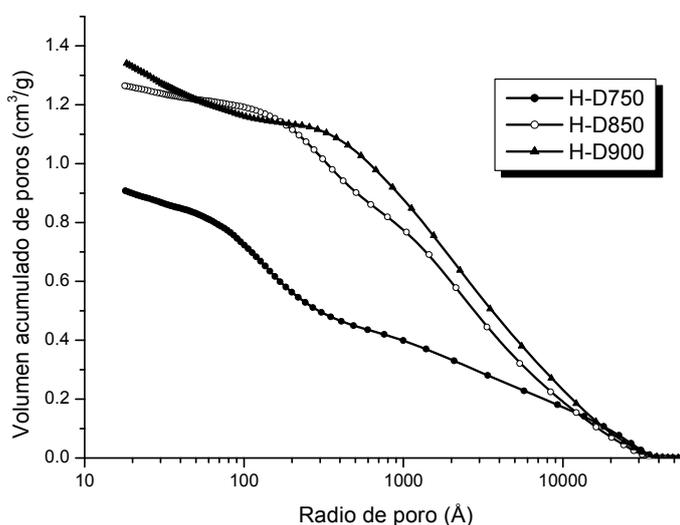


**Figura 4.2.16.** Distribución de tamaños de poro por (método DFT).

Muestras: Serie H-D-TA.

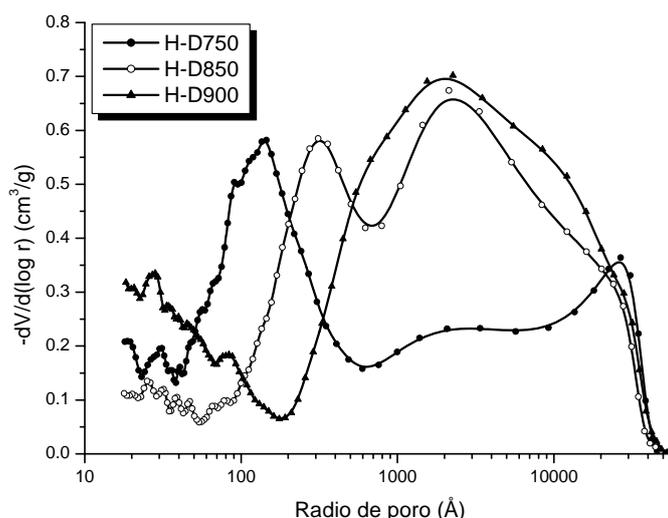
Las Fig. 4.2.17 y Fig. 4.2.18 muestran las curvas del volumen acumulado de poros frente al radio de poro y las distribuciones de tamaños de meso- y macroporos para las muestras de la serie H-D-TA. A la vista de la primera figura se desprende que el

desarrollo de la meso- y/o macroporosidad depende de la temperatura de activación en la preparación de las muestras. Con el aumento de esta temperatura se desarrolla la macroporosidad y la mesoporosidad formada por poros estrechos al mismo tiempo que decrece el contenido de los mesoporos anchos. De acuerdo con ello, la Fig. 4.2.18 muestra la presencia de un solo máximo sobre 150 Å para H-D750, dos máximos sobre 300 y 2000 Å para H-D850 y un único máximo sobre 2000 Å para H-D900. Este último máximo comienza sobre 200 Å y se extiende hasta los valores más altos del radio de poro. Para esta última muestra puede observarse además la rama ascendente de elevada pendiente que aparece a los valores más bajos del radio de poro. En la región de los meso- y macroporos, la muestra H-D900 posee una porosidad más heterogénea que las muestras de la serie H-D-Tt (con fines comparativos, véase la Fig. 4.2.14).



**Fig. 4.2.17.** Curvas de intrusión de mercurio (porosimetría).

Muestras. Serie H-D-TA.



**Fig. 4.2.18.** Distribución de tamaños de meso y macroporos (porosimetría de mercurio).  
Muestras: Serie H-D-Tt.

Los valores de los parámetros texturales que se han calculado para las muestras de la serie H-D-TA se han recogido en la Tabla 4.2.8. A la vista de los mismos se deduce que  $S_{BET}$  y  $W_0$  aumentan de forma notable con el aumento de la temperatura de activación. Y también que operando en estas condiciones se puede preparar CA con mejores propiedades que cuando se varía el tiempo de activación. Para H-D900,  $S_{BET} = 630 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $W_0 = 0,26 \text{ cm}^3/\text{g}$  (Tabla 4.2.8); mientras que para H-D120,  $S_{BET} = 535 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $W_0 = 0,24 \text{ cm}^3/\text{g}$  (Tabla 4.2.7).

**Tabla 4.2.8.** Valores de los parámetros texturales. Muestras: Serie H-D-TA

Muestra	$S_{BET}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_L$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$W_0$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{mi}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{me}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{me-p}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{ma-p}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\rho_{Hg}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho_{He}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$V_T$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
H-C900	6	9	0,001	0,002	0,008	-	-	-	-	-
H-D750	86	139	0,03	0,03	0,04	0,40	0,51	0,68	1,89	0,94
H-D800	459	702	0,20	0,22	0,05	-	-	-	-	-
H-D850	535	814	0,24	0,26	0,10	0,19	1,07	0,42	1,94	1,87
H-D900	630	964	0,26	0,29	0,15	0,22	1,12	0,49	1,91	1,52

## 4.2.2.1.2.2. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base

## 4.2.2.1.2.2.1.1. Serie H-D-Tt

Los espectros FT-IR registrados para las muestras de la serie H-D-Tt se encuentran representados en la Fig. 4.2.19. En los mismos tan sólo se observa la presencia de un pico débil a  $1441\text{ cm}^{-1}$ , que podría estar causado por vibraciones de enlace en carbonatos tal como se ha comentando ya antes al estudiar los espectros obtenidos para las muestras de CA preparadas a partir de MO activando también en  $\text{CO}_2$ . Otra posible opción es que la citada banda sea debida a las vibraciones esqueléticas en anillos aromáticos.

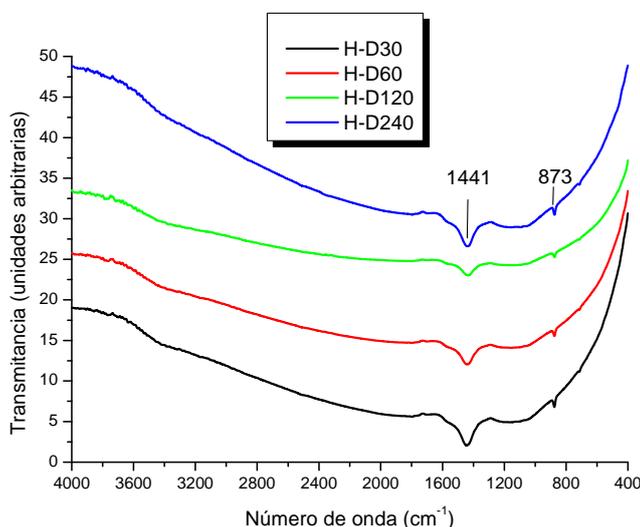


Figura 4.2.19. Espectros FT-IR. Muestras: Serie H-D-Tt.

Los valores del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  obtenidos para las muestras de la serie H-D-Tt se encuentran en la Tabla 4.2.9. Como puede observarse, el  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  es en general próximo o algo superior a 10, lo cual está en línea con la presencia de carbonatos en las muestras. La única excepción a la regla es la muestra H-D120, para la que el  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  es igual 6,7. En principio, este valor tan bajo del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  parece algo sorprendente y requeriría que se hiciera un estudio más amplio de la superficie de este carbón (utilizando otras técnicas, como por ejemplo XPS) para su posible confirmación. Para las muestras de la serie O-D-Tt (Tabla 4.1.7), el  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  varía entre 8,95 y 9,59, siendo por tanto en general estos valores algo más bajos que para las muestras de la serie H-D-Tt.

**Tabla 4.2.9.** Valores del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$ . Muestras: Serie H-D-Tt

Muestra	H-D30	H-D60	H-D120	H-D240
$\text{pH}_{\text{pcc}}$	9,7	10,5	6,7	10,1

#### 4.2.2.1.2.2.1.2. Serie H-D-TA

La Fig. 4.2.20 muestra los espectros FT-IR obtenidos para las muestras de la serie H-D-TA, lo cuales presentan una forma muy parecida a la de los espectros de la serie H-D-Tt (Fig. 4.2.19).

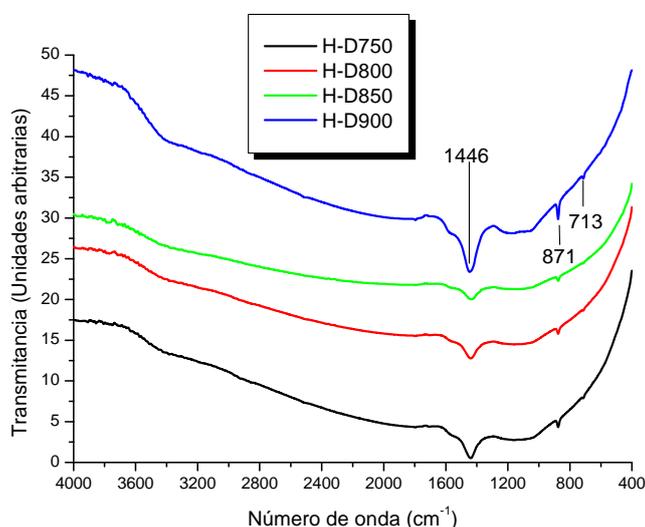


Figura. 4.2.20. Espectros FT-IR. Muestras: Serie H-D-TA.

Los valores del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  medido para estas muestras de la serie H-D-TA se encuentran recogidos en la Tabla 4.2.10. Como puede observarse, en general, el  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  aumenta con la temperatura de tratamiento térmico, lo cual está de acuerdo con el aumento del carácter aromático del carbón, aunque también se debería tener presente la posible presencia de carbonatos en las muestras.

**Tabla 4.2.11.** Valores del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$ . Muestras: Serie H-D-TA

Muestra	H-D750	H-D800	H-D850	H-D900
$\text{pH}_{\text{pcc}}$	8,1	9,5	6,7	10,6

**4.2.2.1.3. En vapor de agua**

**4.2.2.1.3.1. Preparación**

Utilizando vapor de agua como agente activante tan sólo se ha preparado una serie de muestras variando el tiempo de activación. Las condiciones de preparación de estas muestras, los rendimientos del proceso y las notaciones utilizadas para las mismas se indican en la Tabla 4.2.11. Como es bien sabido, en el proceso de preparación de CA en atmósfera de vapor de agua normalmente se suele calentar a temperaturas comprendidas entre 700 y 900°C, dependiendo del sustrato carbonoso. En nuestro caso, después de unos estudios previos, se seleccionó una temperatura de calefacción más baja (750°C) que con la madera de olivo (800°C) para que activando a tiempos comparables a los utilizados con otros agentes activantes el rendimiento del proceso no fuera excesivamente bajo. Como puede observarse en la citada tabla, este rendimiento varía entre el 95,1 % y el 20,6%. El hecho de que para un tiempo de activación de 1min se gasifica casi el 5% del producto carbonizado indica que se trata de un material muy sensible a la acción oxidante del vapor de agua.

**Tabla 4.2.11.** Preparación de carbón activado por activación física en vapor de agua.

Notaciones						
Serie	Muestra	AA	TC (°C)	TA (°C)	Tt (min)	R (%)
	H-V1		900	750	1	95,1
	H-V5		900	750	5	88,4
<b>H-V</b>	H-V30	V-H <sub>2</sub> O	900	750	30	68,2
	H-V60		900	750	60	53,7
	H-V120		900	750	120	20,6

Clave: AA = agente activante; TC = temperatura de carbonización; TA = temperatura de activación; Tt = tiempo de tratamiento a TA; R = rendimiento.

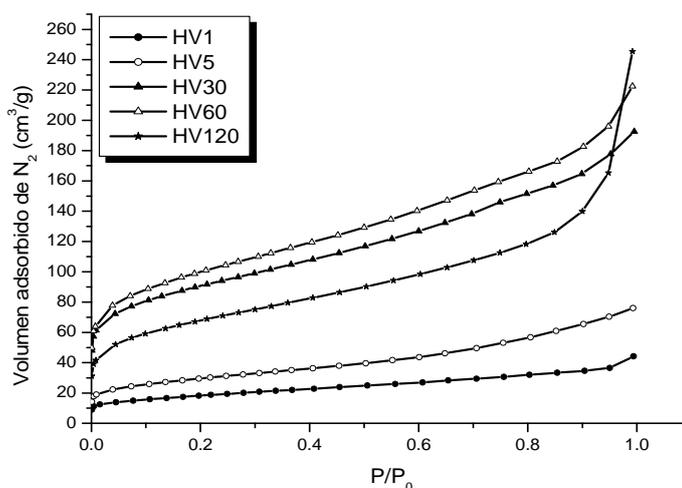
**4.2.2.1.3.2. Caracterización**

**4.2.2.1.3.2.1. Textura porosa**

Las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K determinadas para las muestras de la serie H-V (Fig. 4.2.21) presentan una forma ya comentada con anterioridad en la presente Memoria. Así, con el aumento de la temperatura de activación, la isoterma evoluciona desde una forma prácticamente tipo I de la clasificación de BDDT (muestra HV1) a otra forma más parecida al tipo IV de esta misma clasificación (muestra HV120). Si se

observa el volumen de  $N_2$  adsorbido por las distintas muestras a valores bajos de  $P/P_0$  se infiere que para los tiempos de activación más cortos (muestras HV1 y HV5) solamente se desarrolla un poco la microporosidad y que dicho desarrollo es máximo para el tiempo de 60 min (muestra HV60), para pasar después a disminuir de una forma muy acusada cuando dicho tiempo es de 120 min (muestra H-V120) al mismo tiempo que experimenta un gran aumento la mesoporosidad más ancha que puede medirse por adsorción de  $N_2$ . La textura porosa de la muestra H-V120 en las regiones de los micro- y mesoporos es perfectamente compatible con el bajo valor del rendimiento del proceso de su preparación (20,6 %, Tabla 4.2.11).

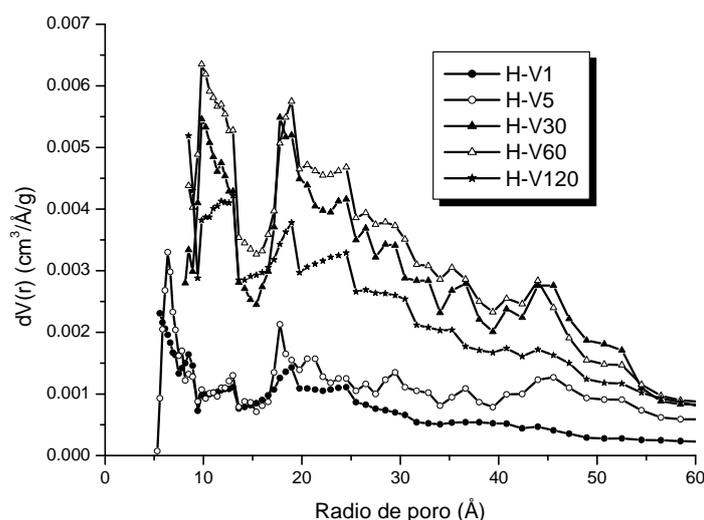
Si se comparan los resultados obtenidos para las series de muestras H-V (Fig. 4.2.21) y O-V (Fig. 4.1.22) es evidente que la preparación de CA por el método de activación física en vapor de agua, en lo que se refiere a la microporosidad (y también al desarrollo del área superficial) conduce a mejores resultados cuando como material de partida se utiliza MO.



**Figura 2.4.21.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K. Muestras: Serie H-V.

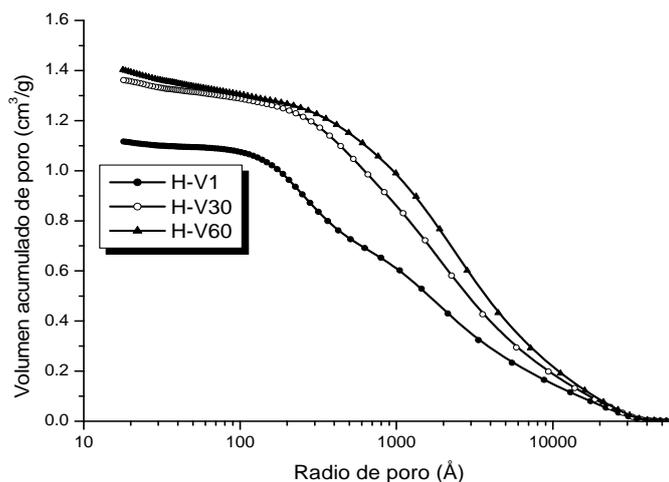
La Fig. 2.4.22. muestra las distribuciones de tamaños de poros calculadas a partir de las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77K por el método DFT. A la vista de las mismas es evidente que la porosidad medida por adsorción de  $N_2$  es muy heterogénea en estas muestras. Los picos de mayor intensidad se encuentran centrados sobre 6,5 y 17,6 Å para las muestras H-V1 y H-V5 y a 9,8, 18,9 y 24,4 Å para las muestras H-V30, H-

V60 y H-V120. En el caso de las muestras H-V30 y H-V60 aparece además otro máximo a 44,1 Å. Por tanto, sobre todo el cambio de posición de los picos a los valores más bajos del radio (a saber, a 6,5 Å y a 9,8 Å) dependiendo de la muestra, indica que con el aumento este tiempo de activación de 5 a 30 min se produce un ensanchamiento importante de los microporos.

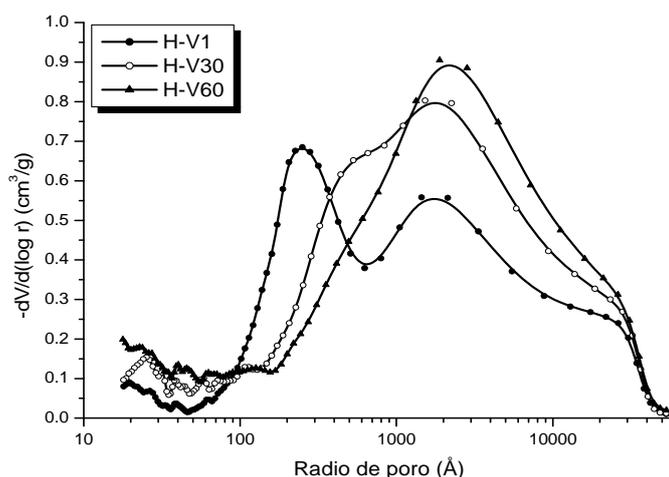


**Figura 4.2.22.** Distribución de tamaños de poro (método DFT). Muestras: H-V.

Las Fig. 4.2.23 y 4.2.24 representan las curvas de intrusión de mercurio y las curvas derivadas de distribución de porosidad para las muestras de la serie H-V. En estas últimas representaciones se observa con más claridad la presencia de máximos cuyo número, posición e intensidad son diferentes para las tres muestras. Mientras que para H-V1 hay dos máximos, uno más intenso a un valor del radio de poro de  $\approx 250$  Å y otro menos intenso sobre  $1700$  Å, para H-V30 hay un hombro sobre  $600$  Å y un pico hacia  $1850$  Å, y cuando se trata de H-V60 hay un único máximo muy ancho e intenso sobre  $2000$  Å. Por tanto, estos resultados evidencian que con el aumento del tiempo de activación se produce un ensanchamiento de los poros de tal forma que los mesoporos se transforman en macroporos. En el caso de las muestras de la serie O-V se observa una evolución bastante parecida de la porosidad (Fig. 4.1.25). Con la salvedad, sin embargo, de que cuando se activa durante 60 min desaparecen casi por completo los macroporos de radio  $\approx 2000$  Å y se crean mesoporos de radio  $\approx 100$  Å.



**Figura 4.2.23.** Curvas de intrusión de mercurio (porosimetría). Muestras: Serie H-V.



**Figura 4.2.24.** Distribución de tamaños de meso- y macroporos (porosimetría de mercurio). Muestras: Serie H-V.

A partir de los datos experimentales de adsorción, porosimetría de mercurio y densidades se han obtenido los valores de los parámetros texturales que figuran en la Tabla 4.2.12. Los valores de  $S_{\text{BET}}$  y  $W_0$  son también relativamente bajos para todas las muestras de esta serie. Sólo en los casos de H-V30 y H-V60  $S_{\text{BET}} > 300 \text{ m}^2/\text{g}$ . Por el contrario,  $V_{\text{me-p}}$  presenta valores muy parecidos a los de los CA típicos.  $V_{\text{ma-p}}$  es muy elevado para todas las muestras de esta serie, siendo igual a  $1,25 \text{ cm}^3/\text{g}$  para la muestra

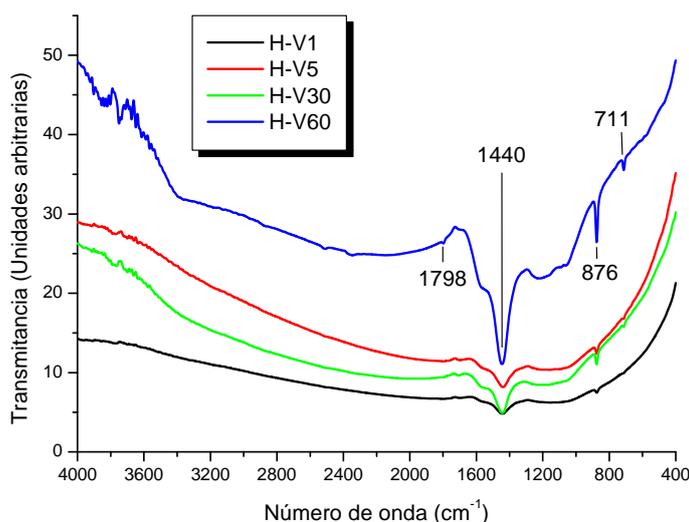
HV-60. Estos resultados sugieren que la molécula de agua tiene un acceso restringido a la porosidad del producto carbonizado y que, dado que la geometría de esta molécula es angular, se encuentra favorecido el ensanchamiento de poros, en lugar de la creación de nuevos poros más estrechos.

**Tabla. 4.2.12.** Valores de los parámetros texturales. Muestras: Serie H-V.

Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	S <sub>L</sub> (m <sup>2</sup> /g)	W <sub>0</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mi</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>me</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>me-p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>ma-p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	ρ <sub>Hg</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	ρ <sub>He</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	V <sub>T</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
H-C900	6	9	0,001	0,00 2	0,008	-	-	-	-	-
H-V1	64	105	0,02	0,02	0,03	0,21	0,91	0,60	1,87	1,13
H-V5	74	123	0,02	0,04	0,07	-	-	-	-	-
H-V30	303	476	0,11	0,13	0,15	0,15	1,22	0,54	1,96	1,34
H-V60	335	531	0,12	0,14	0,16	0,15	1,25	0,51	1,91	1,44
H-V120	231	368	0,08	0,09	0,16	-	-	-	-	-

**4.2.2.1.3.2.2. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base**

Los espectros FT-IR obtenidos para las muestras de la serie H-V pueden observarse en la Fig. 4.2.25.



**Figura.4.2.25.** Espectros FT-IR. Muestras. Serie H-V.

Como rasgo espectral más destacado, en los mismos se registra una banda centrada a  $1442\text{ cm}^{-1}$ , que es especialmente intensa en el espectro de la muestra H-V60 y que es imputable a las vibraciones esqueléticas en anillos aromáticos.

Como se muestra en la Tabla 4.2.13, los valores del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  son muy elevados para todas las muestras de la serie H-V. El  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  varía entre los límites de 11,3 para H-V120 y 11,8 para H-V1, disminuyendo por tanto con el aumento de tiempo de activación. Estos resultados son muy parecidos a los obtenidos también en la presente Memoria para los carbones preparados a partir de MO por activación del carbonizado gualmente en vapor de agua. En este caso, sin embargo, el  $\text{pH}_{\text{pcc}}$  es generalmente igual a 11,6 (Tabla 4.1.119), no dependiendo por tanto del tiempo de activación.

**Tabla 4.2.13.** Valores del  $\text{pH}_{\text{pcc}}$ . Muestras. Serie H-V

Muestra	H-V1	H-V5	H-V30	H-V60	H-V120
$\text{pH}_{\text{pcc}}$	11,8	11,7	11,7	11,4	11,3

#### **4.2.2.2. Por el método de activación química**

##### **4.2.2.2.1. Con ácido fosfórico**

###### **4.2.2.2.1.1. Preparación**

Utilizando  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como agente activante se ha preparado una serie de muestras variando la temperatura de carbonización. En la Tabla 4.2.14 se especifican las condiciones de preparación de estas muestras. Asimismo se indican los valores del rendimiento del proceso y las notaciones utilizadas para las muestras. En la citada tabla puede observarse que el rendimiento es bajo para todas las muestras y además que disminuye con el aumento de la temperatura de carbonización. Así, el rendimiento varía entre los límites de 15,6 % para la muestra H-P350 y 8,4 % para la muestra H-P550. Dado que con MO el rendimiento varía entre el 29,2 y el 21,7 % (Tabla 4.1.13), es obvio que el rendimiento es bastante más bajo en el caso de MH. Como en este método de preparación del CA se parte de la propia, la cual se impregna con el agente activante y después se somete el producto obtenido a carbonización, un factor que influirá sobre el rendimiento puede ser la composición química del material de partida.

**Tabla 4.2.14.** Preparación de carbón activado por activación química con ácido fosfórico. Notaciones

Serie	Muestra	AA	AA:MH	TC (°C)	Tt (h)	R(%)
H-P	H-P350	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	3,5:1	350	2	15,6
	H-P400		3,5:1	400	2	10,3
	H-P450		3,5:1	450	2	9,2
	H-P500		3,5:1	500	2	9,1
	H-P550		3,5:1	550	2	8,4

Clave: AA = agente activante; MH= madera de higuera; TC = temperatura de carbonización; Tt = tiempo de tratamiento a TC; R = rendimiento.

#### 4.2.2.2.1.2. Caracterización

##### 4.2.2.2.1.2.1. Textura porosa

Las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K obtenidas para las muestras de la serie H-P se encuentran representadas gráficamente en la Fig. 4.2.26. Las isotermas ponen de manifiesto que la influencia de la temperatura de carbonización sobre la porosidad (micro- y mesoporosidad) del carbón es crítica. Entre 350 y 450°C apenas influye la temperatura sobre el desarrollo de la porosidad (sólo entre 350 y 400°C se produce un aumento de la mesoporosidad). Sin embargo, cuando se carboniza a 500°C se produce un gran aumento de la micro- y mesoporosidad. A 550°C tiene lugar una drástica reducción de la porosidad. Probablemente, estos cambios tan bruscos que se originan en la textura porosa estén relacionados con el efecto del tratamiento térmico sobre las especies de fósforo presentes en el producto que es sometido a carbonización. A la vista de las curvas de distribución de porosidad obtenidas para las muestras de esta serie cabe destacar el hecho de que la muestra H-P500 posea una porosidad muy heterogénea, sobre todo en la región de los microporos.

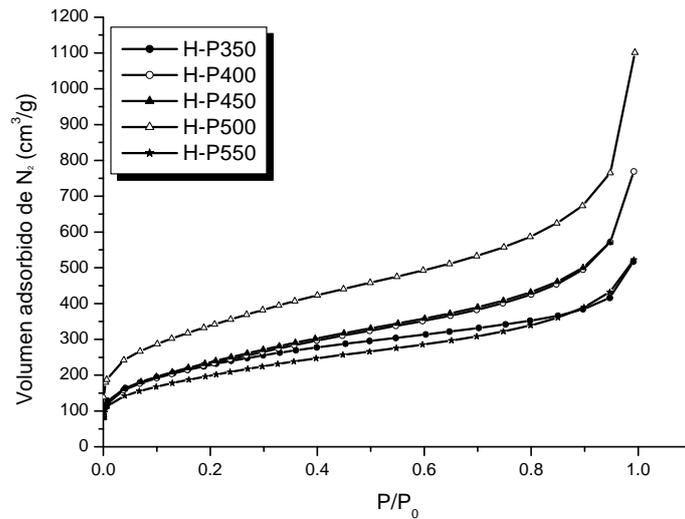


Figura 4.2.26. Isoterma de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K. Muestras: Serie H-P.

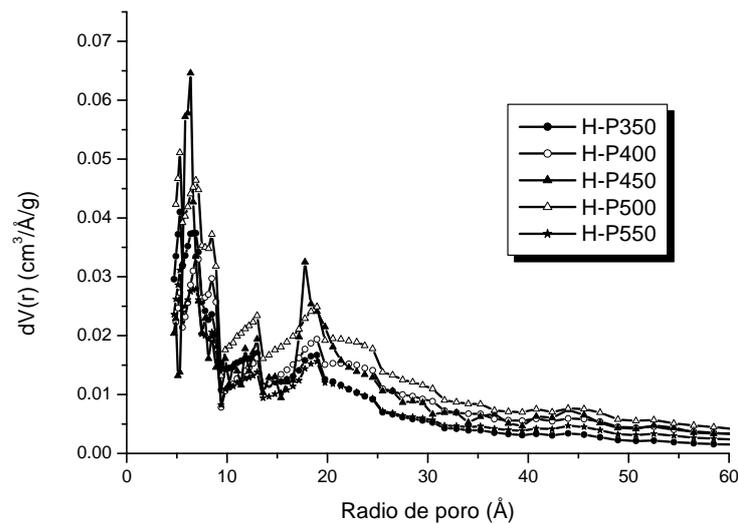
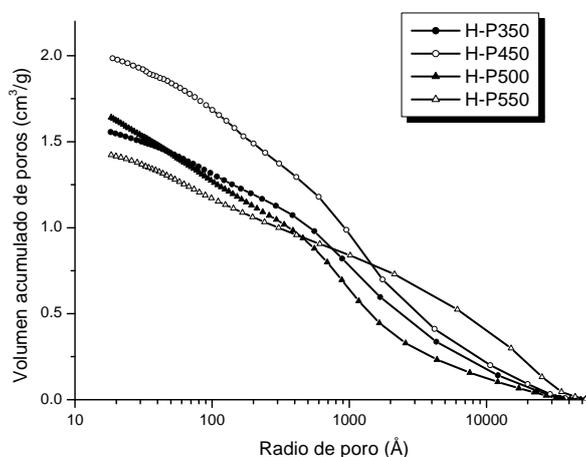


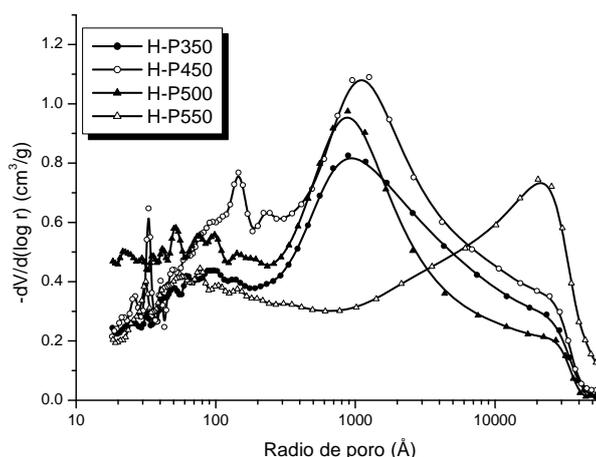
Figura 4.2.27. Distribución de tamaños de poro (método DFT). Muestras: Serie H-P.

Las curvas del volumen acumulado de poros en función del radio de poro y las curvas resultantes de distribución de porosidad pueden observarse en las Figs. 4.2.28 y 4.2.29, respectivamente. La primera figura pone de manifiesto que, para las muestras seleccionadas, con el aumento de la temperatura de carbonización entre 350 y 550°C primero se desarrolla la mesoporosidad y después la macroporosidad. Esto último tiene lugar en detrimento de la mesoporosidad. De hecho, la segunda figura muestra la

presencia de un máximo muy pronunciado centrado a un valor del radio de  $\approx 880 \text{ \AA}$  para H-P350,  $935 \text{ \AA}$  para H-P450 y de  $\approx 24000 \text{ \AA}$  para H-P550.



**Figura 4.2.28.** Curvas de intrusión de mercurio (porosimetría). Muestras: Serie H-P.



**Figura 4.2.29.** Distribución de tamaños de meso- y macroporos (porosimetría de mercurio). Muestras: Serie H-P.

Para las muestras de la serie H-P también se han estimado los valores de los parámetros texturales en la forma habitual, los cuales se han incluido en la Tabla 4.2.15. Los datos presentes en esta tabla ponen de manifiesto que partiendo de MH y activando con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  es posible preparar CA con un excelente desarrollo del área superficial y la microporosidad (superiores incluso al que suelen presentar los CA típicos). Así, en el caso más favorable de la muestra H-P500,  $S_{\text{BET}} = 1197 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $W_0 = 0,38 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Asimismo, es digno de mención que  $S_{\text{BET}}$  y  $W_0$  primero aumentan con la temperatura de carbonización desde 350°C a 500°C y después disminuyen a 550°C. Para estas muestras es también muy elevado el volumen de mesoporos. Así,  $V_{\text{me-p}} = 0,57 \text{ cm}^3/\text{g}$  para H-P500. Por último, como es bastante normal,  $V_{\text{ma-p}}$  es muy alto para estas muestras. Para H-P350  $V_{\text{ma-p}} = 1,16 \text{ cm}^3/\text{g}$ . En resumen, las muestras de la serie H-P poseen un buen desarrollo de la porosidad en las regiones de los micro-, meso- y macroporos. Si se comparan estos resultados con los obtenidos para las muestras de la serie O-P (Tabla 4.1.14) se puede concluir que a partir de MH y activando con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  se pueden preparar unos carbones que poseen mejores propiedades en las tres zonas de la porosidad.

**Tabla 4.2.15.** Valores de los parámetros texturales. Muestras: Serie H-P.

Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{L}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$W_0$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mi}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{me}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{me-p}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{ma-p}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\rho_{\text{Hg}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho_{\text{He}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$V_{\text{T}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
H-P350	799	1284	0,26	0,30	0,34	0,40	1,16	0,33	1,46	2,35
H-P400	839	1365	0,25	0,30	0,59	-	-	-	-	-
H-P450	858	1404	0,26	0,30	0,58	0,56	1,43	0,35	1,55	2,21
H-P500	1197	1926	0,38	0,44	0,74	0,57	1,08	0,45	2,01	1,72
H-P550	705	1131	0,23	0,26	0,41	0,39	1,03	0,40	1,77	1,94

#### 4.2.2.2.1.2.2. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base

La Fig. 4.2.30 muestra los espectros FT-IR obtenidos para las muestras pertenecientes a la serie H-V. En los mismos se registran una serie de bandas centradas sobre 3400, 1699, 1578, 1169  $\text{cm}^{-1}$ , etc. que han sido ya asignadas previamente a vibraciones de enlace en distintos grupos y estructuras presentes en la superficie de los carbones. En cualquier caso es digno de ser reseñado el hecho de que la banda a 1699  $\text{cm}^{-1}$  disminuya de forma significativa de intensidad con el aumento de la temperatura de carbonización en la preparación de las muestras, ya que este cambio espectral sugiere que los grupos funcionales superficiales que originan su aparición en el espectro son térmicamente inestables. Por otra parte, la banda a 1169  $\text{cm}^{-1}$  es muy ancha y por tanto cabe pensar que resulta como consecuencia del solapamiento de una serie de bandas asociadas con vibraciones de enlace no sólo carbono-oxígeno, sino también fósforo-oxígeno.

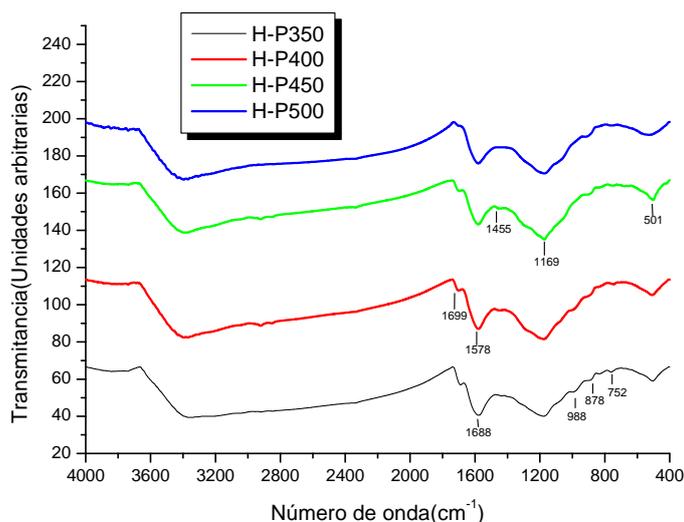


Figura.4.2.30. Espectros FT-IR. Muestras: Serie H-P.

Los valores del  $pH_{pcc}$  medido para las muestras de la serie H-P se encuentran en la Tabla 4.2.16. Como puede observarse, el  $pH_{pcc}$  es muy bajo para todas las muestras de esta serie y varía entre los valores de 2,01 para H-P350 y 2,19 para H-P550. Por tanto es evidente que, con independencia de las propiedades texturales de las muestras, el  $pH_{pcc}$  aumenta ligeramente con la temperatura de carbonización. En el caso de las muestras de la serie O-P el  $pH_{pcc}$  es muy parecido, variando entre 2,0 y 2,2 (Tabla 4.1.14).

Tabla 4.2.16. Valores del  $pH_{pcc}$ . Muestras: Serie H-P

Muestra	H-P350	H-P400	H-P450	H-P500	H-P550
$pH_{pcc}$	2,01	2,01	2,06	2,11	2,19

#### 4.2.2.2.2. Con cloruro de cinc

##### 4.2.2.2.2.1. Preparación

Con  $ZnCl_2$  también se ha preparado una sola serie de muestras. Sin embargo, se ha de hacer la aclaración de que los resultados obtenidos en la primera fase de desarrollo del trabajo de preparación y caracterización de las muestras pusieron de manifiesto que con este agente activante se conseguía un excelente grado de desarrollo del área superficial y la porosidad. Por ello, se consideró que era conveniente profundizar algo más en el estudio del proceso. En consecuencia, no sólo se realizó el análisis elemental

del material de partida sino también de algunas de las muestras consideradas como más representativas. Además, se preparó una muestra (H-ZSC) sólo impregnando la madera con el  $ZnCl_2$  durante el tiempo normal de tratamiento, sin que se llegara a ningún momento a carbonizar el producto impregnado. Esta muestra fue estudiada desde el punto de vista de su composición elemental y comportamiento térmico. También se obtuvieron las imágenes SEM de algunas muestras de particular interés. Por último, se prepararon muestras de CA carbonizando a temperaturas más bajas ( $< 350^{\circ}C$ ) que con el  $H_3PO_4$ .

En la Tabla 4.2.17 se indican las condiciones de preparación de las muestras de esta serie (H-Z), los valores del rendimiento del proceso y las notaciones de las muestras.

**Tabla 4.2.17.** Preparación de carbón activado por activación química con cloruro de cinc. Notaciones

Serie	Muestra	AA	AA:MH	TC ( $^{\circ}C$ )	Tt (h)	R(%)
H-Z	H-ZSC		3,5:1	-	-	26,4
	HZ-200		3,5:1	200	2	23,1
	HZ-250		3,5:1	250	2	20,7
	H-Z280		3,5:1	280	2	18,2
	H-Z300	$ZnCl_2$	3,5:1	300	2	16,6
	H-Z350		3,5:1	350	2	14,4
	H-Z400		3,5:1	400	2	13,8
	H-Z450		3,5:1	450	2	13,6
	H-Z500		3,5:1	500	2	13,3
	H-Z550		3,5:1	550	2	12,5

Clave: AA = agente activante; MH= madera de higuera; TC = temperatura de carbonización; Tt = tiempo de tratamiento a TC; R = rendimiento.

Como puede comprobarse a la vista de la misma, el rendimiento del proceso de preparación del carbón activado con  $ZnCl_2$  disminuye de forma continua con el aumento de la temperatura. Desde la muestra H-ZSC hasta la muestra H-Z550, el rendimiento desciende más o menos progresivamente hasta llegar a ser inferior a la mitad, a saber, 26,4% para H-ZSC y 12,5% para H-Z550. Comparativamente, para muestras preparadas a una misma temperatura el rendimiento es algo más bajo para MH que para MO (véanse los datos presentes en la Tabla 4.1.16).

**4.2.2.2.2. Caracterización**

**4.2.2.2.2.1. Análisis elemental**

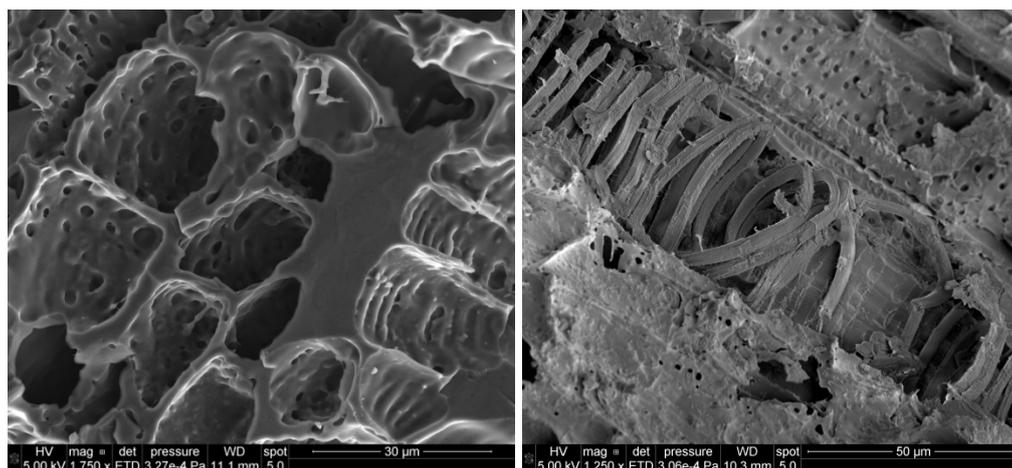
Los datos del análisis elemental de algunas muestras seleccionadas se recogen en la Tabla 4.2.18. Como puede observarse, todos los tratamientos efectuados en la preparación de las muestras (químico, H-ZSC; termo-químico, resto de muestras) originan un aumento muy importante en el contenido de carbono y una disminución también muy notable de los contenidos de todos los heteroátomos (H, N y O), excepto el azufre. Este elemento químico sólo experimenta una gran disminución en el caso de la muestra H-ZSC. Por otra parte, es digno también de mención que, en general, el contenido de carbono aumenta a medida que lo hace la temperatura de carbonización, como cabía esperar. De hecho, para la muestra H-Z550 dicho contenido es muy próximo al 90 %. Sin duda, de estos resultados es de destacar el fuerte e inesperado efecto del tratamiento con el  $ZnCl_2$  sobre la composición química de MH. Dicho efecto parece interesante y debería investigarse aún más ya que ofrece la posibilidad de modificar la composición química de materiales lignocelulósicos simplemente por reacción con  $ZnCl_2$  a temperatura ordinaria, en lugar de por otros métodos como el térmico basado en calentar a altas temperaturas.

**Tabla 4.2.18.** Datos del análisis elemental. Serie de muestras seleccionadas

	<b>C</b>	<b>H</b>	<b>N</b>	<b>S</b>	<b>O (dif.)</b>
MH	43,52	6,10	0,44	0,04	49,90
H-ZSC	60,70	3,87	0,28	0,01	35,15
H-Z300	79,54	3,80	0,02	0,05	17,60
H-Z400	77,32	3,36	0,11	0,04	19,18
H-Z550	88,91	1,97	0,17	0,04	8,92

**4.2.2.2.2.2. Análisis morfológico**

La Fig. 4.2.31 muestra las imágenes SEM obtenidas para la muestra H-Z400 y una muestra carbonizada a 400°C sin que hubiera sido impregnada previamente con  $ZnCl_2$ .



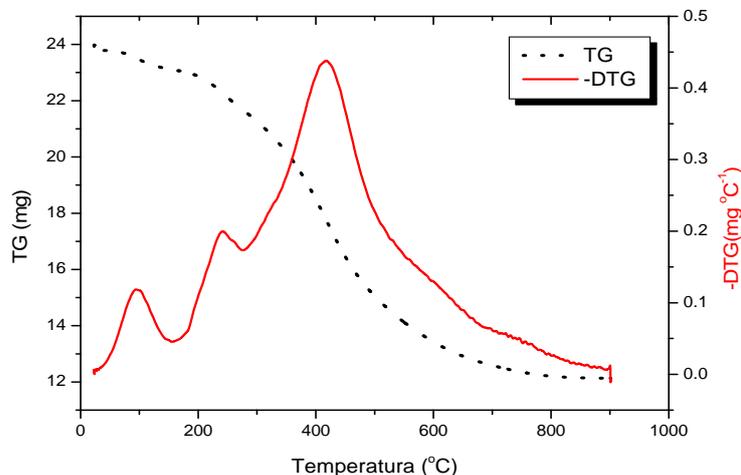
**Figura 4.2.31.** Imágenes SEM. Muestras: H-400 (izquierda) y H-Z400 (derecha).

Comparando las estructuras microscópicas de las dos muestras se comprueba que, como consecuencia de la desigual pérdida de materia (en un caso debido solamente al proceso de pirólisis y en el otro caso debido no sólo a la pirólisis, sino también al proceso de activación), en la muestra H-Z400 hay determinadas zonas que poseen una mayor cantidad de espacio vacío y también se observa la presencia de poros de menor tamaño. En consecuencia, la muestra H-Z400 ha de poseer un mayor grado de desarrollo de la superficie y la porosidad.

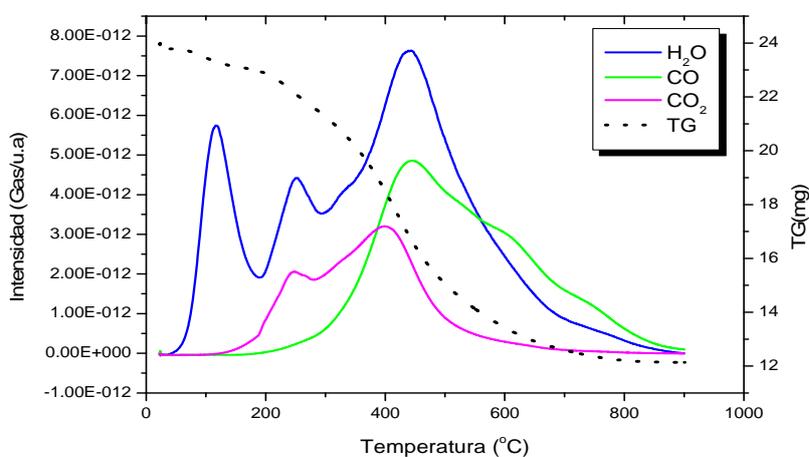
#### 4.2.2.2.2.3. Comportamiento térmico

La curva DTG (Fig. 4.2.32) obtenida para H-ZSC muestra la presencia de tres máximos (a saber, tienen lugar tres efectos de pérdida de peso) centrados sobre 100, 240 y 415 °C. Dado que en el caso de MH (Fig. 4.2.4) se registran dos hombros a 225 y 300 °C y un pico más intenso a 350 °C, los resultados obtenidos en el análisis termogravimétrico de H-ZSC indican que como consecuencia del tratamiento químico de MH con  $\text{ZnCl}_2$  se estabiliza el material desde el punto de vista térmico. El tratamiento también afecta a la composición del gas emitido durante el tratamiento térmico. La Fig. 4.2.33 permite asegurar que las pérdidas de masa correspondientes los tres sucesivos efectos son debidas a la liberación de  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ , y  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$ . Una diferencia importante que existe en el comportamiento térmico de MH y de la muestra H-ZSC es que las cantidades de gases emitidos en el efecto que tiene lugar a la

temperatura más alta varían según el orden:  $H_2O > CO_2 > CO$  (véase la Fig. 4.2.5) y  $H_2O > CO > CO_2$ , respectivamente. Además, el  $CO_2$  se libera a temperaturas más bajas que el  $H_2O$  y el  $CO$  en el caso de la muestra H-ZSC.



**Figura 4.2.32.** Curvas TG y DTG. Muestra: H-ZSC.

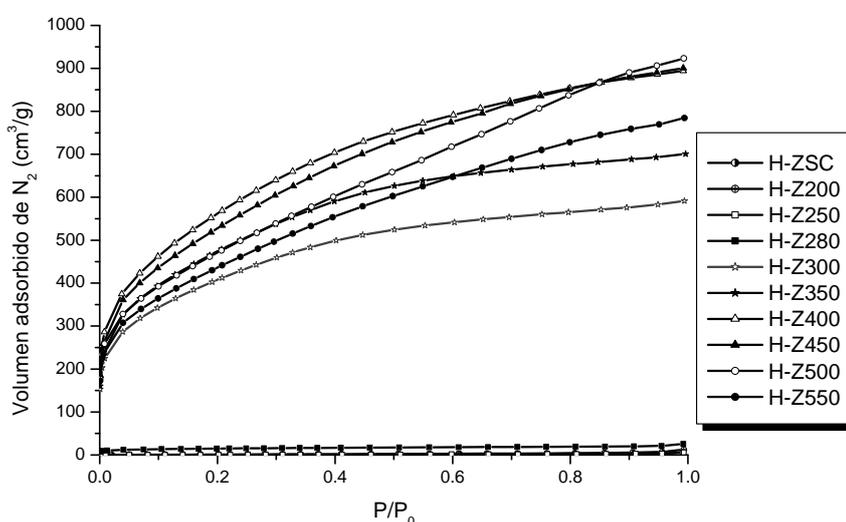


**Figura 4.2.33.** Pérdida de gases en función de la temperatura. Muestra H-ZSC.

#### 4.2.2.2.2.4. Textura porosa

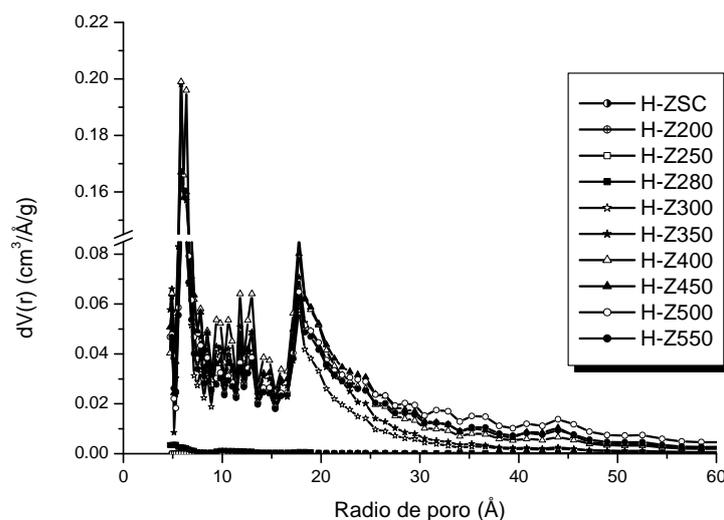
Las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77K determinadas para las muestras de la serie H-Z se encuentran representadas gráficamente en la Fig. 4.2.34. De esta figura se infiere que las muestras activadas a temperatura menor o igual a  $280^\circ C$  son prácticamente no porosas y que las muestras preparadas a  $300^\circ C$  y a temperaturas superiores poseen una

porosidad muy bien desarrollada en las regiones de los micro- y mesoporos. Nótese que la cantidad adsorbida no sólo es muy elevada a valores de  $P/P_0$  tendentes a cero, sino que además aumenta de forma importante con  $P/P_0$ . De acuerdo con la posición relativa de las isotermas de adsorción, el efecto textural es mayor con el aumento de la temperatura de activación hasta  $400^\circ\text{C}$ , disminuyendo después a las temperaturas más altas. Por otra parte, las isotermas obtenidas para las muestras preparadas a partir de MO (serie O-Z, Fig. 4.1.32) también denotan que activando con  $\text{ZnCl}_2$  se consigue un gran desarrollo de la microporosidad. Sin embargo, las citadas isotermas presentan una forma más parecida al tipo I de la clasificación de BDDT, siendo por tanto los carbones unos sólidos menos mesoporosos.



**Figura 4.2.34.** Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  a 77 K. Muestras: Serie H-Z.

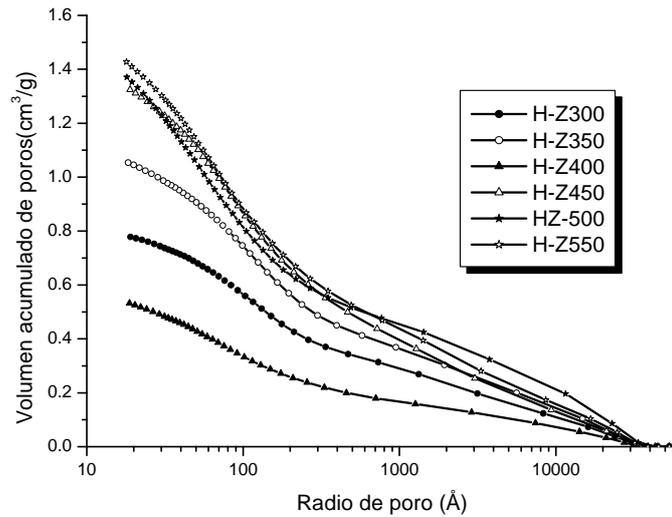
Las curvas de distribución de porosidad obtenidas para las muestras de la serie H-Z aplicando el método DFT a las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2$  pueden observarse en la Fig. 4.2.35. A la vista de la misma se pone de manifiesto que la distribución de porosidad presente en estas muestras es muy heterogénea en la región de radios de poro por debajo de  $20\text{-}25 \text{ \AA}$ . Los dos máximos más pronunciados se encuentran centrados alrededor de  $5,8$  y  $17,6 \text{ \AA}$ . Es digno de mención que la temperatura de activación no parece influir de forma notable en la distribución de porosidad de las muestras.



**Figura 4.2.35.** Distribución de tamaños de poro (método DFT).

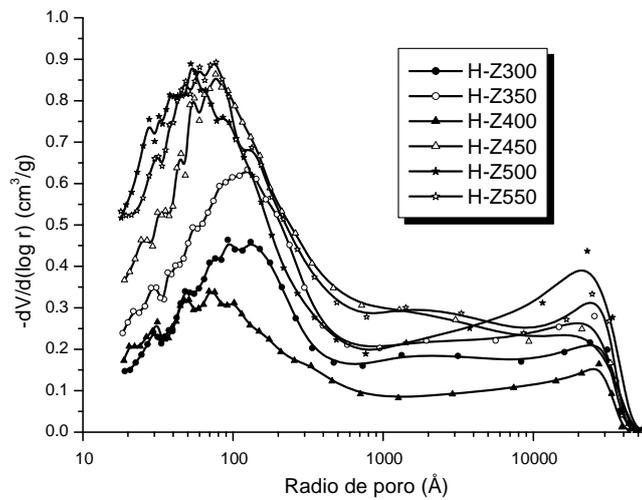
Muestras: H-Z.

La Fig. 4.2.36 muestra las representaciones gráficas del volumen acumulado de poros frente al radio de poro para las muestras de la serie H-Z. En dicha figura se observa que todas las gráficas poseen una forma muy parecida para todas las muestras, por lo que no debe haber grandes diferencias en su distribución de porosidad en las regiones de los meso- y macroporos. Sin embargo, es de hacer notar que el tramo que hay en las curvas a valores del radio de poro por debajo de  $\approx 400 \text{ \AA}$ , en general, posee una mayor pendiente a medida que aumenta la temperatura de carbonización, lo cual es indicativo de la presencia en las mismas de una mesoporosidad mejor desarrollada. Las diferencias en la distribución de porosidad de las muestras pueden verse con mayor facilidad en la Fig. 4.2.37. De esta figura se desprende que la macroporosidad está formada por poros muy anchos y que el tamaño de los mesoporos depende en cierta medida de la temperatura de preparación de las muestras. Así, el máximo que aparece en la región de los mesoporos está centrado a los valores aproximados del radio de poro de 60 y 100  $\text{\AA}$  para las muestras preparadas a altas y bajas temperaturas, respectivamente.



**Figura 4.2.36.** Curvas de intrusión de mercurio (porosimetría).

Muestras: Serie H-Z.



**Figura 4.2.37.** Distribución de tamaños de meso y macroporos (porosimetría de mercurio). Muestras: Serie H-Z.

Los valores de los parámetros texturales que se han obtenido para la serie de muestras H-Z se han recogido en la Tabla 4.2.19. A la vista de los mismos destaca sobre todo, por un lado, los volúmenes tan altos de microporos (y por tanto del área

superficial específica) y mesoporos que poseen estas muestras junto al hecho de que sus volúmenes de macroporos no sean excesivamente elevados. Por ejemplo, para la muestra H-Z450:

$$S_{\text{BET}} = 1915 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$W_0 = 0,56 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{\text{me-p}} = 0,71 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{\text{ma-p}} = 0,61 \text{ cm}^3/\text{g}$$

Y, por otro lado, que el desarrollo de la porosidad sea muy elevado incluso para muestras preparadas a temperaturas de carbonización muy bajas, incluso a 300°C. Para H-Z300:

$$S_{\text{BET}} = 1438 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$W_0 = 0,46 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{\text{me-p}} = 0,38 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$V_{\text{ma-p}} = 0,40 \text{ cm}^3/\text{g}$$

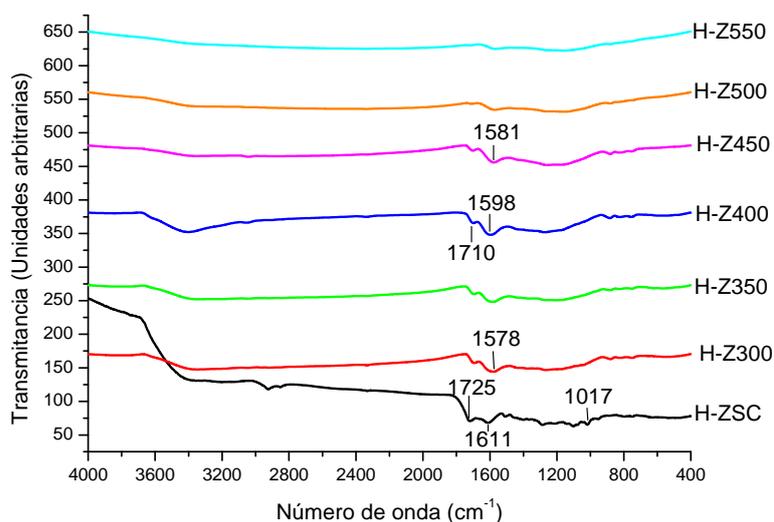
**Tabla 4.2.19.** Valores de los parámetros texturales. Muestras: Serie O-Z.

Muestra	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{L}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$W_0$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mi}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{me}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{me-p}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{ma-p}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\rho_{\text{Hg}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$\rho_{\text{He}}$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	$V_{\text{T}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )
HZ-SC	4	6	0,00	0,00	0,01	-	-	-	-	-
HZ-200	5	8	0,00	0,00	0,01	-	-	-	-	-
HZ-250	2	3	0,00	0,00	0,00	-	-	-	-	-
H-Z280	48	76	0,02	0,02	0,03	-	-	-	-	-
H-Z300	1438	2317	0,46	0,53	0,38	0,38	0,40	0,54	1,64	1,24
H-Z350	1695	2745	0,51	0,61	0,47	0,53	0,52	0,43	1,60	1,70
H-Z400	2030	3308	0,62	0,71	0,67	0,29	0,24	0,63	1,71	1,00
H-Z450	1915	3123	0,56	0,67	0,72	0,71	0,61	0,37	1,48	2,03
H-Z500	1698	2770	0,53	0,61	0,82	0,77	0,60	0,38	1,51	1,97
H-Z550	1568	2543	0,49	0,56	0,65	0,79	0,64	0,35	1,67	2,26

De tal forma que, hasta donde tenemos conocimiento, es ésta la primera vez que se consigue preparar carbón activado con estas propiedades texturales partiendo de un material lignocelulósico y activando con  $\text{ZnCl}_2$  a unas temperaturas tan bajas de tratamiento térmico.

#### 4.2.2.2.2.5. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base

La Fig. 4.2.38 representa los espectros FT-IR obtenidos para las muestras de la serie H-Z. En el espectro de la muestra H-ZSC se registran bandas a  $\approx 3400$ , 1725, 1610 y  $1017 \text{ cm}^{-1}$  que son asignables a  $\nu(\text{O-H})$ ,  $\nu(\text{C=O})$ ,  $\nu(\text{C=C})$  y  $\nu(\text{C-O})$ . Por otra parte, en los espectros de las muestras de CA se registran dos bandas de desigual intensidad según la muestra a  $1710$  y  $1598 \text{ cm}^{-1}$ , las cuales son atribuibles a  $\nu(\text{C=O})$  y  $\nu(\text{C=C})$ , respectivamente. Las posiciones de estas bandas son compatibles con la presencia en las muestras de grupos de ácido carboxílico y de estructuras aromáticas. Estas últimas estructuras podrían pertenecer a la lignina (a saber, los otros dos biopolímeros - hemicelulosa y celulosa- de las maderas no poseen carácter aromático) o haberse formado como consecuencia del proceso de pirólisis, que debido a la acción catalítica del  $\text{ZnCl}_2$  tendría lugar incluso a una temperatura tan baja como  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.2.38.** Espectros FT-IR. Muestras: Serie H-Z.

Los valores del  $pH_{pcc}$  medido para las muestras de la serie H-Z se encuentran en la Tabla 4.2.20. las muestras carbonizadas entre 300 y 550°C el  $pH_{pcc}$  varía entre 4,20 y 5,69. Con el aumento de la temperatura de carbonización, el  $pH_{pcc}$  primero aumenta entre 300 y 450 °C y después disminuye y permanece constante a las temperaturas de 500 y 550 °C. En comparación con las muestras de CA preparadas a partir de MO (serie O-Z, datos en la Tabla 4.1.18), los valores del  $pH_{pcc}$  obtenidos para las muestras de la serie H-Z son bastante más altos, ya que en el primer caso el  $pH_{pcc}$  es  $\approx 2,0$ .

**Tabla 4.2.20.** Valores del  $pH_{pcc}$ . Muestras. Serie H-Z

Muestra	H-ZSC	H-Z200	H-Z250	H-Z280	H-Z300
$pH_{pcc}$	2,88	3,56	3,80	4,20	4,20
Muestra	H-Z350	H-Z400	H-Z450	H-Z500	H-Z550
$pH_{pcc}$	4,23	5,28	5,90	5,69	5,69

#### 4.2.2.2.3. Con hidróxido de potasio

##### 4.2.2.2.3.1. Preparación

Utilizando KOH como agente activante, como con  $H_3PO_4$  y con  $ZnCl_2$ , se ha preparado tan solo una serie de muestras (H-K) variando la temperatura de carbonización. Las condiciones de preparación de estas muestras junto con los valores del rendimiento y las notaciones utilizadas para las mismas se indican en la Tabla 4.2.21. Como puede observarse en esta tabla, el rendimiento es muy bajo para todas las muestras de esta serie. Como máximo es igual al 8,2 % para la muestra H-K700. Además, disminuye con el aumento de la temperatura de carbonización.

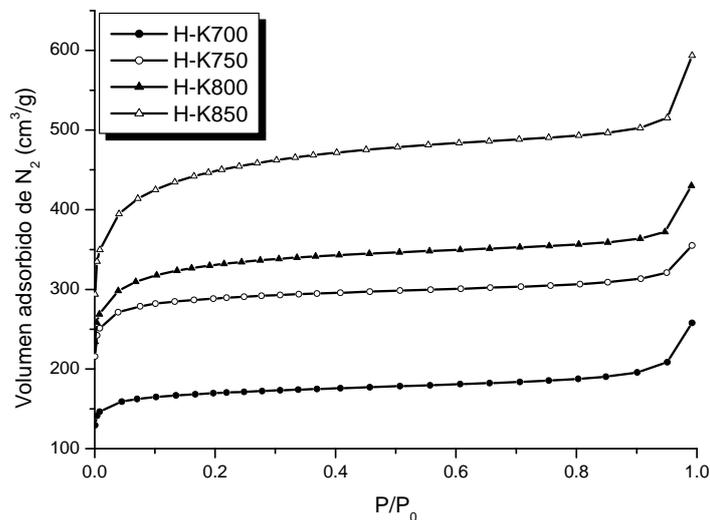
**Tabla 4.2.21.** Preparación de carbón activado por activación química con hidróxido de potasio. Notaciones

Serie	Muestra	AA	KOH:MO	TC(°C)	Tt (h)	R(%)
H-K	H-K700	KOH	3,5:1	700	2	8,2
	H-K750		3,5:1	750	2	7,8
	H-K800		3,5:1	800	2	5,5
	H-K850		3,5:1	850	2	5,3

#### 4.2.2.2.3.2. Caracterización

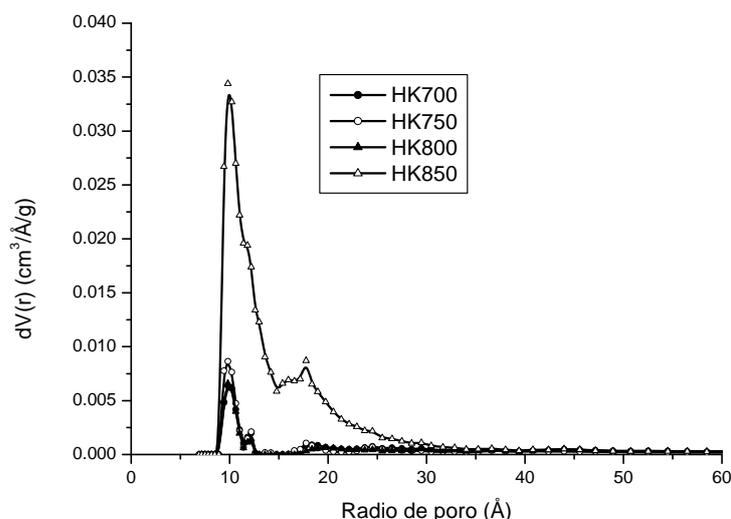
##### 4.2.2.2.3.2.1. Textura porosa

Las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K que se han medido para las muestras de la serie H-K se encuentran representadas gráficamente en la Fig. 4.2.39. En relación con su forma, puede considerarse que estas isotermas pertenecen al tipo I de la clasificación de BDDT. Por tanto, al menos desde el punto de los resultados obtenidos por la técnica de adsorción, los adsorbentes son sólidos esencialmente microporosos. Además, es de hacer notar que la isoterma medida para H-K850 posee un codo muy abierto, lo que indica que su microporosidad es heterogénea. El aumento de adsorción a  $P/P_0$  denota la presencia de mesoporos en los carbones. Por otra parte, la posición relativa de las isotermas en la grafica prueba la influencia de la temperatura de carbonización en el desarrollo de la porosidad. Esta influencia es mucho más elevada cuando se aumenta la temperatura de 700 a 800 °C y de 850 a 900 °C. En general, estos resultados son muy parecidos a los obtenidos para la serie O-K (Fig. 4.1.17), si bien se ha de señalar que para las muestras preparadas a la temperatura más alta la adsorción de  $N_2$  es bastante mayor cuando se parte de MH.



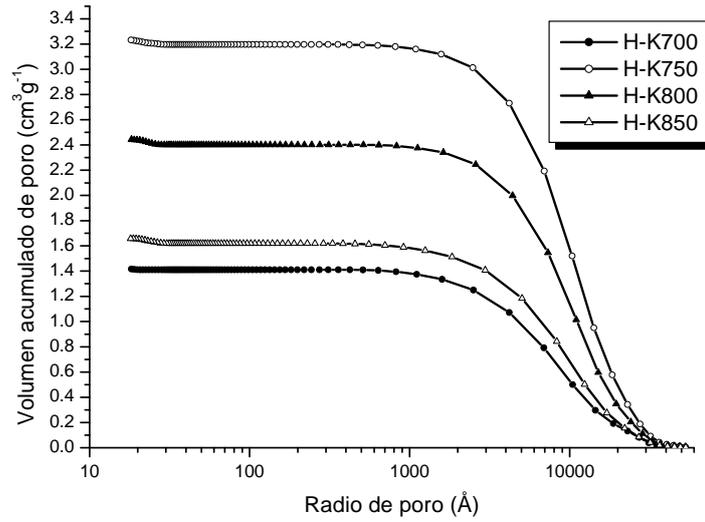
**Figura 4.2.39.** Isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77K. Muestras: Serie H-K.

Las representaciones de la distribución de porosidad obtenidas a partir de las isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K para las muestras de la serie H-K (Fig. 4.2.40) ponen de manifiesto con mayor claridad que las mismas, en efecto, poseen un amplio espectro de tamaños de micro- y mesoporos estrechos y también que la variación del volumen de poros con el radio de poro es mucho mayor en el caso de la muestra H-K850. Los dos máximos más pronunciados que se observan en las gráficas se encuentran situados a los valores del radio de poro de  $\approx 10$  y  $18 \text{ \AA}$ .



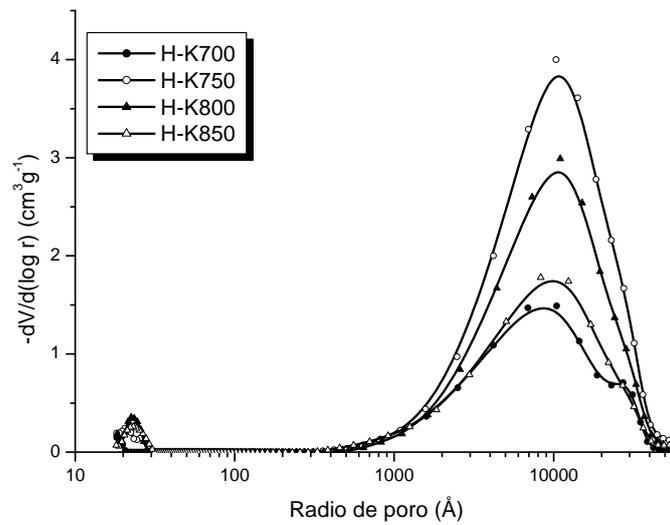
**Figura 4.2.40.** Distribución de tamaños de poro (método DFT). Muestras: Serie H-K.

Los datos experimentales proporcionados por la técnica de porosimetría de mercurio han dado lugar a las representaciones gráficas que muestran las Figs. 4.2.41 y 4.2.42. Estas figuras ponen de manifiesto que las muestras de la serie H-K en la región de los poros de mayor tamaño (meso- y macroporos) contienen casi exclusivamente macroporos. Además, esta porosidad está formada principalmente por poros de tamaño superior a  $3000 \text{ \AA}$ . Nótese que el máximo que aparece en la Fig. 4.2.4 está centrado sobre  $8000\text{-}10.000 \text{ \AA}$ .



**Figura 4.2.42.** Curvas de intrusión de mercurio (porosimetría).

Muestras: Serie H-K.



**Figura 4.2.42.** Distribución de tamaños de meso y macroporos (porosimetría de mercurio).

Muestras: Serie H-K.

Los valores de los parámetros texturales que se han obtenido en la forma habitual para las muestras de la serie H-K se han recopilado en la Tabla 4.2.22.

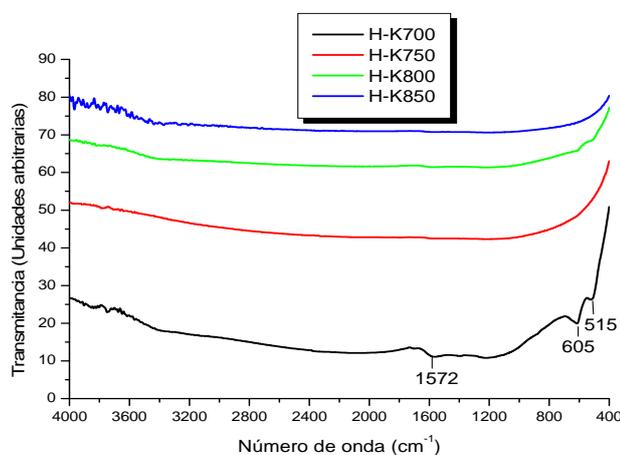
**Tabla 4.2.22.** Valores de los parámetros texturales. Muestras: Serie H-K

Muestra	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$S_L$ ( $m^2/g$ )	$W_0$ ( $cm^3/g$ )	$V_{mi}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{me}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{me-p}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{ma-p}$ ( $cm^3/g$ )
H-K700	491	773	0,25	0,25	0,07	0,01	1,41
H-K750	856	1297	0,42	0,44	0,06	0,04	3,20
H-K800	1000	1516	0,46	0,49	0,08	0,04	2,20
H-K850	1377	2091	0,61	0,66	0,14	0,04	1,62

A la vista de los mismos es evidente de nuevo que partiendo de MH y activando con KOH a 850°C se obtiene un CA que posee un área superficial y una microporosidad muy bien desarrolladas. Para dicha muestra (H-K850),  $S_{BET} = 1377 m^2/g$  y  $W_0 = 0,61 cm^3/g$ , que se encuentran entre los más altos de los obtenidos en la presente Memoria. Para la muestra O-K850, estos mismos valores son  $1112 m^2/g$  y  $0,40 cm^3/g$ . Por tanto, estos resultados ponen de manifiesto la influencia del material de partida sobre la preparación del CA. Los datos presentes en la citada tabla prueban también la gran influencia de la temperatura de carbonización sobre los efectos texturales.

#### 4.2.2.2.3.2. Grupos funcionales superficiales. Carácter ácido-base

En los espectros FT-IR obtenidos para los carbones de la serie H-K (Fig.4.2.41) se observa, como era de esperar, una ausencia casi total de rasgos espectrales. Sólo en el espectro de la muestra H-K700 se encuentran presentes tres picos de escasa intensidad a 1572, 605 y 515  $cm^{-1}$ .



**Figura 4.2.41.** Espectros FT-IR. Muestras: Serie H-K.

### 4.3. Aplicación: Adsorción de cromo (III) en disolución

#### 4.3.1 Estudio de la cinética del proceso de adsorción

Para el estudio de la adsorción de Cr(III) en disolución se seleccionaron las muestras que mejores características presentaban desde el punto de vista de su superficie específica, porosidad y/o química superficial. Tanto en el caso de las muestras preparadas a partir de MO como las preparadas usando MH como material de partida, se seleccionaron como adsorbentes dos muestras preparadas por activación física (con aire y con CO<sub>2</sub>) y una más preparada por activación química con cloruro de cinc.

La nomenclatura empleada, así como las condiciones de preparación de las muestras a las que se ha hecho referencia más arriba se resumen en las Tablas 4.3.1 y 4.3.2.

**Tabla 4.3.1.** Nomenclatura y condiciones de preparación de las muestras seleccionadas como adsorbentes de Cr (III) en disolución acuosa. Precursor: MO

<b>Activación física</b>				
Nomenclatura	Temperatura de carbonización	Tiempo de carbonización	Temperatura de activación	Tiempo de activación
O-A180	600°C	2h	400°C	180min
O-D240	900°C	2h	850°C	240min
<b>Activación química</b>				
Muestra	Proporción ZnCl <sub>2</sub> :Madera	Tiempo de impregnación	Temperatura de carbonización	Tiempo de carbonización
O-Z550	3,5:1	7h	550°C	120min

**Tabla 4.3.2.** Nomenclatura y condiciones de preparación de las muestras seleccionadas como adsorbentes de Cr(III) en disolución acuosa. Precursor: MH

<b>Activación física</b>				
Nomenclatura	Temperatura de carbonización	Tiempo de carbonización	Temperatura de activación	Tiempo de activación
H-A60	600°C	2h	400°C	60min
H-D120	900°C	2h	850°C	120min

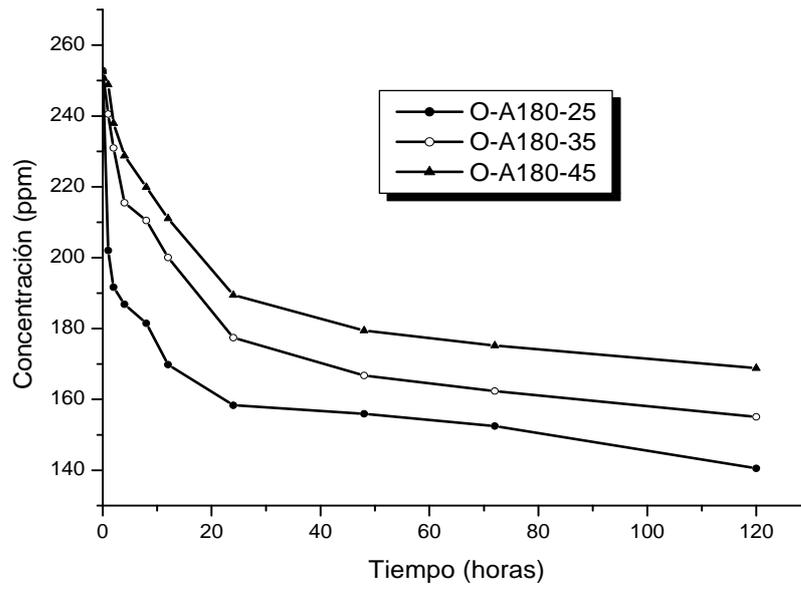
<b>Muestra H-D120</b>			
	25°C	35°C	45°C
$n^s_0$ (mg/g)	398,1	496,1	167,5
$K_L$	4,142	2,752	1,557
$R^2$	0,9883	0,9342	0,9972
<b>Muestra H-Z400</b>			
	25°C	35°C	45°C
$n^s_0$ (mg/g)			
$K_L$	No ajusta	No ajusta	No ajusta
$R^2$			

A manera de recordatorio, se incluyen aquí los resultados más relevantes de la caracterización de las muestras en lo referente a superficie, porosidad y química superficial. Dicha información se resume en la Tabla 4.3.3.

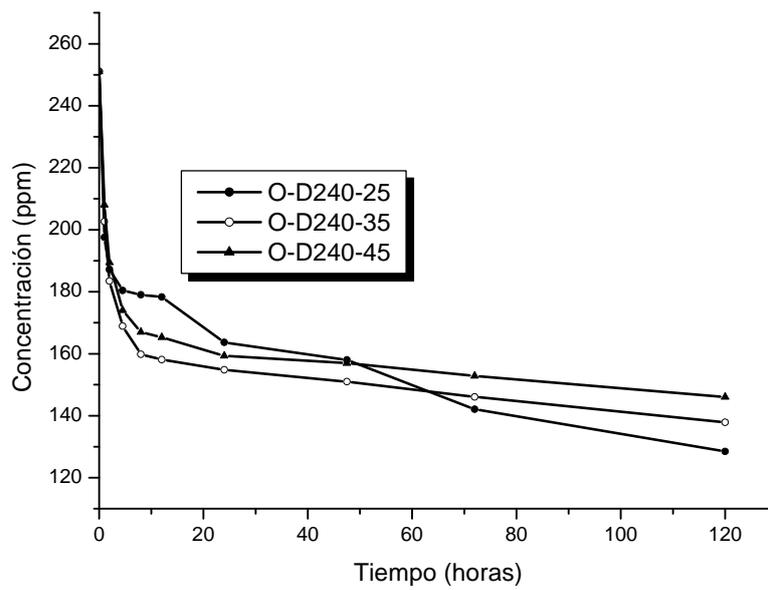
**Tabla 4.3.3.** Características de las muestras empleadas en la adsorción de Cr(III) en disolución acuosa

Muestra	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_{mi}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{me}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{me-p}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{ma-p}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$W_0$ (cm <sup>3</sup> /g)	pH <sub>pzc</sub>
O-A180	474	0,22	0,05	0,24	0,57	0,21	7,44
O-D240	847	0,43	0,12	0,12	0,70	0,41	9,67
O-Z550	1453	0,58	0,29	0,18	0,39	0,50	2,06
H-A60	296	0,14	0,04	0,09	1,05	0,13	9,83
H-D120	535	0,26	0,10	0,19	1,07	0,25	9,74
H-Z400	2030	0,71	0,67	0,29	0,24	0,62	5,28

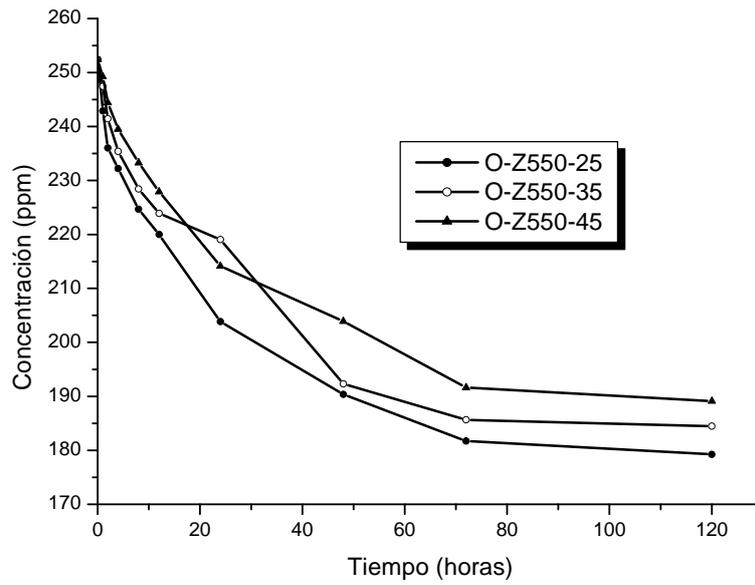
Los resultados de los experimentos cinéticos de adsorción de Cr(III) por las muestras seleccionadas se representan en las Figs. 4.3.1 a 4.3.6.



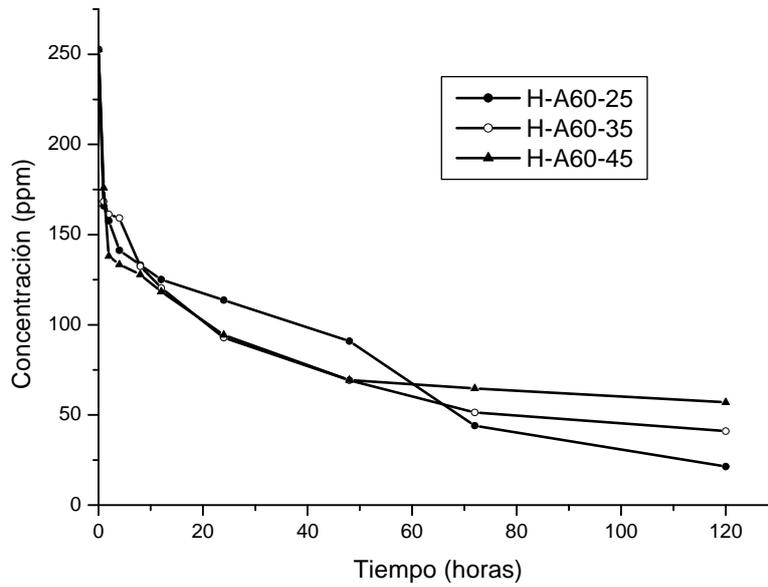
**Figura 4.3.1.** Cinéticas de adsorción de Cr(III) en disolución acuosa.  
Adsorbente: Muestra O-A180.



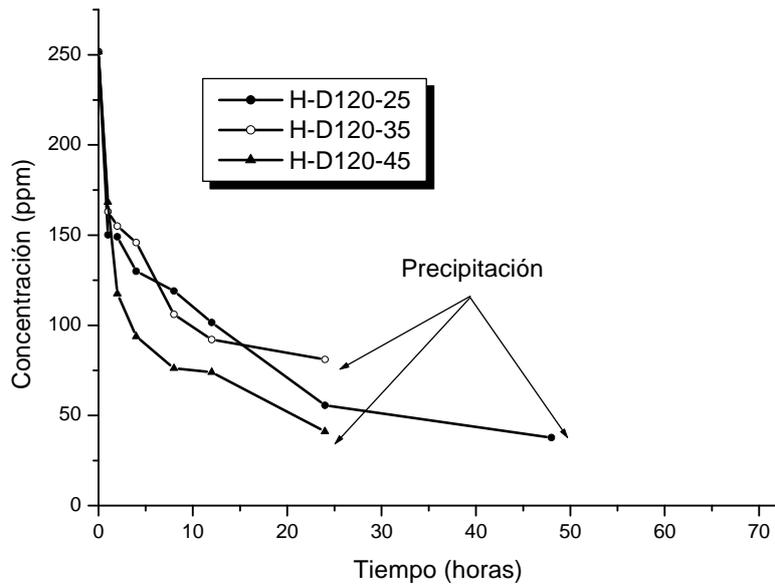
**Figura 4.3.2.** Cinéticas de adsorción de Cr(III) en disolución.  
Adsorbente: Muestra O-D240.



**Figura 4.3.3.** Cinéticas de adsorción de Cr(III) en disolución acuosa. Adsorbente: Muestra O-Z550.

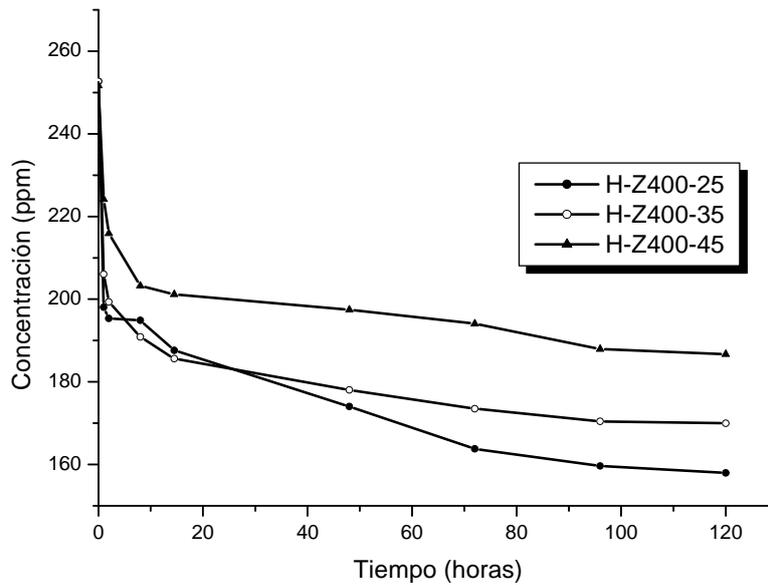


**Figura 4.3.4.** Cinéticas de adsorción de Cr(III) en disolución acuosa. Adsorbente: Muestra H-A60.



**Figura. 4.3.5.** Cinéticas de adsorción de Cr(III) en disolución acuosa.

Adsorbente: Muestra H-D120.



**Figura.4.3.6.** Cinéticas de adsorción de Cr(III) en disolución acuosa.

Adsorbente: Muestra H-Z400.

Para analizar en profundidad el proceso de adsorción, los datos cinéticos obtenidos se han ajustado a cuatro modelos comúnmente aceptados. En concreto, tales modelos son

el de pseudo-primero orden<sup>202</sup>, pseudo-segundo orden<sup>203,204</sup>, difusión intraparticular<sup>205</sup> y Bangham<sup>206</sup>.

A continuación se discuten los resultados de tales ajustes correspondientes a la adsorción de Cr(III) en disolución acuosa por las muestras de CA seleccionadas.

#### **4.3.1.1. Ajuste al modelo de pseudo-primero orden**

La ecuación de pseudo-primero orden, también conocida como ecuación de Lagergren, se puede escribir como sigue:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad [4.3.1]$$

donde  $k_1$  es la constante de velocidad de adsorción ( $h^{-1}$ ),  $q_t$  es la cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente a un tiempo  $t$  (mg/g) y  $q_e$  es la cantidad de soluto adsorbido por gramo de adsorbente (mg/g) en el equilibrio.

La ecuación [4.3.1] se puede integrar como:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} t \quad [4.3.2]$$

En consecuencia, si el proceso cumple con una ley cinética de pseudo-primero orden una representación del  $\log(q_e - q_t)$  frente al tiempo debería originar una línea recta de tal forma que los valores de  $k_1$  y  $q_e$  se podrían obtener a partir de la pendiente y la ordenada en el origen, respectivamente. Así se ha hecho en el caso de las muestras preparadas a partir de MO y de MH. Los valores de los parámetros cinéticos y de los coeficientes de correlación de tales ajustes aparecen en las Tablas 4.3.4 y 4.3.5.

---

<sup>202</sup> S. Lagergren. S. Vetenskapskad. Handl. 24 (1898) 1.

<sup>203</sup> G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin. Water Res. 18 (1984) 1501.

<sup>204</sup> Y. S. Ho, G. McKay. Trans IChemE 76B (1998) 332.

<sup>205</sup> W. J. Weber, J.C. Morris. J. Sanit. Eng. Div. Proc. Am. Soc. Civ. Eng. 90,(1964) 79.

<sup>206</sup> D. H. Bangham, F. P. Burt. Proc. R. Soc. Lond. A 105 (1924) 481.

**Tabla 4.3.4.** Ajuste al modelo de pseudo-primer orden. Muestras preparadas a partir de MO

<b>Muestra O-A180</b>			
	25°C	35°C	45°C
q <sub>e</sub>	11,03	15,15	13,99
k <sub>1</sub>	0,0250	0,0353	0,0354
R <sup>2</sup>	0,7567	0,9509	0,9565
<b>Muestra O-D240</b>			
	25°C	35°C	45°C
q <sub>e</sub>	14,05	9,01	8,48
k <sub>1</sub>	0,0222	0,0274	0,0303
R <sup>2</sup>	0,8444	0,6822	0,7219
<b>Muestra O-Z550</b>			
	25°C	35°C	45°C
q <sub>e</sub>	13,48	14,88	12,67
k <sub>1</sub>	0,0430	0,0573	0,0411
R <sup>2</sup>	0,9875	0,9470	0,9561

A partir de los valores del coeficiente de correlación que aparecen en la Tabla 4 se puede concluir que, en general, los datos cinéticos no se ajustan de forma satisfactoria al modelo de pseudo-primer orden. Ello es especialmente notorio en el caso de la muestra O-D240, para la cual  $0,6822 \leq R^2 \leq 0,8444$ . Por consiguiente, se puede afirmar que este modelo no es de utilidad para el ajuste de los datos experimentales en el caso de las muestras preparadas a partir de MO.

A la vista de los datos que se muestran en la Tabla 4.3.5 se deduce que ocurre lo mismo en el caso de las muestras preparadas a partir de MH, si bien para estas últimas la bondad del ajuste es algo mayor si se tienen en cuenta los valores de los coeficientes de correlación.

**Tabla 4.3.5.** Ajuste al modelo de pseudo-primer orden. Muestras preparadas a partir de MH

<b>Muestra H-A60</b>			
	25°C	35°C	45°C
q <sub>e</sub>	31,04	27,86	21,47
k <sub>1</sub>	0,0246	0,0370	0,0393
R <sup>2</sup>	0,8839	0,9637	0,9212
<b>Muestra H-D120</b>			
	25°C	35°C	45°C
q <sub>e</sub>	30,40	25,85	26,44
k <sub>1</sub>	0,0860	0,2076	0,1441
R <sup>2</sup>	0,9283	0,9623	0,8018

<b>Muestra H-D120</b>			
	25°C	35°C	45°C
$n^s$ (mg/g)	398,1	496,1	167,5
$K_L$	4,142	2,752	1,557
$R^2$	0,9883	0,9342	0,9972
<b>Muestra H-Z400</b>			
	25°C	35°C	45°C
$n^s$ (mg/g)			
$K_L$	No ajusta	No ajusta	No ajusta
$R^2$			

#### 4.3.1.2. Ajuste al modelo de pseudo-segundo orden

El modelo conocido como de pseudo-segundo orden fue propuesto para el análisis de datos experimentales de adsorción de solutos en disolución por Blanchard y cols<sup>203</sup> en los años ochenta del siglo pasado. Aproximadamente quince años después Ho y MacKay<sup>204</sup> publicaron una ecuación modificada que se ha aplicado ampliamente desde entonces.

La expresión matemática del modelo es:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad [4.3.3]$$

donde  $k_2$  es la constante de velocidad de adsorción de pseudo-segundo orden (g/mg/h). La forma integrada de la ecuación [4.3.3] es:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad [4.3.4]$$

Los valores de  $q_e$  y  $k_2$  para el modelo cinético de pseudo-segundo orden se obtienen por tanto a partir de la pendiente y ordenada en el origen, respectivamente, de una representación de  $t/q$  frente a  $t$ . Tales valores se recogen en las Tablas 4.3.6 y 4.3.7 para las muestras preparadas a partir de MO y de MH.

**Tabla 4.3.6.** Ajuste al modelo de pseudo-segundo orden. Muestras preparadas a partir de MO

<b>Muestra O-A180</b>			
	25°C	35°C	45°C
$q_e$	22,31	20,75	18,86
$k_2$	0,011891	0,005146	0,003535
$R^2$	0,9950	0,9979	0,9908

<b>Muestra H-D120</b>			
	25°C	35°C	45°C
$n^s_0$ (mg/g)	398,1	496,1	167,5
$K_L$	4,142	2,752	1,557
$R^2$	0,9883	0,9342	0,9972
<b>Muestra H-Z400</b>			
	25°C	35°C	45°C
$n^s_0$ (mg/g)			
$K_L$	No ajusta	No ajusta	No ajusta
$R^2$			

Se puede apreciar que este modelo proporciona unos valores del coeficiente de correlación mucho mejor, en todos los casos, que el modelo de pseudo-primer orden, por lo que se puede concluir que la cinética de adsorción de Cr(III) por las muestras estudiadas es descrito de manera más adecuada por el modelo de pseudo-segundo orden.

Lo mismo puede decirse de las muestras preparadas a partir de MH, a la vista de los datos recopilados en la Tabla 4.3.7.

**Tabla.4.3.7.** Ajuste al modelo de pseudo-segundo orden. Muestras preparadas a partir de MH

<b>Muestra H-A60</b>			
	25°C	35°C	45°C
$q_e$	46,41	43,26	39,73
$k_2$	0,002644	0,004114	0,006691
$R^2$	0,9735	0,9958	0,9981
<b>Muestra H-D120</b>			
	25°C	35°C	45°C
$q_e$	45,14	36,46	43,82
$k_2$	0,006148	0,009049	0,012888
$R^2$	0,9892	0,9951	0,9951
<b>Muestra H-Z400</b>			
	25°C	35°C	45°C
$q_e$	19,22	16,69	12,92
$k_2$	0,011389	0,015254	0,020437
$R^2$	0,9947	0,9984	0,9938

#### 4.3.1.3. Ajuste al modelo de difusión intraparticular

Con el fin de determinar si la difusión intraparticular es el factor principal que condiciona la cinética de adsorción del ion Cr(III) en disolución acuosa por los adsorbentes objeto de estudio, se ha aplicado a los datos experimentales el modelo propuesto por Weber y Morris<sup>205</sup>.

Es bien conocido que la cinética de adsorción puede venir determinada por diferentes mecanismos. En general, se considera que uno de los factores más limitantes de este proceso es la difusión. La influencia de la difusión intrapartícula se puede analizar mediante el empleo de la siguiente relación:

$$q_t = k_{id}t_e^{1/2} + C \quad [4.3.5]$$

donde  $k_{id}$  es la constante de velocidad de difusión intrapartícula ( $mg/g/h^{1/2}$ ) y  $C$  ( $mg/g$ ) es un parámetro relacionado con el efecto de la “capa límite” o “capa fronteriza” (también conocida bajo su denominación inglesa de “boundary layer”). Si la representación de  $q_t$  frente a  $t^{1/2}$  da lugar a una línea recta que pasa por el origen (es decir, con un valor de  $C$  muy próximo o igual a cero) puede asumirse que el proceso de adsorción está controlado exclusivamente por fenómenos de difusión intraparticular.

Por el contrario, si los datos muestran una serie de representaciones multi-lineales se puede concluir que el proceso global de adsorción consta de dos o más etapas individuales.

El resultado de los ajustes de los datos cinéticos de este modelo se resume en las tablas 4.3.8 y 4.3.9.

**Tabla 4.3.8.** Ajuste al modelo de difusión intraparticular. Muestras preparadas a partir de MO

<b>Muestra O-A180</b>			
	25°C	35°C	45°C
C	8,2509	2,5450	1,2499
$k_{id}$	1,5344	1,8368	1,6690
$R^2$	0,7204	0,9054	0,9151
<b>Muestra O-D240</b>			
	25°C	35°C	45°C
C	7,8329	9,7365	8,9304
$k_{id}$	1,6680	1,4590	1,3857
$R^2$	0,7872	0,5994	0,6075
<b>Muestra O-Z550</b>			
	25°C	35°C	45°C
C	1,2118	0,4628	0,1441
$k_{id}$	1,4263	1,3768	1,2844
$R^2$	0,9527	0,9511	0,9668

Los valores de  $C$  y  $R^2$  incluidos en la Tabla 4.3.8 ponen de manifiesto que, de las muestras preparadas a partir de MO, únicamente para la activada químicamente con cloruro de cinc la cinética del proceso de adsorción parece estar condicionada por la difusión intra-partícula.

Para las muestras preparadas a partir de MH, los valores del parámetro C están, en todos los casos, muy por encima de cero y los coeficientes de regresión se alejan mucho de la unidad (véase tabla 4.3.9). Por tal motivo se puede afirmar que la difusión intraparticular no es el factor que controla el proceso de adsorción de Cr(III) por las muestras.

**Tabla 4.3.9.** Ajuste al modelo de difusión intraparticular. Muestras preparadas a partir de MH

<b>Muestra H-A60</b>			
	25°C	35°C	45°C
C	11,3614	11,5206	13,8336
k <sub>id</sub>	3,3752	3,3139	2,8468
R <sup>2</sup>	0,8734	0,8544	0,7471
<b>Muestra H-D240</b>			
	25°C	35°C	45°C
C	10,2541	7,3831	9,2500
k <sub>id</sub>	5,3837	6,4770	7,8114
R <sup>2</sup>	0,8538	0,8512	0,8210
<b>Muestra H-Z400</b>			
	25°C	35°C	45°C
C	6,8836	6,8910	4,5671
k <sub>id</sub>	1,2341	1,0419	0,8645
R <sup>2</sup>	0,7477	0,6721	0,7352

#### 4.3.1.4. Ajuste al modelo de Bangham

El último de los modelos empleados para el análisis de los datos experimentales C vs t es el conocido como modelo de Bangham. Este modelo permite analizar si la difusión del soluto y/o el disolvente en el interior de los poros del adsorbente es o no la única etapa que controla la velocidad global del proceso.

La expresión matemática del modelo es:

$$\log \log \left( \frac{C_0}{C_0 - q \cdot m} \right) = \log \left( \frac{k_b \cdot m}{2,303 \cdot V} \right) + a \log(t) \quad [4.3.6]$$

donde k<sub>b</sub> representa la constante de velocidad de Bangham.

Si los datos experimentales C vs t se ajustan bien a la ecuación [4.3.6] se puede concluir que la cinética de adsorción está controlada por la difusión que tiene lugar dentro de los poros del adsorbente.

**Tabla. 4.3.10.** Ajuste al modelo de Bangham. Muestras preparadas a partir de MO

<b>Muestra O-A180</b>			
	25°C	35°C	45°C
A	0,16	0,42	0,58
$k_b$	0,00056181	0,00017377	8,285E-05
$R^2$	0,9748	0,9352	0,8726
<b>Muestra O-D240</b>			
	25°C	35°C	45°C
A	0,16	0,15	0,16
$k_b$	0,00057216	0,0006304	0,00057126
$R^2$	0,9562	0,8466	0,8382
<b>Muestra O-Z550</b>			
	25°C	35°C	45°C
A	0,43	0,53	0,60
$k_b$	0,00011704	7,3094E-05	5,035E-05
$R^2$	0,9810	0,9582	0,9565

Los resultados que se incluyen en las Tablas 4.3.10 y 4.3.11 revelan que la difusión en el interior de los poros tiene una influencia limitada sobre la velocidad de adsorción de Cr(III) en disolución acuosa. Además, de forma general, se observa un peor ajuste conforme aumenta la temperatura. Ello era previsible puesto que al aumentar la agitación térmica la difusión se ve favorecida progresivamente, por lo que su papel limitante de la velocidad global del proceso pierde importancia conforme pasamos de operar a 25°C hasta hacerlo a 45°C.

**Tabla.4.3.11.** Ajuste al modelo de Bangham, Muestras preparadas a partir de MH.

<b>Muestra H-A60</b>			
	25°C	35°C	45°C
A	0,20	0,21	0,18
$k_b$	0,00086994	0,00082985	0,00093629
$R^2$	0,9530	0,9769	0,9343
<b>Muestra H-D120</b>			
	25°C	35°C	45°C
$n^s_0$ (mg/g)	398,1	496,1	167,5
$K_L$	4,142	2,752	1,557
$R^2$	0,9883	0,9342	0,9972
<b>Muestra H-Z400</b>			
	25°C	35°C	45°C
$n^s_0$ (mg/g)			
$K_L$	No ajusta	No ajusta	No ajusta
$R^2$			

### 4.3.2. Determinación de las funciones termodinámicas de activación del proceso de adsorción

El estudio de la cinética de adsorción de Cr(III) en disolución acuosa permite determinar el valor de las funciones termodinámicas de activación de dicho proceso. Para ello hay que tener en cuenta la teoría del régimen permanente del estado de transición, según la cual:

$$k = \frac{R \cdot T}{N \cdot h} \cdot e^{\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right)} \cdot e^{\left(\frac{-\Delta H^*}{R \cdot T}\right)} \quad [4.3.7]$$

donde:

R = constante molar de los gases = 8,314510 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.

T = temperatura, K

N = Número de Avogadro = 6,0221367 × 10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>,

h = Constante de Plank = 6,6260755 × 10<sup>-34</sup> J s,

ΔH\* = entalpía de activación, kJ/mol

ΔS\* = entropía de activación, kJ/mol·K.

Puesto que, como se ha indicado en los apartados anteriores, el proceso de adsorción de Cr(III) por los adsorbentes preparados a partir de MO y MH obedece a una cinética de pseudo-segundo orden, las entalpías y entropías de activación del proceso de adsorción se han calculado a partir de la ecuación [4.3.7] y considerando k = k<sub>2</sub> (véanse las Tablas 4.3.6 y 4.3.7). Así, la representación de los datos experimentales en la forma ln(k<sub>2</sub>/T) vs 1/T permite obtener una línea recta a partir de cuya pendiente y ordenada en el origen se pueden obtener ΔH\* y ΔS\*, respectivamente. Los valores de ambas funciones termodinámicas así como el de ΔG\* = ΔH\* - T·ΔS\* se recogen en las Tablas 4.3.12 y 4.3.13.

**Tabla 4.3.12.** Valores de las funciones termodinámicas de activación del proceso de adsorción de Cr(III) por las muestras preparadas a partir de MO

<b>Muestra O-A180</b>				
$\Delta H^*$ (kJ/mol)	$\Delta S^*$ (J/mol·K)	$R^2$	T (°C)	$\Delta G^*$ (kJ/mol)*
-6,08	-451,98	0,9652	25	128,7
			35	133,2
			45	137,7
<b>Muestra O-D240</b>				
$\Delta H^*$ (kJ/mol)	$\Delta S^*$ (J/mol·K)	$R^2$	T (°C)	$\Delta G^*$ (kJ/mol)*
4,61	-157,39	0,9768	25	51,5
			35	53,1
			45	54,7
<b>Muestra O-Z550</b>				
$\Delta H^*$ (kJ/mol)	$\Delta S^*$ (J/mol·K)	$R^2$	T (°C)	$\Delta G^*$ (kJ/mol)*
-2,51	-359,20	0,9767	25	104,6
			35	108,2
			45	111,8

Los valores de las funciones termodinámicas de activación correspondientes a las muestras preparadas a partir de MO, que se recogen en la Tabla 4.3.12, sugieren que el proceso de formación de la “especie activada” a través de la cual transcurre el proceso de adsorción tiene lugar, en todos los casos, en régimen ligeramente exoentrópico ( $\Delta S^* < 0,5$  kJ/mol/K). Ello no debe sorprender, puesto que al formarse la mencionada “especie activada” el soluto pierde grados de libertad con la consiguiente disminución de la entropía. Por su parte, la entalpía de formación de la “especie activada” presenta valores muy pequeños en valor absoluto que pueden ser positivos o negativos. Por último, los valores de la energía libre son en todos los casos positivos, lo que indica que para que se lleve a cabo el proceso de adsorción debe superarse una determinada barrera energética que es la que condiciona la formación de la “especie activada”. En cualquier caso, el balance energético global del proceso de adsorción debe compensar sobradamente esta barrera energética puesto que la evidencia experimental indica que las muestras preparadas a partir de MO son capaces de adsorber iones Cr(III) desde la disolución acuosa.

Por su parte, los valores de las funciones termodinámicas de activación que se recogen en la Tabla 4.3.13 ponen de manifiesto que la formación de la “especie activada” en el caso de las muestras preparadas a partir de madera de higuera transcurre en régimen endotérmico y exoentrópico. El valor de la entropía de activación sugiere que, también en este caso, durante el proceso de adsorción se produce un descenso de los grados de libertad.

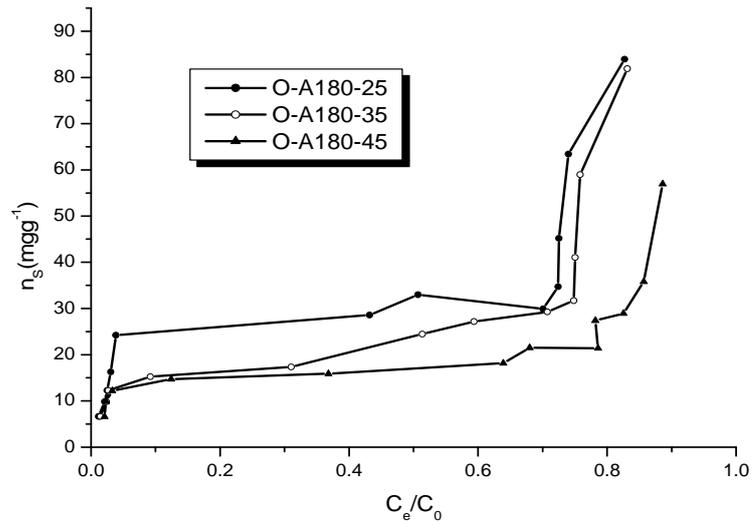
**Tabla 4.3.13.** Valores de las funciones termodinámicas de activación del proceso de adsorción de Cr(III) por las muestras preparadas a partir de MH.

<b>Muestra H-A60</b>				
$\Delta H^*$ (kJ/mol)	$\Delta S^*$ (J/mol·K)	$R^2$	T (°C)	$\Delta G^*$ (kJ/mol)*
4,09	-180,25	0,9976	25	57,8
			35	59,6
			45	61,4
<b>Muestra H-D120</b>				
$\Delta H^*$ (kJ/mol)	$\Delta S^*$ (J/mol·K)	$R^2$	T (°C)	$\Delta G^*$ (kJ/mol)*
3,20	-197,93	0,9999	25	62,2
			35	64,2
			45	66,2
<b>Muestra H-Z400</b>				
$\Delta H^*$ (kJ/mol)	$\Delta S^*$ (J/mol·K)	$R^2$	T (°C)	$\Delta G^*$ (kJ/mol)*
2,46	-213,44	0,9996	25	66,1
			35	68,2
			45	70,4

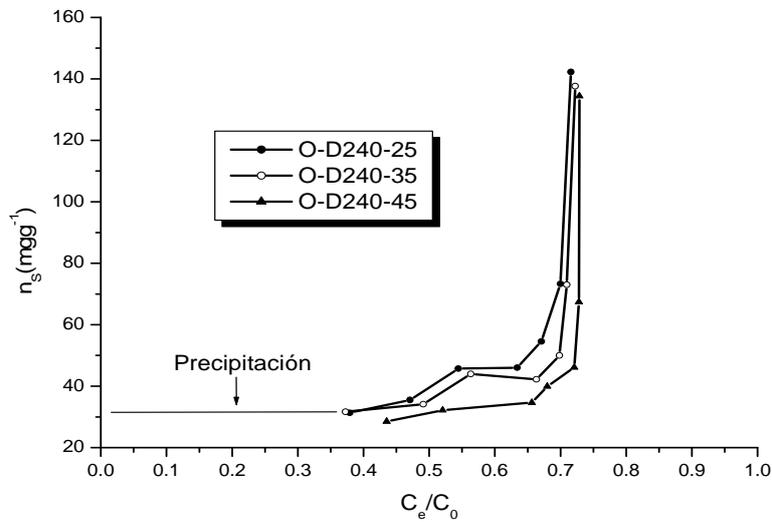
### 4.3.3. Estudio del equilibrio del proceso de adsorción

Una vez estudiado el proceso de adsorción del Cr(III) en disolución acuosa desde el punto de vista de su cinética, es de especial interés el conocer y analizar los aspectos fundamentales del equilibrio del citado proceso. Para ello se han realizado los experimentos necesarios para definir las isotermas de equilibrio de adsorción de Cr(III) por los CA preparados por activación física o química de MO y MH.

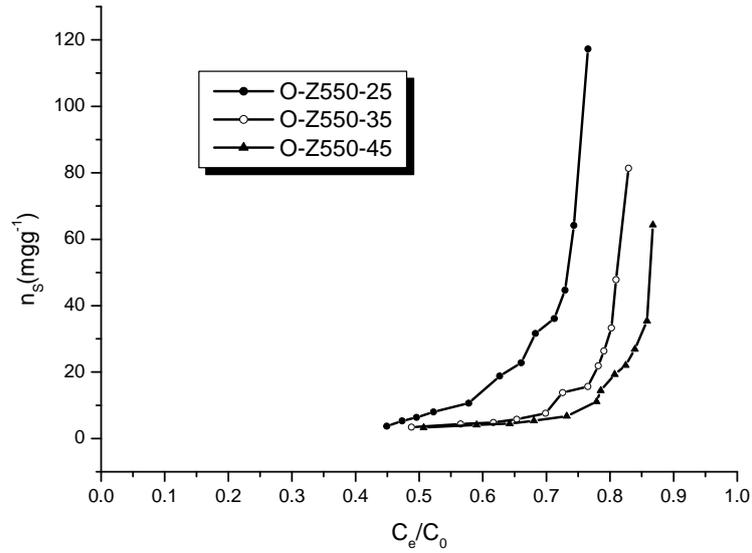
Las mencionadas isotermas de equilibrio se encuentran representadas en las Figs. 4.3.7 a 4.3.12.



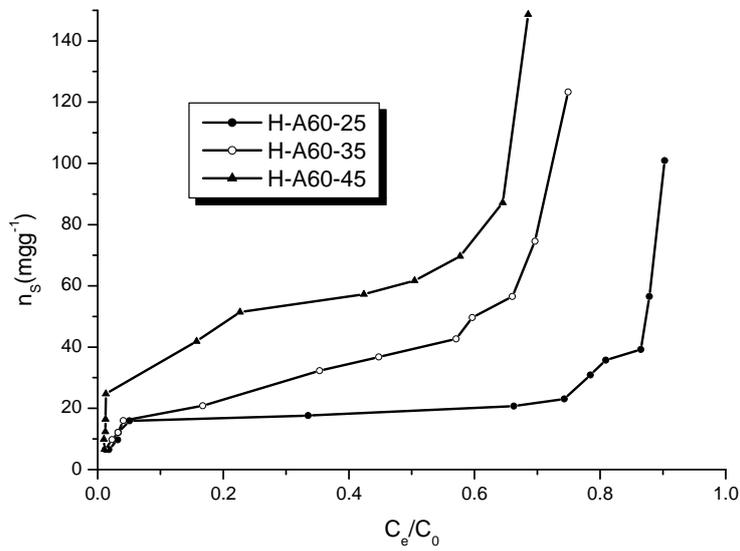
**Figura 4.3.7.** Isothermas de adsorción de Cr(III) en disolución acuosa.  
Adsorbente: Muestra O-A180.



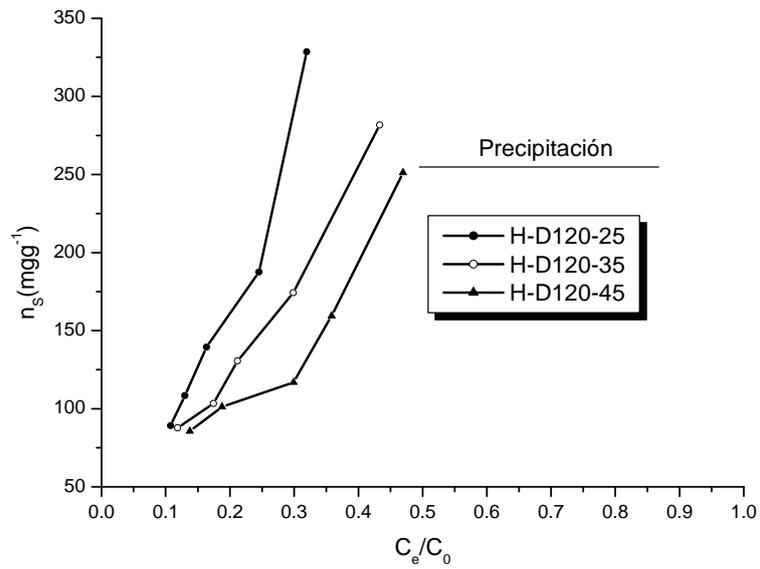
**Figura 4.3.8.** Isothermas de adsorción de Cr(III) en disolución acuosa.  
Adsorbente: Muestra O-D240.



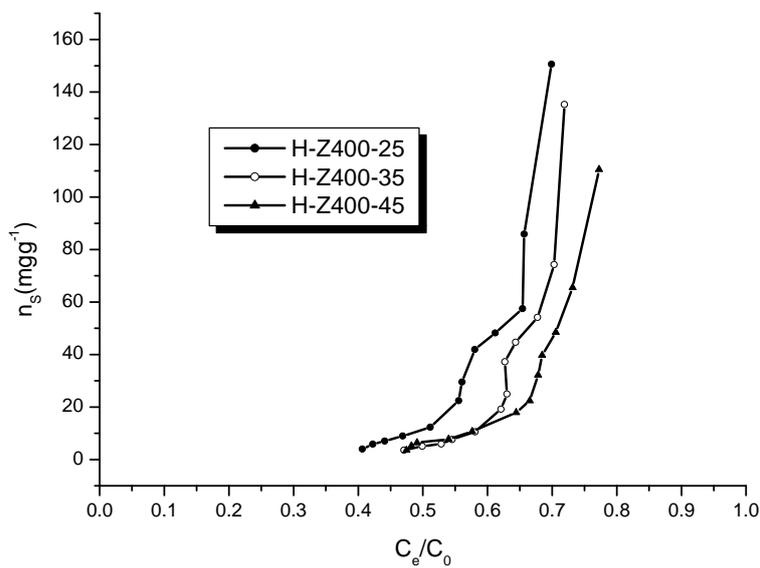
**Figura 4.3.9.** Isothermas de adsorción de Cr(III) en disolución acuosa.  
Adsorbente: Muestra O-Z550.



**Figura 4.3.10.** Isothermas de adsorción de Cr(III) en disolución acuosa.  
Adsorbente: H-A60.



**Figura 4.3.11.** Isotermas de adsorción de Cr(III) en disolución acuosa.  
Adsorbente: Muestra H-D120.



**Figura 4.3.12.** Isotermas de adsorción de Cr(III) en disolución acuosa.  
Adsorbente: Muestra H-Z400.

Los datos experimentales de equilibrio se han ajustado a dos modelos ampliamente empleados para el estudio de este tipo de procesos como son el de Langmuir y el de Freundlich.

Son muchos los trabajos publicados en los que se proponen ecuaciones para ajustar y/o justificar las isothermas de adsorción de gases y de solutos en disolución por sólidos adsorbentes. De esas ecuaciones unas son empíricas y otras han sido deducidas a partir de consideraciones estadísticas, cinéticas y /o termodinámicas.

Entre las ecuaciones más conocidas y utilizadas para el ajuste global de las isothermas de adsorción cabe citar las de Henry, Freundlich, Langmuir, Zhukovitsky o de Dahms y Green, Frumkin, Bockris y Swinkles, Fowler-Gunggenheim, BET, Gu, Jowet. etc.

En la práctica, la aplicación de muchas de las ecuaciones antes mencionadas implica la utilización de métodos iterativos laboriosos y los resultados del ajuste no siempre son satisfactorios. Aquellas de más fácil aplicación son las de Freundlich (y de cualquier otra potencial similar a ella, con la diferencia de que el exponente es mayor de la unidad), Langmuir, BET y Temkin.

La ecuación de Freundlich y las restantes ecuaciones potenciales se pueden escribir en la forma:

$$n^S = A \cdot C^a \quad [4.3.8]$$

O bien como:

$$\ln n^S = \ln A + a \ln C \quad [4.3.9]$$

donde:

$n^S$ = Cantidad de soluto adsorbido en el equilibrio por gramo de adsorbente,

$C$ = Concentración del soluto en la disolución en equilibrio con el adsorbente,

$A$ = Constante,

$a$ = Constante (<1 en el caso de Freundlich),

La ecuación de Langmuir:

$$n^s = \frac{K \cdot n_0^s \cdot C}{K \cdot C + 1} \quad [4.3.10]$$

también se suele escribir en la forma

$$\frac{C}{n^s} = \frac{C}{n_0^s} + \frac{1}{K \cdot n_0^s} \quad [4.3.11]$$

siendo:

$n^s$  = Capacidad de retención del adsorbente expresado en moles adsorbidos por gramo de adsorbente accesible al soluto con una capa monomolecular de éste).

$K = k_1/k_2$  = Constante de equilibrio (no se trata de la constante termodinámica de equilibrio).

#### **4.3.3.1. Ajuste a la ecuación de Langmuir**

El estudio de las isothermas C vs t ha llevado a establecer una ley cinética del tipo:

$$-\frac{dC}{dt} = k_1 \cdot C \cdot (1 - \theta) - k_2 \cdot \theta \quad [4.3.12]$$

La cual, para estados de equilibrio reversible. conduce a lo que sigue:

$$k_1 \cdot C \cdot (1 - \theta) = k_2 \cdot \theta \quad [4.3.13]$$

$$k \cdot C \cdot (1 - \theta) = \theta \quad [4.3.14]$$

$$\theta = k \cdot \frac{C}{k \cdot C + 1} \quad [4.3.15]$$

$$n^s = \frac{k \cdot n_0^s \cdot C}{(k \cdot C + 1)} \quad [4.3.16]$$

$$n^s = \frac{\left( k \cdot n_0^s \cdot \left( \frac{C}{C_0} \right) \right)}{k \cdot \left( \frac{C}{C_0} \right) + \left( \frac{1}{C_0} \right)} \quad [4.3.17]$$

Obviamente las ecuaciones [4.3.15], [4.3.16] y [4.3.17] son equivalentes y todas ellas se suelen denominar, indistintamente, como “ecuación de Langmuir”.

Los valores de  $n_0^s$  (capacidad de retención de referida a la formación de monocapa) y  $K$  ( $K = k_1/k_2 = \text{Constante}$ ) de equilibrio del proceso) pueden ser determinados fácilmente a partir de los datos experimentales mediante el ajuste de los mismos a la ecuación de Langmuir, escrita ahora de la forma siguiente (fácilmente deducible de [4.3.16])

$$\frac{C}{n^s} = \frac{1}{k \cdot n_0^s} + \frac{1}{n_0^s} \cdot C \quad [4.3.18]$$

o bien como:

$$\frac{C}{n^s} = \frac{1}{k \cdot n_0^s} + \frac{C_0}{n_0^s} \left( \frac{C}{C_0} \right) \quad [4.3.19]$$

Precisamente es esta última ecuación la que ha sido utilizada por nosotros para representar los datos experimentales de equilibrio (Figs. 4.3.7 a 4.3.12.) y mediante el ajuste de los mismos, calcular los correspondientes valores de  $n_0^s$  y  $K$  que se incluyen en la Tabla 4.3.14 en la que se indican también los correspondientes valores de  $R^2$ .

Las Tablas 4.3.14 y 4.3.15 recogen los valores de los parámetros del ajuste de los datos experimentales al modelo de Langmuir.

**Tabla 4.3.14.** Ajuste al modelo de Langmuir. Muestras preparadas a partir de madera de MO

<b>Muestra O-A180</b>			
	25°C	35°C	45°C
$n_0^s$ (mg/g)	32,2	31,9	21,5
$K_L$	3,460	3,128	2,304
$R^2$	0,9930	0,9432	0,9780
<b>Muestra O-D240</b>			
	25°C	35°C	45°C
$n_0^s$ (mg/g)	155,5	76,4	59,0
$K_L$	2,574	5,112	8,720
$R^2$	0,8958	0,9142	0,9765
<b>Muestra O-Z550</b>			
	25°C	35°C	45°C
$n_0^s$ (mg/g)			
$K_L$	No ajusta	No ajusta	No ajusta
$R^2$			

Lo primero a destacar teniendo en cuenta los valores que se muestran en la Tabla 4.3.14 es el hecho de que las isotermas de adsorción de Cr(III) en disolución acuosa por la muestra O-Z550 no se ajustan al modelo de Langmuir, lo que ya era previsible a la vista de la forma de las isotermas de la Fig. 4.3.9. Respecto a las otras dos muestras, el ajuste a la citada ecuación es razonablemente bueno, de acuerdo con los valores de los coeficientes de correlación. Además, se aprecia claramente que la cantidad de Cr(III) retenido por ambas disminuye progresivamente a medida que aumenta la temperatura de trabajo. La explicación a esta tendencia radica, posiblemente, en el hecho de que conforme aumenta la temperatura se incrementa también la solubilidad del cromo, lo que implica que éste tenga mayor tendencia a permanecer en la disolución y por tanto menor tendencia a unirse a los centros activos de la superficie del adsorbente.

De hecho, los valores de solubilidad del  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  que es el compuesto de Cr(III) empleado en este estudio son 5,50, 5,96 y 6,65 mol/L a 25, 35 y 45°C, respectivamente.

Por otra parte, los valores de  $K_L$  –que se relacionan con la afinidad relativa del soluto por los centros activos del adsorbente- ponen de manifiesto que la interacción del Cr(III) con el adsorbente es relativamente débil y, por tanto, el proceso de adsorción de cromo por las muestras O-A180 y O-D240 tiene una gran componente de reversibilidad. Este hecho es de particular interés si se pretende la reutilización del adsorbente a lo largo de varios ciclos de trabajo. Obviamente, interacciones soluto-adsorbente muy intensas dificultan la posterior desorción controlada del soluto y, en consecuencia, la posibilidad de reutilización del adsorbente.

**Tabla 4.3.15.** Ajuste al modelo de Langmuir. Muestras preparadas a partir de MH

<b>Muestra H-A60</b>			
	25°C	35°C	45°C
$n^s_0$ (mg/g)	23,0	46,1	84,5
$K_L$	4,955	2,907	1,578
$R^2$	0,9884	0,9512	0,9704

<b>Muestra H-D120</b>			
	25°C	35°C	45°C
$n^s_0$ (mg/g)	398,1	496,1	167,5
$K_L$	4,142	2,752	1,557
$R^2$	0,9883	0,9342	0,9972

<b>Muestra H-Z400</b>			
	25°C	35°C	45°C

$n^s_0$ (mg/g) $K_L$ $R^2$	No ajusta	No ajusta	No ajusta
----------------------------------	-----------	-----------	-----------

Al igual que ocurría en el caso de las muestras preparadas a partir de MO, los datos de equilibrio de adsorción de Cr(III) por la muestra activada químicamente con cloruro de cinc no pueden ajustarse al modelo de Langmuir. Igualmente, ello era previsible a la vista de la forma de las isothermas de la Fig. 4.3.12.

En el caso de las otras dos muestras, el ajuste a la citada ecuación es en general bastante bueno, a tenor de los valores de los coeficientes de correlación de la tabla 4.3.15. Llama la atención, por una parte, que en el caso de la muestra activada físicamente con aire la cantidad de Cr(III) adsorbida aumenta conforme lo hace la temperatura. Una posible explicación para esta tendencia radica en el hecho de que, al aumentar la temperatura, aumenta el grado de desolvatación de la especie Cr(III) en disolución, por lo que ésta resulta más accesible a la incipiente microporosidad del adsorbente. En consecuencia, la cantidad de Cr(III) adsorbida aumenta. En cualquier caso, se debe tener en cuenta que tanto la microporosidad como, sobre todo, la mesoporosidad de la muestra H-A60 están muy poco desarrolladas ( $V_{mi} = 0,14 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $V_{me} = 0,04 \text{ cm}^3/\text{g}$ , véase Tabla 4.3.3). Especial influencia tiene el hecho de que la mesoporosidad sea tan reducida puesto que, como es bien sabido, en el caso de la adsorción en general y de la adsorción en la interfase sólido-líquido en particular, los mesoporos actúan como “canales” que facilitan el acceso del adsorbato hacia los microporos, que es donde se produce la mayor parte de la adsorción. Por ello, no debe extrañar que los valores de  $n^s_0$  para esta muestra sean extremadamente bajos en comparación con los obtenidos para muestras con un mayor desarrollo de la micro y mesoporosidad.

Por el contrario, en el caso de la muestra activada con dióxido de carbono la cantidad adsorbida disminuye al aumentar la temperatura. Conviene tener en cuenta que, en este caso, la micro y mesoporosidad se encuentran bastante más desarrolladas ( $V_{mi} = 0,26 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $V_{me} = 0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) y por ello el acceso de las especies de Cr(III) presentes en disolución no está tan condicionado por el grado de solvatación como en el caso de la muestra H-A60, por lo que el factor determinante de la mayor o menor capacidad de

adsorción es el aumento de la solubilidad del cromo en disolución conforme se incrementa la temperatura de trabajo, tal como se expuso más arriba.

Es digno de destacar el hecho de que en el caso de las muestras activadas con dióxido de carbono, independientemente del material de partida, la capacidad de adsorción de la monocapa ( $n^s_0$ ) es muy elevada, Ello puede atribuirse al hecho de que ambas muestras tienen valores del  $pH_{pcc}$  del orden de 9,7. Por tanto, cuando se introducen en una disolución acuosa que contiene una sal de Cr(III) producen, a lo largo del tiempo en que se mantienen en contacto la fase líquida y el adsorbente, una progresiva alcalinización de la disolución. Como es bien sabido, el Cr(III) presenta en disolución acuosa una amplia variedad de especies químicas dependiendo del pH de la mencionada disolución. En concreto, a valores de pH comprendidos entre aproximadamente 5 y 13 el Cr(III) precipita de la disolución en forma de  $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$ . El elevado valor del  $pH_{pcc}$  de las muestras O-D240 y H-D120 hace que las condiciones de precipitación del Cr(III) se alcancen sobradamente. Ello produce un drástico descenso de la concentración de Cr(III) en disolución y el consiguiente aumento de  $n^s$ . Las Figs. 4.3.8 y 4.3.11 muestran como, en efecto, en ambos casos se produce la precipitación de Cr(III).

Los valores de  $K_L$  también sugieren en el caso de las muestras preparadas a partir de madera de higuera que la interacción soluto-adsorbente es relativamente débil, Por ello, estos adsorbentes también son potenciales candidatos para ser usados en varios ciclos de trabajo.

#### **4.3.3.2. Ajuste de los datos experimentales a la isoterma de Freundlich**

Tal como se ha expuesto en el apartado anterior, no todas las isotermas de equilibrio de adsorción obtenidas podían ajustarse al modelo de Langmuir. Por ello se ha estimado conveniente llevar a cabo el ajuste de los datos experimentales al modelo de Freundlich. Los resultados de dicho análisis se incluyen en las Tablas 3.4.16 y 4.3.17.

**Tabla 4.3.16.** Ajuste al modelo de Freundlich. Muestras preparadas a partir de MO

<b>Muestra O-A180</b>			
	25°C	35°C	45°C
1/n	0,358	0,323	0,187
K <sub>F</sub>	5,33	5,30	7,56
R <sup>2</sup>	0,9699	0,9352	0,9250
<b>Muestra O-D240</b>			
	25°C	35°C	45°C
1/n	0,925	0,680	0,897
K <sub>F</sub>	0,45	0,43	0,41
R <sup>2</sup>	0,9182	0,8394	0,9648
<b>Muestra O-Z550</b>			
	25°C	35°C	45°C
1/n	5,573	6,816	6,854
K <sub>F</sub>	1,22E-11	4,74E-15	2,63E-15
R <sup>2</sup>	0,9543	0,9457	0,9341

En primer lugar, es de destacar que en este caso todas las isotermas experimentales pueden ajustarse a la ecuación de Freundlich, si bien los valores de los coeficientes de correlación son, cuando menos, bastante discretos.

Los valores de la constante de Freundlich, K<sub>F</sub>, que se relacionan con la fortaleza de la interacción soluto-adsorbente, son en general bastante pequeños. Ello confirma lo apuntado al tratar sobre el ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Langmuir. Especialmente llamativos, por lo extremadamente bajos, son los valores de K<sub>F</sub> que se obtienen para la muestra preparada por activación química con cloruro de cinc. Ello justifica que no se haya podido llevar a cabo el ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Langmuir y pone de manifiesto la naturaleza sumamente débil de las interacciones del Cr(III) con los centros activos de la superficie del adsorbente. Este hecho no debe sorprender a la vista del valor del pH<sub>pcc</sub> de este adsorbente (2.06). En efecto, al poner en contacto el adsorbente con la disolución acuosa éste sufre una importante y progresiva desprotonación que conlleva una cierta acidificación de la disolución. En estas condiciones, las especies predominantes de Cr(III) en disolución son el CrOH<sup>2+</sup> y, en menor medida, el Cr(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>. En cualquiera de los dos casos, la afinidad de estas especies por los sitios activos de la superficie del adsorbente es menor que la que cabría esperar para la especie trivalente positiva.

**Tabla 4.3.17.** Ajuste al modelo de Freundlich. Muestras preparadas a partir de MO

<b>Muestra H-A60</b>			
	25°C	35°C	45°C
1/n	0,386	0,473	0,446
K <sub>F</sub>	4,29	4,84	7,88
R <sup>2</sup>	0,9337	0,9702	0,9752
<b>Muestra H-D120</b>			
	25°C	35°C	45°C
1/n	0,902	0,424	0,835
K <sub>F</sub>	4,67	4,51	4,21
R <sup>2</sup>	0,9898	0,9652	0,9564
<b>Muestra H-Z400</b>			
	25°C	35°C	45°C
1/n	6,230	8,443	6,191
K <sub>F</sub>	7,80E-18	5,19E-13	1,14E-12
R <sup>2</sup>	0,9767	0,9527	0,9564

En esencia, lo mismo que se ha indicado al discutir el ajuste de los datos experimentales a la ecuación de Freundlich en el caso de las muestras preparadas a partir de madera de olivo es válido para las preparadas usando MH como material de partida (véase Tabla 4.3.17). La bondad del ajuste es discreta, si bien los datos correspondientes a la muestra preparada por activación química con cloruro de cinc han podido ser ajustados a esta ecuación aun cuando no fue posible su ajuste a la ecuación de Langmuir. En este sentido, de nuevo los valores de K<sub>F</sub> para ese ajuste son muy bajos, lo que da idea de la debilidad de las interacciones entre los centros activos y las especies de Cr(III) presentes en disolución. A este respecto, y teniendo en cuenta que el valor del pH<sub>pcc</sub> es de 5,28, lo indicado al tratar sobre la muestra O-Z550 es igualmente válido aquí.

#### **4.3.4. Aspectos termodinámicos del proceso de adsorción**

A partir de los valores de K<sub>L</sub> obtenidos por aplicación de la ecuación de Langmuir a los datos de equilibrio de adsorción de Cr(III) por las muestras objeto de estudio se pueden calcular las funciones termodinámicas estándar medias del proceso de adsorción.

En efecto, es bien sabido que la energía libre se puede expresar como:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ = -R \cdot T \cdot \ln K_F \quad [4.3.20]$$

o, lo que es lo mismo:

$$\ln K_F = \frac{-\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad [4.3.21]$$

Por lo tanto, una representación de  $\ln K$  vs  $1/T$  daría lugar a una línea recta a partir de cuya pendiente y ordenada en el origen se podrían obtener, respectivamente, los valores de  $\Delta H^\circ$  y  $\Delta S^\circ$ . A su vez, conocidas la entalpía y entropía estándar media del proceso, es posible determinar los valores de la energía libre de Gibbs, lo que dará idea de la espontaneidad o no de la adsorción de Cr(III) en disolución acuosa por el adsorbente en cuestión.

Así se ha hecho para todas las muestras a las que fue posible aplicar la ecuación de Langmuir. Los valores de las funciones termodinámicas estándar medias obtenidos mediante tales ajustes se encuentran recogidos en la Tabla 4.3.18.

**Tabla 4.3.18.** Valores de las funciones termodinámicas estándar medias del proceso de adsorción de Cr(III)

<b>Muestra O-A180</b>				
$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol/K)	$R^2$	T (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
-15,94	-0,04	0,9115	25	-3,16
			35	-2,74
			45	-2,31
<b>Muestra O-D240</b>				
$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol/K)	$R^2$	T (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
48,16	0,17	0,9972	25	-2,39
			35	-4,08
			45	-5,78
<b>Muestra H-A60</b>				
$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol/K)	$R^2$	T (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
-45,07	-0,14	0,9966	25	-4,01
			35	-2,64
			45	-1,26
<b>Muestra H-D120</b>				
$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol/K)	$R^2$	T (°C)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
-38,50	-0,12	0,9872	25	-3,52
			35	-2,59
			45	-1,17

Los valores de las funciones termodinámicas estándar medias que se incluyen en la Tabla 4.3.18 ponen de manifiesto que, salvo en el caso de la muestra preparada a partir de MO por activación física con dióxido de carbono (O-D240) el proceso de adsorción

transcurre en régimen exotérmico y exoentrópico, con disminución de los grados de libertad del sistema tal como cabía esperar.

En el caso de la muestra O-D240 la naturaleza endotérmica del proceso de adsorción iría en contra de la espontaneidad del mismo. Sin embargo, este hecho se ve compensado por el valor positivo de  $\Delta S^\circ$ , que puede atribuirse a una intensa desolvatación de los iones Cr(III) como paso previo a su difusión en el seno de los poros del adsorbente y a su posterior adsorción por los centros activos de la superficie de dichos poros.

Evidentemente, el criterio de espontaneidad o no de los procesos de adsorción de Cr(III) por los diversos adsorbentes es la energía libre estándar de adsorción. A la vista de los valores de  $\Delta G^\circ$  recogidos en la Tabla 4.3.18 se puede concluir que, como era de esperar a la vista de los resultados experimentales, en todos los casos objeto de estudio el proceso de adsorción de Cr(III) es espontáneo al ser negativo el valor de energía libre. No obstante, el valor absoluto de  $\Delta G^\circ$  es muy pequeño. Este hecho corrobora el alto grado de reversibilidad del proceso, lo que está de acuerdo con lo que ya sugerían los valores de las constantes de Langmuir y, en menor medida, de Freundlich.

#### **4.3.5. Funciones termodinámicas diferenciales del proceso de adsorción**

A medida que transcurre el proceso de adsorción las funciones termodinámicas diferenciales de adsorción (entalpía y entropía) varían conforme aumenta la fracción de cubrimiento ( $\theta$ ) y las moléculas adsorbidas alcanzan los centros menos activos de la superficie del adsorbente.

La aplicación de las ecuaciones de Clausius-Clapeyron ([4.3.22] y [4.3.23]) permite obtener información acerca de la variación de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  con  $\theta$ :

$$\Delta H = R \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln \left( \frac{C_2 / C_{s2}}{C_1 / C_{s1}} \right) \quad [4.3.22]$$

Y

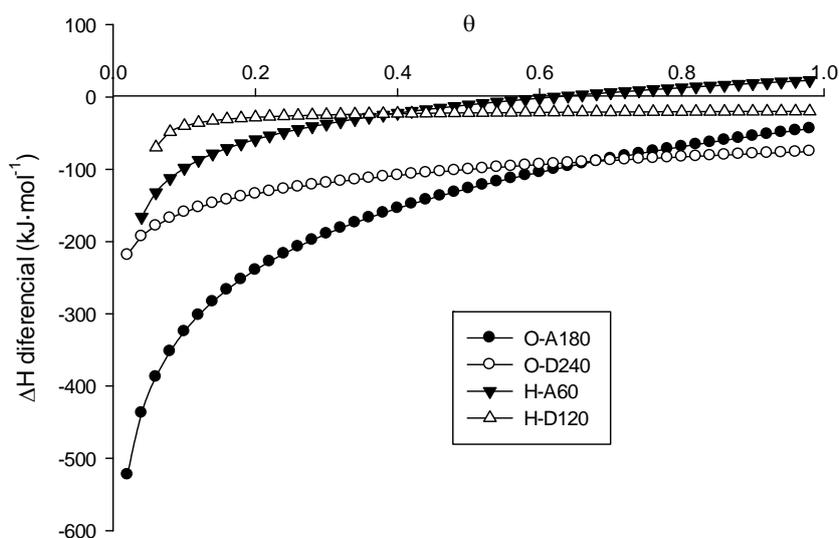
$$\Delta S = \frac{R}{T_2 - T_1} \left( T_1 \cdot \ln \frac{C_1}{C_{S1}} - T_2 \cdot \ln \frac{C_2}{C_{S2}} \right) \quad [4.3.23]$$

donde:

$C_1$  y  $C_2$  son las concentraciones de equilibrio del soluto a las temperaturas  $T_1$  y  $T_2$ , respectivamente, y  $C_{S1}$  y  $C_{S2}$  son las solubilidades del soluto a dichas temperaturas de trabajo.

Mediante estas dos ecuaciones, y a partir de los resultados experimentales que definen las isotermas de retención a  $T_1 = 15$  °C y  $T_2 = 45$  °C se han determinado, para valores concretos de  $\theta$ , los que toman  $\Delta H$  y  $\Delta S$ . Tales valores se han representado en función de  $\theta$  en las Figs. 4.3.13 y 4.3.14. Debe tenerse en cuenta que, en el caso de las muestras activadas químicamente con cloruro de cinc no ha sido posible obtener información a este respecto debido al hecho, anteriormente comentado, de que las correspondientes isotermas de adsorción no han podido ser ajustadas al modelo de Langmuir. En consecuencia, no se ha podido determinar el valor de la capacidad de retención de la monocapa ni, como es evidente, los valores de fracción de cubrimiento.

Teóricamente, en un proceso ideal de adsorción en la interfase sólido-líquido en el que se pudiese despreciar el papel del disolvente, cabría esperar que la distribución de energía de los centros activos de la superficie del adsorbente se ajuste a una ley de tipo Maxwell-Boltzmann. En consecuencia,  $\Delta H$  debería ser negativo en todo el intervalo de valores de  $\theta$  (es decir,  $0 \leq \theta \leq 1$ ) y evolucionar desde  $\Delta H$  tendente a  $(-\infty)$  para un valor de  $\theta = 0$  hasta  $\Delta H$  aproximadamente igual a cero para valores de  $\theta = 1$ . En definitiva, la curva  $\Delta H$  vs,  $\theta$  debería pasar de tener un comportamiento asintótico con el eje Y a valores bajos de  $\theta$  a mostrar una tendencia asintótica respecto al eje X cuando el valor de la fracción de cubrimiento se aproxime a la unidad.



**Figura 4.3.13.** Entalpía diferencial de adsorción de Cr(III) en disolución acuosa por las muestras objeto de estudio

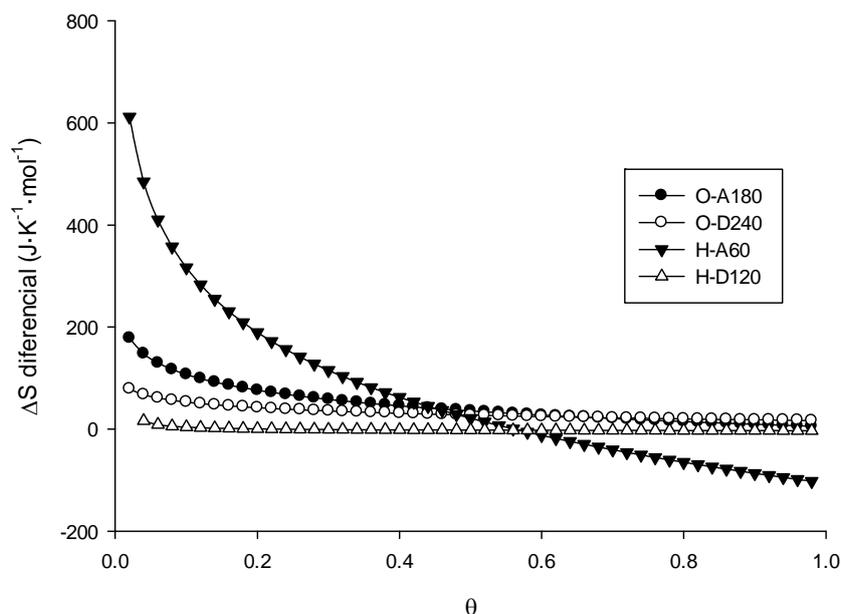
A la vista de los datos representados en la Fig. 4.3.13 se puede apreciar que, en líneas generales, todas las muestras analizadas presentan un comportamiento que se aproxima bastante al expuesto anteriormente, lo que da idea de la homogeneidad energética de los centros activos de la superficie de los adsorbentes. Ello indica, además, que la afinidad del adsorbente por el disolvente es comparativamente despreciable frente a la que presenta por el Cr(III) en disolución.

Además, en todos los casos (salvo para la muestra H-A60 a altos valores de la fracción de cubrimiento) el valor de  $\Delta H$  es negativo a lo largo de todo el intervalo de  $\theta$ , lo que es indicativo de que el proceso de adsorción de Cr(III) por las muestras estudiadas es favorable desde el punto de vista termodinámico. Además, conforme va aumentando la fracción de cubrimiento el cromo debe adsorberse en centros activos menos accesibles, lo que se traduce en una progresiva disminución del valor absoluto de la entalpía diferencial de adsorción y, en consecuencia, en una adsorción menos favorable desde el punto de vista termodinámico. Ello es particularmente notorio en el caso de la muestra H-A60, para la cual (como se ha indicado anteriormente) el valor de  $\Delta H$  diferencial llega a ser ligeramente positivo al aproximarse a valores de  $\theta \approx 0,6$  y superiores, lo que en principio supondría una escasa tendencia a que el equilibrio



se desplace hacia la derecha en el sentido de la adsorción.

Por lo que respecta a la entropía diferencial de adsorción, los datos experimentales se encuentran representados en la Fig. 4.3.14.



**Figura 4.3.13.** Entalpía diferencial de adsorción de Cr(III) en disolución acuosa por las muestras objeto de estudio

En cuanto a  $\Delta S$  se refiere, en general ésta es positiva en todo el intervalo de fracciones de cubrimiento  $0 \leq \theta \leq 1$ , lo cual sugiere que la retención de Cr(III) tiene lugar con desolvatación (al menos parcial) del soluto y de los centros activos de la superficie del adsorbente. Dicha desolvatación es particularmente intensa en el caso de las muestras preparadas mediante activación física con aire (O-A180 y H-A60), ya que presentan valores muy elevados y positivos de  $\Delta S$ , especialmente en el tramo inicial de la curva. Por lo demás (y como suele ser habitual), la forma y variación de la disposición de las curvas  $\Delta S$  vs,  $\theta$  es, cualitativamente, inversa a la de  $\Delta H$  vs,  $\theta$ .



---

***CAPÍTULO 5***  
***CONCLUSIONES***

---



## **5. CONCLUSIONES**

En la presente Memoria, que ha tratado principalmente sobre la preparación de carbón activado a partir de las maderas de olivo e higuera por los métodos habituales de activación física en atmósfera de aire, dióxido de carbono y vapor agua y por el método de activación química con ácido fosfórico, cloruro de cinc e hidróxido de potasio y sobre la caracterización físico-química de los productos activados por microscopía electrónica de barrido, adsorción física de nitrógeno a 77 K, porosimetría de mercurio, medida de densidades por desplazamiento de helio y mercurio, espectroscopía FT-IR y medida del pH del punto de carga cero, y sobre la aplicación de una serie de muestras seleccionadas en la retención del ion Cr(III) en disolución acuosa, habiéndose estudiado en este caso el proceso desde los puntos de vista de la cinética y el equilibrio, se han obtenido una serie de resultados que, una vez comparados entre sí y con otros encontrados en la bibliografía, han permitido extraer, entre otras, las siguientes conclusiones:

1ª.- El estudio previo granulométrico realizado a la madera de olivo pone de manifiesto que la mayor parte de muestra queda retenida en los tamices de luz de malla comprendidos entre 600 y 1000  $\mu\text{m}$ , siendo el tamaño medio de partícula igual a 799  $\mu\text{m}$ . En el caso de la madera de higuera, el intervalo de tamices de luz de malla es entre 300 y 1000  $\mu\text{m}$  y el valor del tamaño medio de partícula es 1021  $\mu\text{m}$ . En un caso y en el otro se ha podido observar que los datos experimentales se ajustan bien al modelo de Rosin-Rammler.

2ª.- El contenido de carbono es igual al 46,94 % para la madera de olivo y al 43,52 % para la madera de higuera. La pirólisis tanto de la madera de olivo como de la madera de higuera tiene lugar casi por completo a temperaturas relativamente bajas (sobre 400 °C) y el proceso va acompañado de la liberación de gases como H<sub>2</sub>O (vapor), CO<sub>2</sub> y CO, entre otros. Este comportamiento térmico de las maderas es interesante en relación con su utilización como materias primas en la preparación de carbón activado por el método de activación física que, como es bien sabido, consta de una primera etapa de carbonización.

3ª.- En lo que se refiere a la preparación de carbón activado a partir de madera de olivo, activando el carbonizado a 600 °C en aire a 400 °C durante 30-180 min, el rendimiento del proceso varía entre el 90,1 % y el 58,3 %. Los carbones activados son más macroporosos que meso- o microporosos. El grado de desarrollo de la microporosidad y el área superficial no es demasiado elevado ( $W_0$ , 0,22 cm<sup>3</sup>/g;  $S_{BET}$ , 466 m<sup>2</sup>/g). Su porosidad es muy heterogénea hasta radios de poro de  $\approx 20 \text{ \AA}$  y la distribución de porosidad es bimodal en las regiones de meso- y macroporos.

4ª.- Activando en dióxido de carbono se han preparado dos series de muestras, variando bien el tiempo o la temperatura de activación. Los valores del rendimiento del proceso oscilan entre el 81,3 % y el 40,2 % en el primer caso y entre el 98,9 % y el 33,2 % en el segundo caso. Estos carbones poseen un notable desarrollo de la microporosidad y el área superficial ( $W_0$ , 0,41 cm<sup>3</sup>/g;  $S_{BET}$ , 890 m<sup>2</sup>/g) comparable al que suelen presentar los carbones activados típicos de uso más frecuente. Los carbones son más macroporosos que meso- o microporosos. La porosidad es heterogénea en todas las zonas de tamaños de poro. Subiendo la temperatura, en lugar del tiempo, en la preparación de las muestras se consigue que aumente la mesoporosidad en comparación con la microporosidad.

5ª.- En el caso de la activación en vapor de agua entre 1 y 60 min, el rendimiento del proceso varía entre el 96,6 % y el 58,2%. Con este agente activante, en el caso más favorable  $W_0 = 0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $S_{BET} = 884 \text{ m}^2/\text{g}$ .  $V_{me-p} \geq W_0$  y  $V_{ma-p}$  puede ser muy elevado (1,04 cm<sup>3</sup>/g), aunque dependiendo del tiempo de activación, es posible que la porosidad sea también muy heterogénea en estas muestras.

6ª.- Para la activación con ácido fosfórico entre 350 y 550 °C, el rendimiento del proceso varía entre el 29,2 % y el 21,7 %. En relación con la textura porosa de estas muestras,  $W_0 = 0,23 \text{ cm}^3/\text{g}$  y  $S_{BET} = 925 \text{ m}^2/\text{g}$ . Es de destacar la influencia de la temperatura de carbonización sobre la mesoporosidad:  $V_{me}$  (por adsorción de N<sub>2</sub>), 0,68 cm<sup>3</sup>/g;  $V_{me-p}$  (porosimetría), 0,49 cm<sup>3</sup>/g. El  $V_{ma-p} = 0,58 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

7ª.- Con cloruro de cinc como agente activante y carbonizando entre 350 y 550 °C, el rendimiento del proceso varía entre el 22,63 % y el 13,65 %. Las muestras se caracterizan por poseer en general un alto grado desarrollo de la microporosidad ( $W_0$ , 0,53 cm<sup>3</sup>/g) y la mesoporosidad ( $V_{me-p} = 0,41 \text{ cm}^3/\text{g}$ ), al contrario de lo que le sucede a la macroporosidad. Además, la distribución de porosidad es muy ancha en las regiones

de los microporos y mesoporos estrechos. También son muy diferentes las texturas meso- y macroporosa.

8ª.- Cuando se utiliza el hidróxido de potasio a temperaturas entre 750 y 850 °C, el rendimiento de proceso es muy bajo, < 10 %. El grado de desarrollo de la microporosidad es elevado en las muestras preparadas a altas temperaturas:  $W_0$ , 0,48 cm<sup>3</sup>/g;  $S_{BET}$ , 1112 m<sup>2</sup>/g. El  $V_{ma-p}$  es mucho más alto (0,95-1,42 cm<sup>3</sup>/g), en contraste con el  $V_{me-p}$  (0,02-0,15 cm<sup>3</sup>/g).

9ª.- Para los carbones preparados a partir de la madera de higuera, activando en aire durante 30-180 min el rendimiento del proceso varía entre el 76,4 % y el 48,1 %. Los carbones activados resultantes son sólidos esencialmente macroporosos, pudiendo  $V_{ma-p}$  ser igual a 1,22 cm<sup>3</sup>/g. Los volúmenes de micro- y mesoporos son muy bajos. El tiempo de carbonización puede llegar a tener incluso una influencia desfavorable sobre el desarrollo de la microporosidad, al contrario de lo que sucede en el caso de la mesoporosidad. La distribución de meso- y macroporosidad no depende prácticamente del tiempo de activación.

10ª.- Para las dos series de muestras preparadas en dióxido de carbono activando durante 30-240 min o calentando a 750-900 °C, el rendimiento del proceso varía entre 90,6-71,5 % y 88,8-68,7 % respectivamente. Los carbones son sobre todo sólidos macroporosos. Con la subida de la temperatura se consigue un mayor desarrollo de la microporosidad que con el aumento del tiempo:  $W_0 = 0,26$  cm<sup>3</sup>/g y  $S_{BET} = 630$  m<sup>2</sup>/g, primer caso;  $W_0 = 0,24$  cm<sup>3</sup>/g y  $S_{BET} = 535$  m<sup>2</sup>/g, segundo caso. El tiempo no influye prácticamente sobre la distribución de porosidad en las regiones de meso- y macroporos, a diferencia de lo que sucede con la temperatura.

11ª.- El rendimiento del proceso para las muestras preparadas activando en vapor de agua entre 1 y 120 min varía entre el 95,1 y el 20,6 %. En estas muestras el desarrollo de la microporosidad es bastante bajo (como máximo,  $W_0 = 0,12$  cm<sup>3</sup>/g y  $S_{BET} = 335$  m<sup>2</sup>/g) al mismo tiempo que esta porosidad es muy heterogénea. Las distribuciones de porosidad en las regiones de meso- y macroporos son muy diferentes para las distintas muestras, debido a que se produce un ensanchamiento de los poros con el aumento del tiempo de activación.  $V_{ma-p} = 1,25$  cm<sup>3</sup>/g.

12ª.- Para las muestras de carbón activado preparadas por activación con ácido fosfórico entre 350 y 550 °C el rendimiento del proceso es bajo, variando sus valores entre el 15,6 % y el 8,4 %. Todos los carbones poseen una estructura porosa muy bien desarrollada en las tres regiones de porosidad, pero en especial la muestra preparada a 500 °C. Además, su microporosidad es heterogénea.

13ª.- Los valores de rendimiento del proceso de preparación de carbón activado con cloruro de cinc carbonizando entre 200 y 550 °C varía entre el 23,1 % y el 12,5 %, siendo por tanto bastante bajos. Se ha observado que el cloruro de cinc reacciona con la madera de higuera originando una gran pérdida de masa. El rendimiento obtenido para el producto resultante es del 26,4 %. El proceso causa carbonización de la madera en el sentido de que aumenta de forma importante el contenido de carbono y disminuye el contenido de hidrógeno. Asimismo, afecta a su comportamiento térmico. En relación con las propiedades texturales de las muestras, es digno de mención que incluso cuando la preparación se lleva a cabo a una temperatura tan baja como 300 °C ya se produce un extraordinario desarrollo de la porosidad:  $W_0$ , 0,46 cm<sup>3</sup>/g;  $S_{BET}$ , 1438 m<sup>2</sup>/g. Los valores más altos de  $W_0= 0,62$  cm<sup>3</sup>/g y  $S_{BET}= 2030$  m<sup>2</sup>/g se presentan para la muestra preparada a 400 °C La porosidad de estas muestras es heterogénea en las regiones de micro- y mesoporos.

14ª.- Para las muestras preparadas con hidróxido de potasio calentando entre 700 y 850 °C el rendimiento del proceso es muy bajo, variando entre el 8,2 % y el 5,3 %. Estas muestras se caracterizan por ser muy microporosas. Para la muestra preparada a 850 °C,  $W_0 = 0,61$  cm<sup>3</sup>/g y  $S_{BET} = 1377$  m<sup>2</sup>/g. Su microporosidad es también bastante heterogénea.

15ª.- En relación con los grupos funcionales y las estructuras superficiales, que se han estudiado por espectroscopía FT-IR, en general no son muy abundantes en las muestras de carbón activado preparadas a partir de la madera de olivo. Suelen predominar los grupos hidroxilo y carbonilo (en una configuración tipo quinona o de ácido carboxílico) y las estructuras bencénicas con sustitución en los anillos aromáticos y tipo éter. Algunos rasgos espectrales son compatibles con la presencia en carbones activados de grupos tipo carbonato o fosfato y pirofosfato. Cabe mencionar que con bastante frecuencia los espectros no exhiben la presencia de bandas de absorción que puedan ser atribuidas a vibraciones de enlace en agrupaciones atómicas superficiales.

Los resultados no son muy diferentes para los carbones activados preparados a partir de la madera de higuera.

16<sup>a</sup>.- El pH del punto de carga cero de los carbones depende del material de partida (MP: MO, madera de olivo; MH, madera de higuera), el método de activación (MA) y el agente activante (AA). Los valores obtenidos de este parámetro varían entre los intervalos que se indican a continuación:

MP	MA	AA	pH <sub>pcc</sub>
MO	Física	Aire	7,23-7,68
		CO <sub>2</sub>	8,95-9,59 y 9,10-9,62
	Química	H <sub>2</sub> O <sub>(v)</sub>	11,6-11,7
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,0-2,2
		ZnCl <sub>2</sub>	1,92-2,04
MH	Física	Aire	9,41-9,83
		CO <sub>2</sub>	6,7-10,5 y 6,7-10,6
	Química	H <sub>2</sub> O <sub>(v)</sub>	11,3-11,8
		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	2,01-2,19
		ZnCl <sub>2</sub>	4,25-5,69

17<sup>a</sup>.- Utilizando como adsorbentes una serie de muestras seleccionadas preparadas a partir de la madera de olivo y de la madera de higuera activando bien en las atmósfera de aire y dióxido de carbono o con cloruro de cinc en la adsorción del ion Cr(III) en disolución acuosa se ha estudiado la cinética y el equilibrio del proceso. En el estudio de la cinética, los datos experimentales de la concentración en función del tiempo han sido ajustados a los modelos de pseudo-primero orden (ecuación de Lagergren), pseudo-segundo orden (ecuación de Ho y Mackay), difusión intra-partícula (ecuación de Weber y Morris) y Bangham. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que los datos se ajustan mejor al modelo cinético de pseudo-segundo orden que al modelo cinético pseudo-primero orden. Asimismo, en general, la cinética del proceso de adsorción no parece estar condicionada por la difusión intra-partícula. Y la difusión en el interior de los poros tiene una influencia limitada sobre la velocidad de adsorción. El signo de las funciones termodinámicas de activación del proceso de adsorción es negativo para  $\Delta S^*$  y  $\Delta G^*$ , mientras que para  $\Delta H^*$  el signo depende sobre todo del material de partida.

18ª.- Las isothermas de adsorción del ion Cr(III) en disolución acuosa medidas a 25-45 °C han sido ajustadas a los modelos teóricos de Langmuir y Freundlich, lo que ha permitido estimar los valores de  $n_0^s$  y  $K_L$  en el primer caso y de  $K_F$  y  $n$  en el segundo. Cuando ha sido posible realizar el citado ajuste, los valores de  $K_L$  son compatibles con una débil interacción adsorbato/adsorbente. Los resultados obtenidos para los distintos adsorbentes se han interpretado teniendo en cuenta la posible influencia de la temperatura sobre la solvatación del ion metálico en disolución o sobre la solubilidad de la sal empleada en la preparación de su disolución y del carácter ácido-base de la superficie del adsorbente sobre la especies químicas del adsorbato presentes en la disolución. Asimismo, los valores de  $K_F$  abogan por una débil interacción adsorbato/adsorbente.

19ª.- A partir de los valores de  $K_L$  se han calculado las funciones termodinámicas estándar medias del proceso de adsorción,  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  y  $\Delta G^0$ . A la vista de sus valores se ha podido concluir que, en general, el proceso de adsorción del ion Cr(III) en disolución acuosa transcurre en régimen exotérmico, exoentrópico y espontáneo. Por último, los valores de las funciones termodinámicas diferenciales del proceso ( $\Delta H$  y  $\Delta S$ ) sugieren que la afinidad del adsorbente por el disolvente es muy baja en comparación a la que presenta por el adsorbato y que la adsorción del ion Cr(III) tiene lugar con desolvatación.

20ª.- Como conclusión general, los resultados obtenidos en este estudio sobre la preparación del carbón activado y en su caracterización físico-química ha puesto de manifiesto con claridad que partiendo de las maderas de olivo y encina y por los métodos de activación física y química se pueden preparar unos carbones activados con una propiedades diferentes, información que puede ser muy interesante desde el punto de vista de su posible aplicación.

---

---

***ANEXO***

---

---



**Anexo I. Adsorción de cromo (III).****I-1. Datos cinéticos. Madera de olivo****Tabla. I.1.1. Muestra: O-A180**

25°C		35°C		45°C	
Tiempo (h)	Concentración (ppm)	Tiempo (h)	Concentración (ppm)	Tiempo (h)	Concentración (ppm)
0	252	0	252	0	252
1	202	1	240	1	248
2	191	2	230	2	237
4	186	4	215	4	228
8	181	8	210	8	219
12	169	12	200	12	211
24	158	24	177	24	189
48	155	48	166	48	179
72	152	72	162	72	175
120	140	120	155	120	168

**Tabla. I.1.2. Muestra: O-D240**

25°C		35°C		45°C	
Tiempo (h)	Concentración (ppm)	Tiempo (h)	Concentración (ppm)	Tiempo (h)	Concentración (ppm)
0	251	0	251	0	251
1	197	1	202	1	208
2	187	2	183	2	189
4,5	180	4,5	168	4,5	174
8	179	8	159	8	167
12	178	12	158	12	165
24	163	24	154	24	159
47,5	158	47,5	151	47,5	157
72	142	72	146	72	152
120	128	120	137	120	146

**Tabla. I.1.3.** Muestra: O-Z550

25°C		35°C		45°C	
Tiempo (h)	Concentración (ppm)	Tiempo (h)	Concentración (ppm)	Tiempo (h)	Concentración (ppm)
0	252	0	252	0	252
1	242	1	247	1	249
2	236	2	241	2	244
4	232	4	235	4	239
8	224	8	228	8	233
12	219	12	223	12	227
24	203	24	219	24	214
48	190	48	192	48	203
72	181	72	185	72	191
120	179	120	184	120	189

**I.2. Datos isotermos. Madera de olivo****Tabla. I.2.1.** Muestra: O-A180

25°C		35°C		45°C	
Ce/C0	n <sub>s</sub> (mg/g)	Ce/C0	n <sub>s</sub> (mg/g)	Ce/C0	n <sub>s</sub> (mg/g)
0,011	6,652	0,014	6,633	0,021	6,587
0,021	9,881	0,023	9,846	0,023	9,853
0,025	12,297	0,026	12,269	0,032	12,204
0,030	16,277	0,092	15,241	0,124	14,737
0,038	24,236	0,310	17,375	0,368	15,889
0,431	28,575	0,513	24,482	0,639	18,170
0,506	33,026	0,593	27,174	0,680	21,509
0,700	29,874	0,707	29,268	0,785	21,404
0,724	34,806	0,748	31,692	0,781	27,403
0,725	45,477	0,750	41,051	0,825	28,923
0,740	63,713	0,758	58,961	0,856	35,817
0,827	84,768	0,831	81,890	0,886	56,925

**Tabla. I.2.2.** Muestra: O-D240

25°C		35°C		45°C	
Ce/C0	n <sub>s</sub> (mg/g)	Ce/C0	n <sub>s</sub> (mg/g)	Ce/C0	n <sub>s</sub> (mg/g)
0,379	31,299	0,372	31,661	0,435	28,520
0,470	35,582	0,491	34,125	0,520	32,199
0,544	46,061	0,563	43,985	0,656	34,675
0,633	45,807	0,663	42,253	0,679	39,959
0,670	54,741	0,698	49,994	0,720	46,120
0,699	74,742	0,709	73,039	0,727	67,419
0,715	142,266	0,722	137,648	0,728	134,423

Tabla. I.2.3. Muestra: O-Z550

25°C		35°C		45°C	
Ce/C0	n <sub>s</sub> (mg/g)	Ce/C0	n <sub>s</sub> (mg/g)	Ce/C0	n <sub>s</sub> (mg/g)
0,449	3,707	0,488	3,446	0,507	3,316
0,473	5,315	0,565	4,386	0,590	4,132
0,496	6,358	0,616	4,829	0,642	4,512
0,522	8,023	0,653	5,823	0,680	5,369
0,578	10,639	0,698	7,595	0,732	6,749
0,606	19,852	0,725	13,82	0,779	11,147
0,660	22,802	0,765	15,690	0,785	14,434
0,682	31,642	0,781	21,914	0,807	19,331
0,712	36,112	0,790	26,367	0,824	22,008
0,729	44,664	0,802	33,279	0,839	26,910
0,743	64,167	0,809	47,813	0,858	35,403
0,765	117,247	0,829	81,370	0,867	64,327